



TESIS DOCTORAL

**REGENERACIÓN DE CARBONES ACTIVADOS
MEDIANTE TRATAMIENTO TÉRMICO /
GASIFICACIÓN Y OXIDACIÓN HÚMEDA.
APLICACIÓN EN CICLOS DE ADSORCIÓN**

BEATRIZ LEDESMA CANO

**Departamento de Ingeniería Mecánica, Energética y de los
Materiales**

Conformidad de los directores:

Fdo: Awf Al-Kassir Abdulla

Fdo: Juan Félix González González

Fdo: Silvia Román Suero

Badajoz, 2013

No puedo dar por finalizado este trabajo sin agradecer a todas las personas que han intervenido en la realización del mismo. A todos muchas gracias de corazón.

INDICE

1	RESUMEN_____	1
2	INTRODUCCIÓN_____	7
2.1	REGENERACIÓN DE CARBONES ACTIVADOS_____	9
2.1.1	Carbones Activados_____	10
2.1.2	Preparación de Carbones Activados_____	12
2.1.2.1	Activación Física_____	13
2.1.2.1.1	Activación Física con Aire_____	14
2.1.2.1.2	Activación Física con Dióxido de Carbono_____	15
2.1.2.1.3	Activación Física con Vapor de Agua_____	16
2.1.2.2	Activación Química_____	16
2.1.3	Caracterización de Carbones Activados_____	17
2.1.3.1	Caracterización Textural_____	17
2.1.3.1.1	Adsorción de Gases_____	18
2.1.3.1.2	Porosimetría de Mercurio. Volumen de Meso y Macroporos_____	23
2.1.3.1.3	Densidades por Desplazamiento de Helio y Mercurio. Volumen Total de Poros_____	24
2.1.3.1.4	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)_____	24
2.1.3.2	Caracterización Química_____	25
2.1.3.2.1	Espectroscopía de Absorción FT-IR_____	25
2.1.3.2.2	Punto de Carga Cero_____	25
2.1.4	Regeneración Térmica de Carbones Activados_____	26
2.1.5	Regeneración por oxidación húmeda de Carbones Activados_____	28

2.2	PROBLEMÁTICA DE COMPUESTOS FENÓLICOS EN AGUA_____	30
2.2.1	Descripción, toxicidad y degradabilidad de los nitrofenoles____	31
2.2.2	Normativa sobre la eliminación de los nitrofenoles_____	32
2.3	ADSORCIÓN EN FASE ACUOSA MEDIANTE CARBONES ACTIVADOS_	33
2.3.1	Isotermas de adsorción en fase líquida_____	33
2.3.1.1	Modelos matemáticos_____	34
2.3.1.1.1	Modelo de Freundlich_____	34
2.3.1.1.2	Modelo de Langmuir_____	34
2.3.1.1.3	Ecuaciones matemáticas para el ajuste a los modelos de Langmuir y Freundlich_____	36
2.3.2	Estudio de la cinética de adsorción en batch_____	36
2.3.2.1	Modelo de pseudo primer orden_____	37
2.3.2.2	Modelo de pseudo segundo orden_____	37
2.3.2.3	Modelo de difusión intraparticular_____	38
2.3.3	Estudios cinéticos de adsorción en columna_____	38
2.3.3.1	Modelos matemáticos_____	40
2.3.3.1.1	Modelo de Thomas_____	40
2.3.3.1.2	Modelo de Yoon y Nelson_____	41
2.4	BIBLIOGRAFÍA_____	43
3	MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES_____	53
3.1	MATERIALES _____	55
3.1.1	Adsorbato_____	55
3.1.2	Adsorbente _____	56

3.2	CARACTERIZACIÓN DE CARBONES ACTIVADOS	56
3.2.1	Caracterización textural	56
3.2.1.1	Adsorción de nitrógeno a 77 K	57
3.2.1.2	Porosimetría de mercurio	57
3.2.1.3	Densidad por desplazamiento de Helio	58
3.2.1.4	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	58
3.2.2	Caracterización química	58
3.2.2.1	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier	58
3.2.2.2	Punto de Carga Cero	59
3.3	ENSAYOS DE ADSORCIÓN DE PNF SOBRE CARBÓN ACTIVADO	59
3.3.1	Equilibrio de adsorción	59
3.3.2	Cinética de adsorción	60
3.3.2.1	Estudios en Batch	60
3.3.2.2	Estudios dinámicos en lecho de carbón	61
3.4	SATURACIÓN DEL CARBÓN ACTIVADO	62
3.5	REGENERACIÓN DEL CARBÓN ACTIVADO	63
3.5.1	Regeneración Térmica	63
3.5.1.1	Termogravimetría	63
3.5.1.2	Regeneración térmica a escala de laboratorio.	63
3.5.2	Regeneración mediante oxidación húmeda	68
3.5.2.1	Ensayos de oxidación de PNF en fase acuosa	68
3.5.2.2	Ensayos de desorción de PNF adsorbido sobre el carbón activado	68

3.5.2.3	Ensayos de oxidación húmeda de PNF adsorbido sobre el carbón activado (Regeneración húmeda)	69
3.5.3	Ciclos adsorción-regeneración	72
3.6	ESTUDIO ENERGÉTICO	72
3.7	BIBLIOGRAFÍA	73
4	DISCUSIÓN DE RESULTADOS	75
4.1	CARACTERIZACIÓN TEXTURAL Y QUÍMICA DEL CARBÓN ACTIVADO CARBSORB 40	77
4.2	ADSORCIÓN DE PARANITROFENOL	79
4.2.1	Equilibrio de adsorción	79
4.2.2	Cinética de adsorción	90
4.2.2.1	Estudio de la cinética de adsorción en batch	90
4.2.2.2	Estudios de adsorción en columna	103
4.2.2.2.1	Curvas de ruptura: Adsorción de PNF	103
4.2.2.2.2	Curvas de ruptura: ajustes de modelos y determinación de parámetros cinéticos	106
4.3	REGENERACIÓN TÉRMICA	111
4.3.1	Estudio termogravimétrico	111
4.3.1.1	Curvas TG/DTG	111
4.3.1.2	Estudio cinético	115
4.3.2	Regeneración Térmica	119
4.3.2.1	Estudio de regeneración térmica en atmósfera inerte	119
4.3.2.1.1	Experiencias con una etapa	119

4.3.2.1.2	Experiencias con dos etapas _____	125
4.3.2.2	Estudio de regeneración térmica con posterior activación	127
4.3.2.2.1	Activación con vapor de agua _____	132
4.3.3	Regeneración mediante oxidación húmeda_____	134
4.3.4	Regeneración mediante ciclos de adsorción/desorción ____	141
4.3.4.1	Ciclos termogravimétricos de adsorción/desorción ____	142
4.3.4.2	Ciclos de regeneración térmica con posterior activación __	147
4.3.4.3	Ciclos oxidación húmeda de adsorción/desorción _____	148
4.4	BIBLIOGRAFÍA _____	151
5	CONCLUSIONES _____	161

1 RESUMEN

La presente Tesis Doctoral se ha centrado en el estudio de la regeneración de carbón activado, saturado con Paranitrofenol, mediante dos procesos diferentes: tratamiento térmico (con o sin adición de agente activante) y oxidación húmeda. Contextualizada en una de las líneas de investigación del grupo GAIRBER (Grupo de Aprovechamiento Integral de Recursos Biomásicos y Energías Renovables), acerca de la preparación de carbones activados y estudio de aplicaciones en procesos de adsorción, esta Tesis supone un paso más, al permitir la reutilización de los adsorbentes. A continuación se describen, por bloques, los hitos fundamentales investigados en el trabajo.

En primer lugar, se realiza un estudio exhaustivo acerca de la adsorción de la molécula de Paranitrofenol en el carbón activado comercial utilizado (Carsorb 40, CB). El estudio de la influencia del pH permite establecer la participación de diferentes tipos de interacciones (específicas, dispersivas Π - Π , electrostáticas) en el proceso de adsorción, para definir el mecanismo de adsorción como la combinación de varias interacciones, con una participación mayor del tipo Π - Π , que llevarían a la molécula a ser adsorbida preferentemente en carbones de naturaleza superficial básica, como el carbón CB.

El estudio de adsorción se complementó con la investigación de la cinética correspondiente, mediante experimentos en batch y en columna. De ambos estudios se determinaron, mediante el uso de los modelos adecuados, los parámetros indicativos de la velocidad de las etapas de adsorción. Se estudió la influencia de la concentración inicial, temperatura y pH para los ensayos en batch, y la de la altura de lecho, caudal y concentración, en las experiencias en columna. Los resultados mostraron en general la adsorción favorable del adsorbato en el carbón objeto de estudio.

Una vez conocido el proceso de adsorción del p-nitrofenol, se procedió a la saturación del carbón, para su posterior estudio de regeneración.

Las experiencias de regeneración térmica fueron realizadas en tres etapas: termogravimetría, experiencias en un reactor con y sin activación, y experiencias con dos reactores en serie, craqueando los gases generados. En el estudio termogravimétrico, se analizaron los diferentes eventos encontrados a lo largo de la temperatura, y se estudió el proceso en cuanto a la cinética y a la energía implicada en cada etapa.

Para los carbones regenerados en una etapa, la modificación de las condiciones de calentamiento en atmósfera inerte, permitió definir como óptima la temperatura de 700

°C. A dicha temperatura, la porosidad de los carbones pudo recuperarse hasta en un 55%. La activación adicional mostró ser, a excepción de las experiencias con aire, un tratamiento exitoso para la recuperación de la porosidad, hasta en un 95% con vapor de agua, sin modificar significativamente la distribución de tamaños de poro de los carbones. Por otra parte, el craqueo de los gases generados durante el tratamiento térmico logró enriquecer el gas obtenido en CO y CO₂, y en el caso del uso de vapor de agua, en H₂ y CH₄, dotando de un mayor interés al proceso.

Las experiencias de oxidación húmeda permitieron dilucidar la influencia de la temperatura y presión de oxígeno en la recuperación de porosidad de los carbones regenerados y en la oxidación de las especies desorbidas en la fase acuosa.

De entre todas las experiencias, la regeneración térmica con vapor de agua en condiciones de temperatura de 850 °C y 60 minutos, y la regeneración mediante oxidación húmeda a 200 °C y presión de oxígeno de 12 bar. Para ambas experiencias, se realizaron Ciclos de adsorción/desorción.

Los resultados obtenidos en los Ciclos, que se prolongaron hasta un número de 7, mostraron un buen comportamiento, especialmente en el caso de vapor de agua, cuya prolongación mejoró gradualmente las características texturales de los carbones regenerados, llegando a superar el volumen de poros del carbón original.

ABSTRACT

This Doctoral Thesis is focused on the study of the regeneration of activated carbons once they have been exhausted with Paranitrophenol, by means of different treatments: thermal treatment (with and without the addition of an activant agent) and wet oxygen oxidation. Within the context of one of the research lines of GAIRBER group (Group for the research on the use of Biomass Resources and Renewable Energy), about the preparation of activated carbons and the study of their use in adsorption processes. This work entails a further step, allowing the reuse of the adsorbents. The main points of this Thesis are described below.

In the first place, an exhaustive study about the adsorption of Paranitrophenol in the commercial activated carbon that has been used (Carsorb 40, CB). The study of the influence of pH allows the identification of different interaction types (specific,

dispersive and electrostatic ones) in the adsorption process. The adsorption mechanism was defined as a combination of several interactions, with a major participation of Π - Π ones, which would make the molecule to be preferentially adsorbed in basic activated carbons, such as CB.

The equilibrium adsorption study was complemented with the investigation of the corresponding kinetics, in batch and column continuous experiments. From both studies, characteristic parameters were determined for each adsorption step. The influence of initial concentration, temperature, and pH was studied for batch experiments. In the case of column continuous runs, the bed length, solvent flow and initial concentration were evaluated. The results obtained showed in general the favourable adsorption of the molecule onto the activated carbon.

Once the adsorption process of Paranitrophenol had been established, the adsorbent was saturated for its subsequent regeneration study.

Thermal regeneration experiments were made in three different stages: thermogravimetry, one reactor runs with and without activation, and experiences with two reactors connected in series, cracking the evolved gases. During the thermogravimetry analysis, the different thermal during temperature rise events were identified, and the whole process was studied regarding the kinetics and energy involved in each step.

The results obtained from the experiments of thermal regeneration in one reactor showed that the temperature of 700 °C can be defined as optimal. Under these conditions, the porosity regain was near 55%. Moreover, the subsequent activation of the carbons was very successful, with the exception of air activation processes. A regeneration efficiency of 95% was obtained for water steam activation processes, without significantly modifying the pore size distribution. On the other hand, the cracking of gases was very effective, increasing in all cases the amounts of CO and CO₂ for all processes in comparison with inert atmosphere treatment. Especially, the amounts of H₂ and CH₄, were significantly increased for water steam activation, giving an added energetic value to these processes.

The study on wet oxygen regeneration showed the influence of temperature and oxygen partial pressure in the porosity recovery of the regenerated activated carbons as well as the oxidation of the desorbed species.

Among all the experiences, thermal regeneration with water under temperature conditions of 850 °C and 60 minutes, and wet air oxidation at 200 °C and an oxygen pressure of 12 bar. For both experiences, the adsorption/desorption behaviour was investigated, in cycles.

The results obtained for the adsorption/desorption cycles, which were extended up to a number of 7, showed a good behaviour, especially in the case of water steam activation. In this case the porosity characteristics of the activated carbons were gradually improved, even reaching greater pore volumes than the pristine carbon.

2 INTRODUCCIÓN

2.1 REGENERACIÓN DE CARBONES ACTIVADOS

Debido a su versatilidad y posibilidad de ser diseñados para satisfacer necesidades específicas, el consumo mundial de carbón activado está experimentando un crecimiento muy importante, cercano al 10% por año mundial; estudios recientes pronostican un consumo de carbón activado de $1,36 \cdot 10^6$ t año⁻¹¹.

En la mayoría de los casos, el carbón activado agotado es incinerado, lo que conlleva algunas desventajas, como la imposibilidad de rehusar el carbón activado y la generación de compuestos de gran toxicidad. De este modo, la regeneración de carbón activado es muy interesante al permitir una significativa reducción en los costes asociados a su producción, y además asegurar el uso de un residuo, que de otro modo sería desechado. En este sentido, la eficiencia y el coste de la regeneración tiene un papel fundamental en la factibilidad del proceso de adsorción^{2,3,4}.

Básicamente, la regeneración persigue eliminar de la estructura porosa del carbón agotado los compuestos adsorbidos, para recuperar de nuevo las propiedades adsorbentes del primero. En general, lo que se hace es someter al carbón a aquellas condiciones en las que se altera el equilibrio de adsorción a favor de la desorción. Resulta obvio que el tratamiento ideal será aquél que conlleve la desorción del contaminante retenido en la red porosa del carbón, sin producir modificación alguna de su porosidad, ni de sus características químicas superficiales, algo que no es del todo posible, dada la existencia de interacciones irreversibles adsorbente-adsorbato, destrucción de poros e interacciones químicas entre los subproductos de regeneración y el adsorbente, además de otros efectos como la erosión y el desgaste, que pueden influir en las propiedades adsorbentes del carbón. Con todo, serán deseables las condiciones que lleven a una mayor eficiencia de retención, entendidas éstas como la relación entre la capacidad adsorbente del carbón regenerado y la del carbón virgen.

Sin embargo, en la práctica no es la eficiencia de regeneración el único parámetro que rige la menor o mayor idoneidad de un proceso; factores como el coste económico, la generación de productos tóxicos, la sencillez en el uso, la posibilidad de ser utilizado en ciclos, y el gasto energético, son parámetros decisivos a la hora de evaluar un método de regeneración.

Generalmente, la simple desorción no es suficiente para restablecer totalmente la capacidad de adsorción de los carbones⁵. En algunos casos, la recuperación de porosidad

accesible es realizada mediante la activación adicional del carbón con agentes oxidantes (aire, dióxido de carbono, y especialmente vapor de agua), que devuelven al carbón sus propiedades adsorbentes originales hasta valores próximos al 100%⁶.

En el caso del carbón activado en polvo, su bajo costo inicial hace que no siempre se regenere, de forma que generalmente se use como carbón fresco. Sin embargo, en el caso del carbón activado granular, más interesante para la mayoría de las aplicaciones, la regeneración viene impuesta por el alto coste inicial. Se ha estimado que el coste de la regeneración del carbón, está alrededor del 75% del costo de operación y mantenimiento⁷. Por lo tanto, hay un considerable interés por desarrollar procesos de regeneración económicos.

Se han propuesto diversos métodos de regeneración de carbones activados, tales como regeneración térmica, oxidación húmeda, microondas, empleo de disolventes, regeneración electroquímica, etc.²

De entre estos métodos, la regeneración térmica y la húmeda son más interesantes, por tener importantes ventajas en comparación con los demás: su sencillez, y la posibilidad de permitir in situ el tratamiento del efluente generado, para bien destruirlo, o para llevarlo a formas menos contaminantes para el medio ambiente.

2.1.1 Carbones Activados

La IUPAC⁸ define el carbón activado como un material carbonoso poroso obtenido mediante carbonización y partícipe de una reacción con gases, durante o después de la carbonización, o con la adición previa de productos químicos a la materia prima, con el objetivo de aumentar sus propiedades adsorbentes.

Los principales requisitos que ha de cumplir un carbón activado para ser de interés en relación con su aplicación en un proceso particular de adsorción son los siguientes:

- Que posea una elevada capacidad de adsorción o alta selectividad hacia la especie iónica o molecular objeto de estudio (factores determinados por las características texturales y la naturaleza química del sólido).
- Que presente características cinéticas adecuadas para un proceso concreto de adsorción, siendo esencial en este aspecto el tamaño de partícula del sólido, la difusión inter e intraparticular del adsorbato y la estructura del lecho de adsorbente empleado.

- Desde el punto de vista industrial, en aplicaciones en sistemas de filtración de efluentes líquidos o gaseosos, es interesante que un adsorbente presente una elevada retención en el tiempo (es decir, las especies adsorbidas, bajo las condiciones experimentales empleadas, permanezcan un largo periodo de tiempo sin ser desorbidas), de modo que la frecuencia de cambio de los filtros sea minimizada.

- Que guarde una buena relación coste/efectividad. Además debe ser de fácil preparación y suministro abundante.

- Que sea posible su uso en ciclos de adsorción-desorción.

Los carbones activados poseen una estructura microcristalina muy desordenada. En ésta, los microcristales grafiticos se encuentran posicionados al azar respecto al eje perpendicular y con un desplazamiento angular de las láminas, dando lugar a una estructura amorfa⁹. El gran número de imperfecciones y espacios existentes entre los microcristales grafiticos da lugar a la existencia de porosidad en los carbones activados.

Las propiedades texturales de los adsorbentes vienen determinadas fundamentalmente por su porosidad, distribución de porosidad, área superficial y tamaño de partícula.

En cuanto a la porosidad, se establece la existencia de distintos tipos de poros, como los de botella, rendija, capilar, tintero, forma de V, hendiduras entre dos planos y formas irregulares¹⁰, etc. En lo que se refiere al tamaño, los carbones activados presentan un amplio espectro de porosidad, desde dimensiones próximas a los micrómetros hasta otros inaccesibles incluso al átomo de helio. La IUPAC⁸ clasifica los poros según el valor de su diámetro promedio, de acuerdo con los siguientes criterios:

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

A su vez, dentro de los microporos, puede distinguirse entre ultramicroporos o microporos primarios (diámetro de poro inferior a 0,7 nm) y supermicroporos o poros secundarios (con un diámetro de poro entre 0,7-2 nm). De forma general, puede decirse que los macroporos se abren directamente a la superficie exterior, los mesoporos se ramifican a partir de éstos y los microporos tienen su origen en los mesoporos pero no llegan a desembocar a la superficie exterior. Por tanto, en la gran mayoría de los casos el

acceso a los microporos únicamente es posible a través de los meso y macroporos; de ahí que los macroporos sean denominados poros de admisión, los mesoporos poros de difusión y acceso o poros de transporte, y los microporos poros de adsorción. Por tanto, el hecho de que un adsorbente presente una superficie accesible a un determinado adsorbato no depende únicamente del volumen de poros del carbón, sino también, de la adecuada distribución de tamaños de poro y tamaño medio, y de la forma y tamaño del adsorbato.

Los carbones activados están constituidos aproximadamente por un 90% de carbono, siendo el resto otros heteroátomos que se encuentran formando parte de su estructura, o bien enlazados a átomos de carbono para formar diferentes grupos funcionales.

Los grupos funcionales suelen encontrarse en los bordes de los planos basales, ya que en estos lugares existe un alto grado de desorden estructural que provoca cambios en la distribución electrónica. Ello da lugar a la existencia de valencias residuales insaturadas que facilitan la combinación química con el oxígeno o con otros heteroátomos. La mayoría de los grupos funcionales superficiales presentes en los carbones activados son grupos oxigenados¹¹. Los grupos oxigenados dan lugar a los denominados centros primarios de adsorción de moléculas de agua que a su vez adsorberán nuevas moléculas por formación de puentes de hidrógeno. Por ello, aunque los carbones activados presentan en principio un carácter hidrófobo, la incorporación de grupos funcionales mediante activación puede producir en ellos un cambio que los haga hidrófilos¹². En ciertas aplicaciones en fase acuosa esto podría resultar beneficioso. Sin embargo, en el caso de que el carbón activado vaya a ser usado para adsorber compuestos en fase gas, el hecho de que los poros estén ocupados o bloqueados por moléculas de agua llega a disminuir sustancialmente la capacidad de adsorción del carbón. De hecho, el efecto combinado de oxidación/adsorción de humedad de los carbones activados se conoce como efecto de envejecimiento (aging effect) y es algo a evitar en la medida de lo posible, especialmente para las aplicaciones en fase gas.

2.1.2 Preparación de Carbones Activados

En general, cualquier material orgánico, con una estructura polimérica tridimensional, y con proporciones elevadas de carbono (excepto en el caso de los carbones de origen mineral¹³) es susceptible de ser transformado en carbón activado. La idoneidad de un material para ser empleado como precursor para la obtención de

carbones activados depende de factores como la posibilidad de obtener un carbón activado de alta calidad, abundancia y coste, facilidad de activación y poca degradabilidad después del almacenamiento.

Generalmente, la obtención de carbones activados se realiza empleando como materiales precursores:

- Biomasa lignocelulósica como madera¹⁴, restos de frutos como cáscara de almendra¹⁵, nuez¹⁶, coco¹⁷, pistacho¹⁸, hueso de aceituna¹⁹, hueso de melocotón²⁰, etc. Estos materiales suponen más del 45% de los precursores empleados para la obtención de carbones activados⁹.
- Materia de origen mineral, turba, lignito, hulla, antracita²¹, etc.
- Materia de origen sintético, como diferentes polímeros²², fibras naturales o sintéticas²³, etc.

Las propiedades de un carbón activado vienen influenciadas por las características del precursor correspondiente. La cáscara de coco, por ejemplo, permite obtener carbones esencialmente microporosos caracterizados por su densidad y dureza, mientras que a partir de precursores con una estructura celular robusta y de porosidad superior al 35% (madera) se obtienen carbones activados con un elevado carácter meso y macroporoso, y con una densidad menor²⁴.

2.1.2.1 Activación Física

Como es sabido, el proceso de activación física comprende dos etapas, una etapa de carbonización o pirólisis, y otra de activación, que desarrollará la porosidad incipiente del residuo carbonoso obtenido en la etapa anterior.

En el proceso de pirólisis se produce la degradación térmica del material en atmósfera inerte, proporcionada generalmente por nitrógeno, helio o argón. Las temperaturas empleadas suelen ser del orden de 500-900 °C.

Como resultado del proceso pirolítico, se obtienen tres fases, sólida, líquida y gaseosa, cuya distribución es función de las condiciones de operación, principalmente de la temperatura y velocidad de calentamiento^{25,26,27,28}.

El proceso de activación posterior consiste en un proceso de gasificación, en el que el agente gasificante (aire, vapor de agua, dióxido de carbono, etc.) produce la eliminación

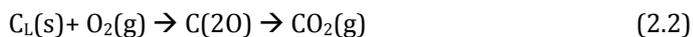
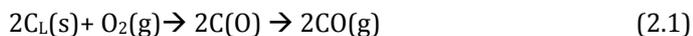
selectiva de átomos de carbono de la red cristalina amorfa del carbonizado, dando lugar a un aumento del volumen de poros y área superficial. Además, es preciso tener en cuenta que los procesos de activación pueden modificar la química superficial del carbón, mediante introducción, modificación, o eliminación de grupos superficiales.

El desarrollo de porosidad y distribución de tamaño de poros serán función del precursor empleado, de la presencia de impurezas inorgánicas en el carbón, del agente activante, caudal, temperatura, presión, tiempo de activación y tamaño de partícula.

A continuación, se describen los equilibrios y las características de los procesos de activación implicados en el empleo de cada agente activante.

2.1.2.1.1 Activación Física con Aire

La reacción de gasificación con aire es una reacción exotérmica en la que se encuentran involucrados los siguientes equilibrios:



donde C_L representa un átomo de carbono libre disponible para reaccionar con el oxígeno, y $C(O)$ un estado intermedio (oxígeno quimisorbido) que puede permanecer como complejo oxigenado en la superficie del carbón o desorberse y ser liberado como CO o CO_2 ²⁹. Debido a la presencia de estos gases a temperaturas superiores a 600 °C, coexisten reacciones secundarias como el equilibrio de Boudouard (ec. 2.3); y la reacción de oxidación del CO (ec. 2.4), en cierta proporción:



Los complejos oxigenados superficiales poseen un amplio rango de estabilidades químicas, y durante el proceso de oxidación pueden actuar como intermediarios de reacción o como inhibidores del proceso de gasificación⁹.

Por otro lado, la disociación de la molécula de oxígeno permite el enlace con el carbono de la superficie del carbón porque lleva al sistema a un estado de menor energía. En este sentido, la reactividad está asociada con la habilidad de los átomos de carbono para provocar la disociación de la molécula de oxígeno. Debido a la quimisorción de estos

átomos, los enlaces carbono-carbono superficiales cercanos a éstos son debilitados significativamente y el carbono es liberado de la estructura grafitica.

Según Chen y Yang³⁰, el oxígeno quimisorbido es en realidad el intermediario necesario para la existencia de la reacción de gasificación, siendo la rotura de enlaces carbono-carbono la etapa limitante del proceso. Una porción de los complejos oxigenados que pueden formarse permanece estable a las condiciones de reacción sin actuar como intermediario. Otra parte posee una naturaleza transitoria, y pueden ser móviles o localizados, o ambas cosas a la vez, y dar lugar a la formación de CO y CO₂.

El modo en que la formación de complejos oxigenados aumenta la reactividad de un carbón ha sido estudiado por Zhu y col.³¹, que concluyeron que tanto la energía de activación, como el número de centros activos resultantes de estos procesos, depende significativamente del modo y la extensión con la que transcurra la quimisorción del gas. Según sus estudios, debido a su elevado potencial de adsorción, la quimisorción disociativa del oxígeno se encuentra termodinámicamente favorecida en cualquier superficie del carbón libre o bordes defectuosos. Como consecuencia, se puede formar un elevado número de complejos oxigenados en forma de o-quinona o semi-quinona, dando lugar a un incremento en el número de centros activos. Además, la formación de determinados complejos cuyos enlaces C-C sean débiles puede también favorecer el proceso de gasificación.

2.1.2.1.2 Activación Física con Dióxido de Carbono

La activación del carbón con dióxido de carbono transcurre de acuerdo con la reacción:



El carácter endotérmico del equilibrio anterior resulta beneficioso desde el punto de vista, que facilita un control preciso de las condiciones experimentales. En contra, hace necesario el uso de calentamiento directo para mantener la temperatura de reacción. La permanencia de los complejos superficiales oxigenados C(O) en la superficie interna del carbón inhibe parcialmente el proceso de activación³², ya que bloquea los centros activos, limitando el acceso del CO₂ a éstos.

En comparación con el aire, el CO₂ está caracterizado por una mayor dificultad para participar en el proceso de activación. Su quimisorción disociativa únicamente puede

ocurrir en dos sitios de borde consecutivos³¹. La suma de ambos factores da lugar a que el acceso a los centros activos sea menor y además la reacción CO₂-carbón requiera energías de activación más elevadas. A todo lo anterior habría que añadir el factor limitante, que supone el hecho de que la molécula de CO₂ es más voluminosa que la de O₂ y, por tanto, llega con más dificultad al interior de los poros para alcanzar los centros activos.

2.1.2.1.3 Activación Física con Vapor de Agua

En la gasificación con vapor de agua, la eliminación de los átomos de carbono de la red porosa del carbón tiene lugar mediante la reacción:



Los productos gaseosos, CO e H₂, son quimisorbidos en la superficie del carbón, como describen los equilibrios (2.5) y (2.7):



Puede tener lugar, por tanto, la inhibición parcial de la reacción de gasificación con vapor de agua debido a la formación de complejos superficiales oxigenados e hidrogenados. Debido a que estos últimos son más estables⁹, la inhibición debida a la presencia de H₂ es mayor³³. Sin embargo, este efecto inhibitor puede resultar beneficioso, ya que previene que la cinética de la reacción sea más rápida, con el subsiguiente control del proceso de gasificación y desarrollo de porosidad. Por otra parte, el mayor efecto inhibitor en la gasificación con vapor, da lugar a que esta activación sea menos uniforme. A los factores anteriores hay que añadir el hecho de que algunas impurezas inorgánicas, como potasio y calcio, pueden actuar como catalizadores efectivos en las reacciones que transcurren durante la gasificación con vapor de agua, dando lugar a una mayor reactividad³⁴.

2.1.2.2 Activación Química

En la activación química, el precursor se hace reaccionar previamente con un agente químico, de modo que se evite la formación de alquitranes que al solidificar bloquean los poros o intersticios del material durante la pirólisis.

Entre los numerosos compuestos que podrían ser usados como agentes activantes destacan el cloruro de zinc (ZnCl_2), ácido fosfórico (H_3PO_4) e hidróxido de potasio (KOH), entre otros.

Las variables que afectan al desarrollo de porosidad en el carbón mediante activación química son el tipo de agente químico, los métodos de impregnación y lavado, la temperatura de carbonización y la proporción de impregnación (agente químico/precursor).

Entre las ventajas que presenta el método de activación química respecto al de la física, cabe destacar, un mayor rendimiento del proceso, operación a menores temperaturas y empleo de nitrógeno no totalmente puro. Los inconvenientes están relacionados con la recuperación del agente químico, los elevados costes de los sistemas de lavado y recuperación, etc.

2.1.3 Caracterización de Carbones Activados

En esta sección se describen las técnicas y métodos que permitieron llevar a cabo la caracterización textural y superficial de los sólidos adsorbentes.

2.1.3.1 Caracterización Textural

Los carbones activados presentan, en general, una textura muy variada, la cual, viene determinada por su área superficial, porosidad, distribución de porosidad y tamaño de partícula.

El área superficial específica, o simplemente superficie específica de un sólido, es el área correspondiente a la unidad de masa de éste. El estudio de la superficie engloba, tanto la superficie interna, que comprende el área presente en paredes de los poros, hendiduras, cavidades y grietas siempre que éstas sean más profundas que anchas, como la externa, que se encuentra localizada en las partes superficiales salientes y en las depresiones, cuando éstas son más anchas que profundas³⁵.

La porosidad queda definida por la forma, tamaño de los poros y su distribución.

En los procesos de adsorción, ya sea en fase gaseosa o líquida, el valor de la superficie específica suele considerarse como una medida de la capacidad de adsorción del sólido adsorbente. De esta manera, en principio, cuanto mayor sea la superficie específica de un carbón activado, mayor sería su capacidad de adsorción. No obstante, la distribución del

tamaño de poros, condiciona de manera importante el acceso de las moléculas de adsorbato hacia los centros de adsorción. El concepto superficie específica en sí, no tiene otro significado que el de la cuantificación del área de adsorbente que es accesible a un adsorbato concreto, en unas condiciones experimentales determinadas.

Entre las diversas técnicas empleadas para la caracterización textural y superficial de sólidos adsorbentes destaca la adsorción de gases (N_2 , CO_2 , H_2O_v , etc.), estereopnometría de He, intrusión de Hg, calorimetría de inmersión, dispersión de rayos X, microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM), microscopía óptica, métodos de flujo, etc. A continuación se describen los métodos de caracterización textural que han sido empleados en este estudio.

2.1.3.1.1 Adsorción de Gases

La adsorción física de gases supone uno de los métodos más inmediatos para determinar gran información acerca de las características texturales de los adsorbentes. El uso complementario de diferentes adsorbatos proporciona una caracterización más completa, ya que la adsorción de nitrógeno puede ofrecer información acerca de la micro y mesoporosidad, la adsorción de dióxido de carbono información sobre la microporosidad más estrecha no accesible al nitrógeno, debido a restricciones cinéticas a baja temperatura, y la adsorción de vapor de agua, que aparte de la porosidad, permite también obtener información acerca de la polaridad de la superficie.

A. Adsorción de Nitrógeno a 77 K

El nitrógeno es el adsorbato más empleado para la caracterización de sólidos adsorbentes. Esto es así, debido a la posibilidad de cubrir el amplio rango de presiones relativas, debido a la elevada presión de saturación de este gas, permitiendo así, obtener información concerniente a las regiones de micro y mesoporos.

Durante la adsorción del nitrógeno se produce el llenado de los poros del sólido por el adsorbato, proceso que comienza en los microporos. En esta primera fase se suceden a su vez dos etapas: en la primera, denominada llenado primario de los microporos, las moléculas de adsorbato penetran en los poros con dimensiones moleculares a presiones relativas muy bajas. En la segunda etapa, ocurre el llenado de los microporos más anchos, existiendo la interacción entre las moléculas adsorbidas. A partir de entonces, comienza el llenado de los mesoporos, siendo posible el llenado por adsorción física y

por condensación capilar. En general, se asume que el llenado de los mesoporos ocurre a presiones relativas cercanas a 0,95.

Por otra parte, la forma de la isoterma de adsorción de nitrógeno puede proporcionar una información muy importante y merece un análisis más allá del simple cálculo de los parámetros característicos que informan de la extensión de la adsorción. Brunauer y col.³⁶ realizaron una clasificación de las isothermas de adsorción de gases basada en datos empíricos obtenidos con sólidos porosos o no porosos. La clasificación propuesta, clasificación B.D.D.T., contempla seis tipos de isothermas de adsorción (Figura 2.1).

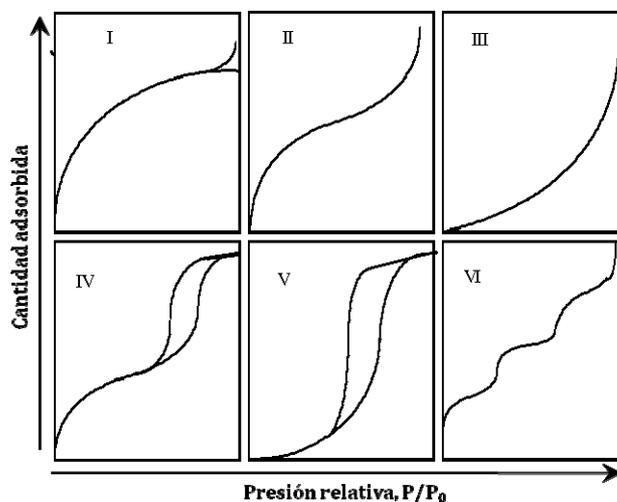


Figura 2.1. Clasificación de isothermas según BDDT.

Las isothermas denominadas como de tipo I o de tipo Langmuir son características de sólidos esencialmente microporosos, donde el volumen de nitrógeno adsorbido tiene lugar, fundamentalmente, a bajos valores de presiones relativas cercanos a 0,05; mientras que a presiones relativas mayores, la cantidad adsorbida se mantiene constante o aumenta ligeramente.

Las isothermas de tipo II muestran una inflexión en torno a presiones relativas de adsorción de 0,1 y 0,9. Estas isothermas son características de materiales en los que existe adsorción multicapa.

Las isothermas de tipo III de la clasificación B.D.D.T. son convexas, ascendentes y características de sistemas con elevado potencial de adsorción.

Las isotermas de tipo IV se asemejan al tipo II, pero en ellas, la adsorción tiene lugar adicionalmente en los mesoporos presentes.

Las isotermas de tipo V son características de la adsorción en sistemas con bajos potenciales de energía en superficies homogéneas muy mesoporosas, y las isotermas de tipo VI corresponden a materiales extremadamente homogéneos.

A continuación, se realiza una breve exposición de los distintos modelos y métodos propuestos en la bibliografía para la determinación, a partir de los datos de adsorción de nitrógeno, de parámetros texturales característicos, como la superficie específica (interna y externa) y el volumen de micro y mesoporos de los sólidos adsorbentes.

Modelo B.E.T. Superficie Específica

El método propuesto por Brunauer, Emmett y Teller (B.E.T.)³⁶ puede considerarse como una extensión de la teoría de Langmuir a la adsorción en multicapa. Estos autores consideran la adsorción en multicapa, admitiendo que existe en todo momento un equilibrio dinámico en cada capa adsorbida y asemejan la fisisorción de N₂ en los sólidos porosos, a la que tiene lugar en la superficie de un sólido no poroso. Además, consideran que la superficie de adsorción es energéticamente uniforme, de modo que todos los centros activos son equivalentes. Por último, señalan que los calores de adsorción son iguales en todas las capas por encima de la primera y coinciden con el calor latente de condensación.

Generalmente, el modelo es aplicable en el rango de presiones relativas entre 0,05 y 0,30³⁷, límite inferior debido a la existencia de heterogeneidades superficiales, y superior por la existencia de fenómenos de condensación capilar.

La ecuación B.E.T. suele expresarse de la forma:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P/P_0}{V_m C} \quad [2.8]$$

donde V es el volumen de gas adsorbido a la presión relativa P/P₀, P₀ es la presión de saturación del adsorbato, V_m es el volumen correspondiente a la monocapa y C un parámetro relacionado con la energía puesta en juego en el proceso. Una vez conocido el volumen de la monocapa (V_m), el cálculo de la superficie específica (m²g⁻¹) se realiza según la siguiente ecuación:

$$S_{BET} = \frac{V_m N_A A_m}{22414} \quad [2.9]$$

donde N_A es el número de Avogadro y A_m es el área que ocupa la molécula adsorbida (N_2) a la temperatura de trabajo (77 K) en la superficie del sólido ($0,162 \text{ nm}^2$).

Modelo de Dubinin-Radushkevich. Volumen de Microporos.

El modelo de Dubinin-Radushkevich³⁸ (D.R.) se basa en la teoría de potencial de Polanyi. De acuerdo con Dubinin, el llenado de los microporos ocurre con el adsorbato en estado líquido en un proceso de adsorción física, en lugar de la formación de capas sucesivas de adsorbato sobre la superficie de las paredes, tal como se supone en la teoría de B.E.T. La ecuación D.R. suele escribirse:

$$\log V = \log V_0 - D \log^2 \left(\frac{P_0}{P} \right) \quad [2.10]$$

donde V es el volumen adsorbido a la presión P/P_0 , V_0 es el volumen total de microporos y D es una constante.

El rango de aplicabilidad de la ecuación de D.R. oscila entre valores de presiones relativas comprendidas entre 10^{-5} y $0,4$ para carbones activados, límite inferior debido a efectos producidos en los ultramicroporos y superior a que a partir de esas presiones comienza el llenado de los mesoporos, ambos aspectos no contemplados en los planteamientos de la teoría. De hecho, las desviaciones encontradas en la aplicación de la ecuación D.R. pueden ser debidas a diversos factores como:³⁹

- la distribución de potenciales de adsorción no es ajustable a una función gaussiana.
- la existencia de un cambio de fase del adsorbato durante el proceso de adsorción.
- que existan varios rangos de distribución de microporosidad en el sólido. Los carbones activados con una distribución estrecha de microporosidad, conllevan representaciones D.R. prácticamente lineales en todo el intervalo de presiones relativas. Sin embargo, el ensanchamiento de los microporos, conlleva un menor rango de cumplimiento de la ecuación D.R., apareciendo un segundo tramo a mayores presiones relativas, siendo la representación tanto más curvada a medida que aumenta el tamaño medio de poros⁴⁰.

Método de Gregg y Sing. Volumen de Mesoporos

De acuerdo con Gregg y Sing, y siendo el fundamento del método el cumplimiento de la regla de Gurvistch³⁵, puede considerarse que el volumen de microporos es aproximadamente igual al volumen adsorbido, expresado como líquido a presiones relativas de 0,1. Asimismo, se considera que a valores de presiones relativas próximas a la unidad (en torno a 0,95), se produce el llenado tanto de los microporos como de los mesoporos. De este modo, puede estimarse el volumen de mesoporos como la diferencia entre los dos parámetros anteriores.

Método α_s de Sing. Superficie Externa

Debido a la complejidad del fenómeno de fisisorción es útil emplear procedimientos empíricos para el análisis de las isotermas. Entre ellos, son recomendables modelos que emplean isotermas de adsorción estándar, de un material de referencia no poroso. Estos métodos permiten evaluar tanto la superficie no microporosa del carbón como el volumen de microporos. Entre estos métodos se contempla el método α_s de Sing^{41, 42}.

Sing y col.^{41,42} consideran que los datos de adsorción deben normalizarse a un valor dado de presión relativa y así definen el parámetro α_s como el cociente entre la cantidad adsorbida por el material de referencia a cada presión relativa y la cantidad adsorbida a 0,4, presión relativa en que la adsorción de nitrógeno ya ha finalizado en los microporos y no existen fenómenos de condensación capilar.

El método α_s de Sing consiste, en primer lugar, en construir la isoterma de referencia en una forma reducida, representando el parámetro α_s frente a los valores correspondientes de presiones relativas. A continuación, se construye la curva α_s del material a analizar, representando los valores de volumen adsorbido de nitrógeno del material de análisis (V_{muestra}) frente al parámetro α_s del material de referencia correspondiente a esa misma presión relativa. Esta representación será lineal en un tramo más o menos amplio de valores de α_s para el rango de valores de α_s superiores; siendo la correspondiente ordenada en el origen igual al volumen de los microporos. El área externa de la muestra a analizar (S_{EXT}) puede ser determinada a partir del área superficial del sólido de referencia (S_{ref}), mediante la ecuación:

$$S_{\text{EXT}} = X_{\alpha} \left(\frac{S_{\text{ref}}}{V_{(\text{ref})}^{P/P_0-0,4}} \right) \quad [2.11]$$

donde X_α es el valor de la pendiente de la parte lineal de la representación correspondiente, y $V_{(\text{ref})P/P_0=0,4}$ es el volumen adsorbido por el sólido de referencia a la presión relativa de 0,4.

El material de referencia no poroso empleado debe poseer una química superficial semejante a la del material objeto de análisis. En tal sentido, existen varios carbones patrones propuestos en la bibliografía, entre los que destacan el propuesto por Rodríguez-Reinoso y col.⁴³ a partir de hueso de aceituna, y Carrot y col.⁴⁴ a partir de un carbón no grafitizado.

2.1.3.1.2 Porosimetría de Mercurio. Volumen de Meso y Macroporos

Esta técnica se fundamenta en el hecho de que cuando un sólido se sumerge en mercurio, la penetración de este fluido en los poros del sólido no se produce salvo que se aplique presión externa, siendo la intrusión mayor, cuanto más alta sea la presión aplicada. Basándose en un modelo de porosidad que asume poros cilíndricos y no intersectantes, Washburn⁴⁵ propuso la siguiente ecuación, que relaciona las presiones aplicadas al introducir el mercurio ($\Delta\rho$) con el radio de poro (r):

$$r = 2\gamma \cos \frac{\theta}{\Delta\rho} \quad [2.12]$$

donde γ es la tensión superficial del mercurio ($0,480 \text{ N m}^{-1}$ a $20 \text{ }^\circ\text{C}$) y θ es el ángulo de contacto de este líquido con la superficie del sólido. Este valor suele tomarse igual a 140° .

A partir de los datos de intrusión de mercurio, es posible determinar el volumen de macroporos como el volumen de intrusión correspondiente al diámetro de poro de 50 nm , y el volumen de mesoporos como la diferencia entre el volumen de intrusión al diámetro de 2 nm y el anterior (en ocasiones la sensibilidad del porosímetro no permite llegar a tamaños de poro de 2 nm , tomándose en este caso, la medida más baja que proporcione el equipo).

Dado que los meso y macroporos no son generalmente uniformes en su forma (ni cilíndricos en su totalidad), los resultados determinados a partir de la porosimetría de mercurio han de ser tomados con ciertas reservas. Al aplicar la ecuación de Washburn a la curva de intrusión de mercurio, se asume que el ángulo de contacto permanece invariable y que la estructura porosa no experimenta ningún cambio irreversible ni se comprime al ser sometida a elevadas presiones, lo cual puede ocurrir, según las propiedades físicas del material⁴⁶. Aun así, esta técnica es sumamente útil y comparada

de forma complementaria con otras técnicas, suele llevar a resultados razonablemente similares.

2.1.3.1.3 Densidades por Desplazamiento de Helio y Mercurio. Volumen Total de Poros

La densidad de un material puede ser empleada para obtener información acerca de su porosidad. Una forma de determinar el volumen total de poros de un adsorbente dado es mediante el conocimiento de su densidad medida por desplazamiento de helio (ρ_{He}) y mercurio (ρ_{Hg}). El helio, debido a su pequeño tamaño, puede acceder hasta los poros más pequeños (hasta tamaños de 0,51 nm a temperatura ambiente)⁴⁷. La densidad de helio (que es considerada como la más próxima a la verdadera) se define como el peso de una unidad de volumen de sólido excluyendo de éste el volumen de poros. El mercurio no penetra en el sistema poroso a presión atmosférica, definiéndose la densidad de mercurio (densidad de partícula o densidad aparente) como el peso de una unidad de volumen de sólido excluyendo del mismo el volumen vacío interparticular. Conociendo los valores de ρ_{He} y ρ_{Hg} se puede calcular el volumen total de poros (V_t) de un sólido mediante la ecuación⁴⁸:

$$V_t = \left(\frac{1}{\rho_{\text{Hg}}} \right) - \left(\frac{1}{\rho_{\text{He}}} \right) \quad [2.13]$$

2.1.3.1.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

El fundamento de la microscopía electrónica de barrido consiste en la incidencia de un haz de electrones acelerados sobre una muestra gruesa de material opaca a los electrones. Este haz se focaliza sobre la superficie de la muestra de forma que realiza un barrido de ésta siguiendo una trayectoria de líneas paralelas.

Las variaciones que se producen en la intensidad de la señal conforme la sonda barre la superficie de la muestra, se utilizan para variar la intensidad de la señal en un tubo de rayos catódicos que se desplaza en sincronía con la sonda. De esta forma, existe una relación directa entre la posición del haz de electrones y la fluorescencia producida en el tubo de rayos catódicos. El resultado es una imagen topográfica muy ampliada de la muestra.

2.1.3.2 Caracterización Química

Tentativas para llevar a cabo la caracterización de la química superficial de los sólidos pueden ser efectuadas con técnicas experimentales tales como desorción a temperatura programada (TPD), neutralización selectiva de grupos funcionales (titulaciones ácido-base, método de Boehm), voltametría, potenciometría, espectroscopía de absorción en la zona de infrarrojo con transformada de Fourier, adsorción de vapor de agua, punto de carga cero, etc.

En este estudio, la caracterización de la naturaleza química se realizó mediante espectroscopía de absorción FT-IR y determinación del punto de carga cero. Por otro lado, mediante acoplamiento de un detector de rayos X a la técnica de microscopía electrónica de barrido, se puede realizar el análisis de espectroscopía de energías dispersivas de rayos X, que proporciona información cualitativa y cuantitativa acerca de la química elemental de la superficie de los sólidos.

2.1.3.2.1 Espectroscopía de Absorción FT-IR

La espectroscopía de absorción infrarroja tiene su origen en las vibraciones moleculares. El espectro de infrarrojos de una molécula se obtiene como resultado de medir la intensidad de una radiación exterior absorbida para cada longitud de onda, que hace posible la transición entre dos niveles de energía vibracional diferentes. Cada una de estas absorciones características de energía se corresponde con un movimiento vibracional de los átomos en la molécula⁴⁹. Aplicada al caso de la caracterización de la química superficial de un material, el fundamento es el mismo, siendo las moléculas “que vibran”, aquellas que se encuentran en la superficie de éste, de modo que es posible identificar grupos funcionales superficiales.

2.1.3.2.2 Punto de Carga Cero

El índice que caracteriza la acidez o basicidad de un carbón en suspensión acuosa es el punto de carga cero (PCZ) y corresponde al valor de pH en el que la densidad de carga en la superficie del carbón es nula (el número de cargas positivas es igual al de cargas negativas).

Teniendo en cuenta que los grupos ácidos tienden a liberar protones (especialmente en los medios básicos) y que los grupos básicos tienden a captarlos (en medio ácido), en la superficie del carbón podrán aparecer cargas positivas o negativas. Así, si se pone un

carbón en contacto con una disolución básica, los grupos ácidos presentes en él tenderán a liberar protones (quedando cargados negativamente) y viceversa. Estas liberaciones de protones/electrones variarán el pH de la disolución en la que se encuentra inmerso el carbón en mayor o menor medida (en función de la cantidad de grupos superficiales de carácter ácido y básico, y de la cantidad de carbón). De forma genérica, si el pH del medio es mayor que el punto de carga cero del carbón, se tendrá un predominio de las cargas positivas en la superficie del carbón. Por el contrario, si $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcz}}$ se obtendrá una superficie cargada negativamente. Así pues, las condiciones en las que un carbón tenga una carga neta negativa serán preferibles para adsorber cationes y aquellas en las que presente una carga neta positiva lo serán para adsorber aniones. Basándose en este fenómeno, los autores Noh y Schwarz^{50,51} desarrollaron el método de titulación másica para determinar el punto de carga cero. Según estos autores, la curva del pH de una suspensión (ácida o básica) en función de la razón masa disolución/masa carbón, tiende hacia un punto asintótico de pH que corresponde al PCZ. Es decir, para un volumen dado de una disolución, el valor de pH alcanza un valor estacionario una vez que se le ha añadido sólido en exceso.

2.1.4 Regeneración Térmica de Carbones Activados

Debido al bajo coste en comparación con otros procedimientos, su sencillez y versatilidad, la regeneración térmica ha sido calificada por la mayoría de investigadores que trabajan en este campo, como el método de regeneración más eficiente^{2,3,4,5,6,52}.

Mediante la regeneración térmica, el adsorbente es sometido a un calentamiento en atmósfera inerte, seguido en ocasiones de un tratamiento en atmósfera oxidante. La etapa pirolítica conlleva la eliminación de la materia volátil adsorbida en el carbón, junto con la humedad residual, así como la descomposición térmica de otros compuestos menos volátiles. Como resultado, se obtiene un carbón con parte de su porosidad inaccesible debido a la presencia de parte del adsorbato, así como, de residuos carbonizados provenientes del craqueo del contaminante sobre la superficie del carbón durante el tratamiento, u otras reacciones secundarias⁴.

La oxidación suave del carbón anterior, empleando generalmente vapor de agua o dióxido de carbono resulta en la eliminación del material que ocupa los poros, recuperándose la estructura porosa original del adsorbente⁵³.

Durante la activación, es importante llevar el proceso hacia la gasificación selectiva del carbón regenerado, y evitar la oxidación del mismo, que podría tener lugar si las condiciones experimentales no son optimizadas. Si esto ocurriese, la porosidad original del adsorbente podría verse modificada y/o parcialmente destruida⁴.

Estudios previos han mostrado que las características de los carbones regenerados dependen principalmente de las condiciones empleadas durante el proceso de oxidación (gas activante, tiempo, temperatura, empleo de catalizadores, etc.), que controlarán la extensión de la reacción de gasificación^{4,54,55}. Así, el empleo de condiciones demasiado suaves no logra la eliminación completa del adsorbato y/o sus compuestos derivados de la red porosa, mientras que el uso de condiciones muy severas puede dañar la estructura original del carbón, reduciendo además el rendimiento del proceso⁵⁶.

En su gran mayoría, el proceso de regeneración térmica ha sido estudiado desde dos puntos de vista complementarios. Por una parte, existen un gran número de trabajos que han investigado el proceso térmico en sí, determinando las etapas a través de las cuales transcurre en cuanto a su extensión y cinética, analizando en algunos casos las emisiones generadas⁵⁷. Por otra parte, son muy abundante los estudios que se centran en el análisis de las modificaciones en la porosidad del adsorbente tras el proceso regenerativo.

Sin embargo, el análisis de los gases generados en el proceso de regeneración térmica y especialmente su relación con la desorción del adsorbato o los compuestos derivados del craqueo de éste son muy escasos, destacando en la bibliografía los trabajos de Ribera-Utrilla y col.^{57,57} Ferro y col.⁵⁸. Por otra parte, estos estudios describen la naturaleza de los gases generados, pero en ninguno de los casos someten a estos gases a un posterior tratamiento. Bajo nuestro punto de vista, la posibilidad de favorecer la conversión de estos productos a otros menos tóxicos y/o más energéticos (como el hidrógeno) es muy interesante. Esta posibilidad dotaría de un carácter más limpio y eficiente al proceso.

Por otra parte, son diversos los autores que han señalado la idoneidad del uso de la técnica de termogravimetría para el estudio de los procesos de eliminación de compuestos adsorbidos en carbones activados^{3,4,58,58,59}. Esta sencilla técnica permite identificar las modificaciones en la masa del adsorbente con la temperatura, y conocer si la eliminación del adsorbato transcurre a lo largo de diferentes etapas. Esta información puede relacionarse con el tipo de desorción implicada en función de la temperatura a la

que tiene lugar la pérdida de masa. Además, si se determinan las curvas de variación del flujo energético (DTA), es posible de modo cuantitativo caracterizar energéticamente el fenómeno de desorción térmica para las etapas encontradas.

En esta línea, recientes trabajos han estudiado la termogravimetría de desorción junto con la naturaleza de los productos gaseosos liberados^{57,58,59}, disponiendo así de información adicional sobre dicho proceso. Esto puede realizarse mediante el acoplamiento de una termobalanza con un espectrómetro de masas y/o un cromatógrafo de gases.

En general, los trabajos realizados en este campo indican la existencia de diferentes etapas durante la pirólisis del carbón saturado, cuyo rango de temperaturas e intensidad de pérdida de masa están relacionados con el tipo de interacción adsorbato-adsorbente establecido durante el proceso de adsorción. Así, la pérdida de peso observada durante la degradación térmica de carbones activados saturados con contaminantes puede asociarse, a la eliminación de los compuestos adsorbidos, a la rotura de éstos o a la liberación de compuestos resultantes de la combinación del adsorbato con los grupos funcionales del carbón^{57,58}.

2.1.5 Regeneración por oxidación húmeda de Carbones Activados

La oxidación húmeda es un proceso eficaz para el tratamiento de aguas; permite descomponer compuestos orgánicos en condiciones suaves de presión y temperatura, en comparación con las del agua subcrítica^{60,61,62}.

Aplicada en el contexto de la regeneración de carbones activados saturados con compuestos orgánicos, la oxidación húmeda también ha mostrado dar muy buenos resultados. Mediante esta técnica, el carbón agotado, en el seno de una disolución acuosa, se somete a calentamiento y simultáneamente se alimenta al seno de la disolución un agente oxidante, generalmente oxígeno o peróxido de hidrógeno. Generalmente se emplean temperaturas entre 150-200 °C y presiones entre 10-50 bar. Se trata, por tanto, de un procedimiento que combina la regeneración química con la térmica.

El adsorbente saturado, una vez entra en contacto con el agua en las condiciones de temperatura indicadas (150-200 °C), comienza a desorber parte del adsorbato que forma parte de la partícula carbonosa mediante enlaces más débiles. El oxígeno disuelto en el

agua procede entonces a oxidar el adsorbato desorbido, modificando el equilibrio de desorción e impulsando la migración de más moléculas al seno de la fase líquida.

Los principales inconvenientes de este proceso residen en las pérdidas de masa ocasionadas por la oxidación del propio carbón y en las alteraciones químicas de la superficie, en las que se produce un aumento del contenido en oxígeno.

El proceso de regeneración mediante oxidación húmeda tiene lugar mediante una secuencia de pasos:

1. Inicio del proceso de desorción del adsorbato desde el carbón activado y transferencia de masa desde la superficie interna a la externa.
2. Transferencia de masa desde la superficie externa de la película a la totalidad del líquido.
3. Transferencia de masa de oxígeno desde la totalidad del gas a la fase líquida.
4. La reacción entre el oxígeno disuelto y el adsorbato en la totalidad del líquido.

El poder oxidante del sistema está basado en la alta solubilidad del oxígeno en estas condiciones; también, las altas temperaturas incrementan la velocidad de reacción y la producción de radicales libres.

Para seleccionar las condiciones de operación óptimas debe hacerse un balance entre la mejora de la transferencia de masa y la velocidad de reacción con el incremento de la temperatura y presión de operación, frente a los costes. La transferencia de masa de oxígeno a través de la fase gas-líquido puede ignorarse, puesto que para un gas ligeramente soluble, tal como el oxígeno en agua, el transporte de oxígeno en la fase gas es mucho más rápida que en el líquido, de modo que, en este caso la transferencia de masa es controlada por la película líquida^{63,64,65}. La localización del régimen cinético para las reacciones gas-líquido depende de la velocidad relativa de reacción y la transferencia de masa; normalmente reside en la película líquida si se trata de reacciones rápidas y en el seno del líquido en reacciones lentas^{64,64}.

Generalmente, la materia orgánica no se destruye completamente, pero se convierte por medio de un mecanismo de radicales libres a productos finales intermedios con una reducción significativa de toxicidad y demanda química de oxígeno^{64,64}. En dicho proceso, los residuos orgánicos son oxidados a dióxido de carbono, agua y productos intermedios de oxidación, los cuáles son predominantemente compuestos orgánicos de

bajo peso molecular, incluyendo ácidos carboxílicos, acetaldehídos y alcoholes. Una de las ventajas de esta técnica es que la mayoría de los contaminantes permanecen en la fase acuosa. La oxidación húmeda de compuestos que contienen nitrógeno puede producir varias especies, incluyendo entre ellas, amoniaco, nitrato, nitrógeno gas y óxidos nitrosos, dependiendo del contaminante y las condiciones de reacción⁶⁴.

2.2 PROBLEMÁTICA DE COMPUESTOS FENÓLICOS EN AGUA

Como consecuencia del uso del agua, ya sea industrial, agrícola o urbano, se produce la contaminación de ésta por la presencia de diferentes tipos de sustancias. Los compuestos fenólicos son, entre los diversos contaminantes que pueden generarse en estos procesos, los más abundantes, y en muchos casos, no es posible la sustitución de los procesos que los generan.

Se han realizado intensas investigaciones sobre el fenol y los sustitutos del mismo, no sólo por su toxicidad al medioambiente, sino también, por las grandes cantidades que se remiten al año a todo el mundo. Por ejemplo, en Europa se estiman emisiones indirectas al medioambiente⁶⁶ de compuestos fenólicos por encima de 2000 t año⁻¹. Además, en los últimos años se ha demostrado que muchos de ellos tienen efectos nocivos sobre los seres vivos, que se agravan por su capacidad de acumulación en los mismos.

Para este estudio se ha seleccionado como compuesto modelo el p-nitrofenol (PNF), porque es uno de los compuestos fenólicos incluidos en la lista de High Volume Production Chemicals, que ha sido realizada por la Organización para la Cooperación Económica y Desarrollo⁶⁷.

El PNF se usa, en primer lugar, en la producción de n-acetil-p-aminofenol, el cuál es material primario para la producción de paracetamol; también, como un intermediario químico para la manufactura de insecticidas o para conservantes del cuero^{68,69}. Además de sus amplios usos, el PNF es altamente tóxico para el medioambiente y los seres humanos, puesto que exposiciones repetidas puede causar daño en las células sanguíneas, en el sistema nervioso central y tener efectos mutagénicos; mientras que exposiciones prolongadas puede causar daños al hígado y al riñón⁷⁰.

Los efluentes acuosos que contienen compuestos fenólicos se caracterizan por su baja concentración, dada la baja solubilidad en agua de éstos. Sin embargo, a pesar de su baja concentración, tienen una gran peligrosidad, debido a su persistencia en el medio y su

capacidad de contaminar corrientes acuosas naturales, introduciéndose en la cadena trófica de los seres vivos. Estos efluentes se pueden dividir en efluentes industriales cuya fuente de emisión está localizada y es fácil someterlos a tratamiento, y efluentes lixiviados de tierras agrícolas que contienen fundamentalmente pesticidas fenolados, y cuyo origen no se encuentra localizado.

Una gran parte de los vertidos residuales que genera la Industria Química, y otras industrias relacionadas con ella, están en forma de efluentes líquidos, que en muchos casos, contienen compuestos orgánicos en una concentración demasiado baja para que su recuperación sea rentable, pero lo suficientemente elevada para constituir una fuente de contaminación importante. Muchos de estos compuestos son altamente tóxicos, refractarios (a la degradación química) y poco biodegradables. Además, si el agua que contiene fenoles se clora, aumenta su potencial tóxico, ya que se forman clorofenoles, cuyos niveles permitidos son mucho más exigentes. En la Tabla 2.1 se muestran datos de biodegradabilidad obtenidos por diferentes investigadores.

Tabla 2.1. Biodegradabilidad del p-nitrofenol en función de la relación DBO₅/DQO.

Conc., mg L ⁻¹	DQO, mg L ⁻¹	DBO ₅ , mg L ⁻¹	DBO ₅ /DQO	Ref.
139	215	14	0,07	[71]
2000	3400	170	0,05	[72]

2.2.1 Descripción, toxicidad y degradabilidad de los nitrofenoles

Durante años, el fenol ha sido considerado objeto de múltiples investigaciones. Desde que en el año 2003 la UE lo declarara como uno de los tipos de contaminantes más importantes en la gestión de aguas residuales, su estudio ha sido exhaustivo.

Derivados del compuesto anterior pueden encontrarse el grupo de los nitrofenoles: 2-nitrofenol, 3-nitrofenol y 4-nitrofenol. Estos contaminantes no son tan populares como el anterior, pero se hallan con relativa facilidad en diferentes industrias y merecen igual importancia. La Industria Química en la Unión Europea generó en el 2004 más de 1,3 millones de toneladas de aguas residuales peligrosas compuestas por nitrofenoles⁷³.

Durante las últimas décadas, se ha comprobado que la mayoría de los seres vivos están expuestos a nitrofenoles. Afortunadamente, los niveles de éstos suelen ser muy bajos, con lo que sus efectos son nulos. Sin embargo, el vertido al medio ambiente de este tipo de contaminantes, por parte de la industria, ha obligado a profundizar en estudios sobre su degradación.

El modo en que los nitrofenoles afectan a la salud humana es bastante complejo. No hay estudios que hayan evaluado los efectos de los nitrofenoles en seres humanos. Toda la información disponible proviene de estudios en animales.

Lo cierto es que su impacto en el ecosistema es severo y su tratamiento es imprescindible para un equilibrio entre industria y medioambiente.

Las diferentes industrias en cuyas aguas residuales se han identificado nitrofenoles se muestran en la Tabla 2.2 junto a datos de concentración de nitrofenoles en dichos efluentes⁷⁴.

Tabla 2.2. Industrias que contienen nitrofenoles.

Industrias	Conc. de 2-nitrofenol, mg L⁻¹	Conc. de 4-nitrofenol, mg L⁻¹
Fabricación de hierro y acero	<21	-
Fundiciones	20-40	-
Farmacéutica	<10	-
Productos químicos orgánicos/plásticos	<130	<190
Procesado del caucho/gomas	<4,9	-
Textil	<4,1	<10
Carbón	<17	-
Acabado de metales	72-320	<10

2.2.2 Normativa sobre la eliminación de los nitrofenoles

No existe dentro de la Unión Europea una normativa vigente sobre la eliminación de los nitrofenoles, quedando sujeto su tratamiento y eliminación a los reglamentos internos de cada país.

En España, la ley 10/1998 del 21 de abril publicada en BOE 22/04/98 establece una normativa común para todos los residuos, que podrá ser completada con una regulación específica para determinadas categorías de contaminantes. Esta ley es aplicable a todo tipo de residuos, con excepción de las emisiones a la atmósfera, los residuos radiactivos y los vertidos a las aguas. La ley prevé la elaboración de los planes nacionales de residuos, que resultarán de la integración de los respectivos planes autonómicos de gestión, y admite la posibilidad de que las entidades locales puedan elaborar sus propios planes de gestión de residuos urbanos.

2.3 ADSORCIÓN EN FASE ACUOSA MEDIANTE CARBONES ACTIVADOS

2.3.1 Isotermas de adsorción en fase líquida

El primer paso para evaluar si es posible emplear un determinado carbón activado para una aplicación específica consiste en obtener, en el laboratorio, la correspondiente isoterma de adsorción en fase líquida. Una isoterma en fase líquida muestra la distribución del adsorbato entre la fase adsorbida y la fase de disolución que permanece en equilibrio. Por tanto, es una curva que indica la cantidad de adsorbato adsorbido por unidad de masa de adsorbente frente a la concentración del adsorbato remanente en la disolución.

Giles y col.⁷⁵ clasifican las isotermas en 4 grupos y 5 subgrupos atendiendo a la forma de la isoterma (Figura 2.2).

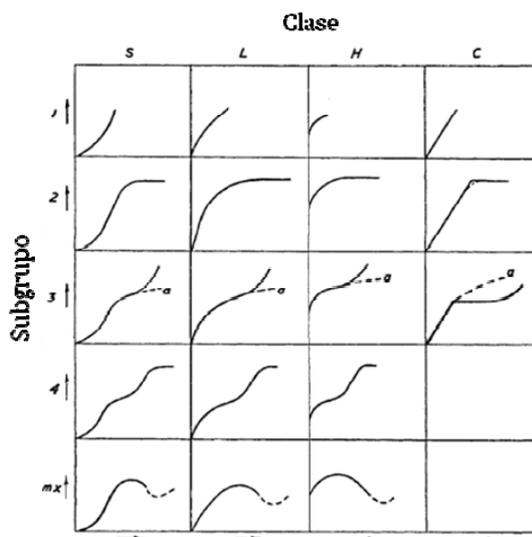


Figura 2.2. Clasificación de isotermas según el modelo de Giles

Las isotermas del tipo S de Giles se asocian con una baja afinidad entre el adsorbato y los centros activos superficiales del adsorbente a bajos valores de C_e .

Las isotermas de tipo L, o de Langmuir, se ajustan a la ecuación de la isoterma de Langmuir, al menos en la zona de bajos valores de C_e , y son indicativas de una elevada afinidad de adsorción entre el soluto y el adsorbente.

Las isothermas de tipo H, o de alta afinidad, presentan un tramo inicial más o menos largo, de pendiente muy elevada, prácticamente infinita, que puede considerarse indicativo de la existencia de una gran afinidad adsorbente-adsorbato.

Las isothermas de tipo C, presentan un tramo inicial recto y de pendiente finita que obedece a la ecuación de Henry, por lo que también se denominan isothermas de “constante de partición”.

Si los datos experimentales correspondientes a los estados de equilibrio del sistema se ajustan de forma adecuada a las isothermas predichas por algún modelo teórico⁷⁶, podría pensarse entonces que dicho modelo describe, con una buena aproximación, el comportamiento del sistema, permitiendo el cálculo de un gran número de parámetros relacionados con el proceso de adsorción.

2.3.1.1 Modelos matemáticos

A continuación se describen los modelos más empleados para el estudio de los procesos de adsorción en disolución acuosa.

2.3.1.1.1 Modelo de Freundlich

La ecuación empírica de la isoterma de Freundlich⁷⁷ relaciona los datos de la isoterma mediante la ecuación:

$$q_e = k_F \cdot C_e^{1/n_F} \quad [2.14]$$

donde k_F es un parámetro ligado a la capacidad de adsorción y n_F o coeficiente de Freundlich representa condiciones de adsorción favorables, cuando alcanza un valor mayor a la unidad.

2.3.1.1.2 Modelo de Langmuir

En este modelo⁷⁸ se supone que la velocidad de adsorción es proporcional a la concentración en el fluido:

$$v_{ads} = k_{Lang} \cdot (1 - \theta) \cdot C_e \quad [2.15]$$

siendo θ la fracción de la superficie cubierta. Del mismo modo, se supone que la velocidad de desorción es proporcional a la superficie ocupada:

$$v_{des} = k'_{Lang} \cdot \theta \quad [2.16]$$

En el equilibrio ambas velocidades serán iguales:

$$k'_{Lang} \cdot \theta = k_{Lang} \cdot (1 - \theta) \cdot C_e \quad [2.17]$$

Despejando θ se obtiene:

$$\theta = \frac{k_{Lang} \cdot C_e}{k'_{Lang} + k_{Lang} \cdot C_e} = \frac{b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad [2.18]$$

Para trabajar con los valores de la cantidad adsorbida por unidad de masa (q_e) bastaría con multiplicar por la cantidad adsorbida en la monocapa (q_m) resultando por tanto:

$$q = q_m \cdot \frac{b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad [2.19]$$

A partir de q_m y b se puede calcular la constante de equilibrio (K) y la variación de la energía libre para el proceso de adsorción (ΔG_{ads}). La constante de equilibrio viene dada por la ecuación:

$$K = \frac{a_w \cdot a_c^S}{a_w^S \cdot a_c} \quad [2.20]$$

donde a_w y a_c son las actividades del agua y del soluto en solución, y a_w^S y a_c^S son las respectivas actividades en la superficie del adsorbente. Para soluciones diluidas, las actividades a_w y a_c pueden ser sustituidas por las fracciones molares. Por otra parte, las actividades en la superficie pueden considerarse proporcionales a la cantidad adsorbida. Entonces la ecuación anterior puede escribirse como:

$$K = \frac{55,5 \cdot q_e}{C_e \cdot (q_m - q_e)} \quad [2.21]$$

donde 55,5 es el número de moles de agua por kg de disolución, C_e es la concentración en equilibrio (moles L⁻¹), y q_m es la cantidad de soluto adsorbido en la saturación. A partir de las ecuaciones anteriores es fácil deducir que:

$$K = 55,5 \cdot b \quad [2.22]$$

K está relacionada con la energía libre de adsorción, mediante la ecuación:

$$\Delta G_{ads} = -R \cdot T \cdot \ln(K) \quad [2.23]$$

2.3.1.1.3 Ecuaciones matemáticas para el ajuste a los modelos de Langmuir y Freundlich

Tradicionalmente se ha recurrido a la linealización de los modelos⁷⁹ de Freundlich y Langmuir dando lugar a las expresiones [2.24] y [2.25], respectivamente:

$$\ln(q_e) = \ln(k_F) + \frac{1}{n_F} \cdot \ln(C_e) \quad [2.24]$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{b \cdot q_m} \quad [2.25]$$

Actualmente, cada vez son más autores los que recurren a ajustes no lineales como la mejor manera de determinar los parámetros del modelo y elegir cuál es el modelo que mejor se ajusta a los resultados experimentales sin modificar la estructura del error. El coeficiente de correlación, R^2 , es la función de error más usada para minimizar los residuos⁸⁰:

$$R^2 = 1 - \frac{\text{Varianza no explicada}}{\text{Varianza total}} = 1 - \frac{\sum(q_{exp} - q_{ajuste})^2}{\sum(q_{exp} - \bar{q}_{exp})^2} \quad [2.26]$$

donde q_{exp} es la cantidad adsorbida por unidad de masa de carbón obtenida experimentalmente, q_{ajuste} es la cantidad de soluto adsorbida por masa de carbón predicha por el modelo, y \bar{q}_{exp} es la media de los resultados experimentales. En el ajuste, el objetivo es determinar los coeficientes del modelo que maximizan dicho coeficiente, lo cual puede realizarse con herramientas como *Solver*, del paquete Excel de Office. Algunos investigadores^{81,82} han usado otras funciones de error pero en este trabajo no serán objeto de estudio.

2.3.2 Estudio de la cinética de adsorción en batch

Los modelos 0-dimensionales relacionan la cantidad de adsorbato adsorbido por unidad de masa de adsorbente con el tiempo de contacto. Dichos modelos no describen la relación del proceso de adsorción con las variables espaciales, para ello, sería necesario el uso de modelos n-dimensionales. Sin embargo, debido a su sencillez, y pese a esta limitación, los modelos 0-dimensionales son los que más se utilizan en la actualidad. Para futuros trabajos la información proporcionada por estos modelos será muy útil para un análisis más riguroso mediante los métodos multidimensionales. No obstante, dado que el estudio cinético no es el objeto central de esta Tesis Doctoral, en este trabajo se ha optado por el empleo de los modelos 0-dimensionales.

2.3.2.1 Modelo de pseudo primer orden

La ecuación de Lagergren⁸³ es probablemente la primera que se conoce para la descripción de los sistemas de adsorción en fase líquida y es ampliamente utilizada en la actualidad⁸⁴. La ecuación diferencial del modelo es:

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = k_1(q_e - \bar{q}) \quad [2.32]$$

donde \bar{q} y q_e son las cantidades de soluto adsorbido por unidad de masa de carbón a un tiempo t y en el equilibrio, respectivamente, y k_1 es la constante de transferencia de masa.

Integrando esta ecuación para la condición inicial $t = 0$, $\bar{q} = 0$, se puede obtener la ecuación integral del modelo:

$$\bar{q} = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad [2.33]$$

Para la obtención de los parámetros del ajuste, numerosos autores^{85,86,87} linealizan la expresión 2.33 obteniendo la siguiente ecuación:

$$\ln(q_e - \bar{q}) = -k_1 t + \ln(q_e) \quad [2.34]$$

Para la utilización de la expresión 2.34 resulta necesario conocer el valor de la cantidad adsorbida en el equilibrio (q_e).

2.3.2.2 Modelo de pseudo segundo orden

Este modelo fue propuesto por Ho⁸⁸ y se expresa en forma diferencial:

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = k_2(q_e - \bar{q})^2 \quad [2.35]$$

Integrando con la condición inicial $t = 0$, $\bar{q} = 0$, se obtiene la expresión:

$$\bar{q} = \frac{k_2 t q_e^2}{q_e k_2 t + 1} \quad [2.36]$$

Se han descrito cinco formas de linealización para la ecuación de pseudo segundo orden^{85,85}; de todas ellas, la más utilizada en la bibliografía es:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad [2.37]$$

2.3.2.3 Modelo de difusión intraparticular

El modelo de difusión intraparticular asume que la difusión de película es insignificante. Es una función empírica propuesta por Weber y Morris que es muy utilizada para la identificación del mecanismo controlante del proceso de adsorción⁸⁹. En este modelo se propone la representación de la cantidad media adsorbida frente a la raíz cuadrada del tiempo, según la expresión:

$$\bar{q} = K_D t^{1/2} + Z \quad [2.38]$$

donde \bar{q} denota la cantidad de adsorbato adsorbida por unidad de adsorbente (mg g^{-1}) a un tiempo t , y t es el tiempo correspondiente (min).

Según estos autores, aquellos procesos de adsorción que siguen esta ecuación están controlados por la difusión del soluto dentro de la partícula. Asimismo, suponen que el valor de la constante Z está relacionada con el grosor de la capa límite de fluido alrededor de la partícula, de forma que un mayor valor de Z supone un mayor tamaño de la capa límite y, consecuentemente, una mayor resistencia externa al transporte de masa. Un valor nulo de Z implica que el proceso de adsorción está controlado exclusivamente por la difusión intraparticular.

La representación de \bar{q} frente a $t^{1/2}$ da lugar a una curva que puede tener uno o más tramos lineales, denotando la ocurrencia de diferentes etapas durante el proceso de adsorción. En general, los tramos encontrados para el inicio del proceso se asocian con la difusión en los poros más grandes, asociándose las etapas posteriores con la adsorción en microporos, dónde K_D es la pendiente de la misma y Z la constante de intersección.

2.3.3 Estudios cinéticos de adsorción en columna

La mayor parte de los estudios sobre adsorción que aparecen en bibliografía se han realizado en sistemas que trabajan en discontinuo. Sin embargo, desde un punto de vista práctico, los procesos de adsorción a gran escala se llevan a cabo de un modo continuo, generalmente en columnas de lecho fijo⁹⁰. En estos sistemas, la concentración en la fase líquida y en la fase sólida varía tanto en el espacio como en el tiempo, por lo que el diseño y optimización de columnas de lecho fijo tiene especial dificultad si no se cuenta con un modelo de aproximación cuantitativo. En este sentido, el comportamiento dinámico de una columna de lecho fijo es descrito en términos de perfil “concentración de efluente-tiempo”, lo que se conoce como curva de ruptura (*breakthrough*)⁹⁰.

Una curva de ruptura típica es la que se muestra en la Figura 2.3. En ella, se representa la relación entre las concentraciones de contaminante a la salida y a la entrada de la columna frente al tiempo o al volumen de fluido circulado. La zona de transferencia de materia es la superficie del lecho en la que ocurre la adsorción.

El fluido entra en la columna y circula a través de un lecho que no contiene soluto, de forma que, cuando entra en contacto con el adsorbente, el soluto es rápidamente retenido durante el primer contacto. Este fluido abandona la columna prácticamente libre de contaminante.

Cuando el volumen de fluido comienza a atravesar la columna, empieza a definirse una zona de transferencia de materia que varía desde el 0% de la concentración inicial (correspondiente a adsorbente sin soluto) hasta el 100% de la concentración inicial (correspondiente a la saturación total). De esta forma, cuando el adsorbato ya no puede ser retenido completamente, comienza a aparecer en concentraciones crecientes en el fluido que abandona la columna. En el momento en que la concentración de adsorbato en el efluente alcanza un determinado valor se llega al llamado punto de ruptura, que se corresponde con un tiempo llamado tiempo de ruptura, t_r , que permite determinar el volumen de efluente tratado a partir del caudal empleado. A partir de este punto, la representación muestra la evolución de la concentración durante el tiempo de funcionamiento de la columna, lo que se corresponde con la llamada curva de ruptura.

Cuando en la zona de transferencia, el adsorbente de la columna queda totalmente saturado, las concentraciones de entrada y salida del efluente de la columna son iguales. Desde un punto de vista práctico, el tiempo al que ocurre la saturación, t_s , se establece cuando la concentración en el efluente es superior a un valor comprendido entre el 90% y el 95% de la concentración inicial.

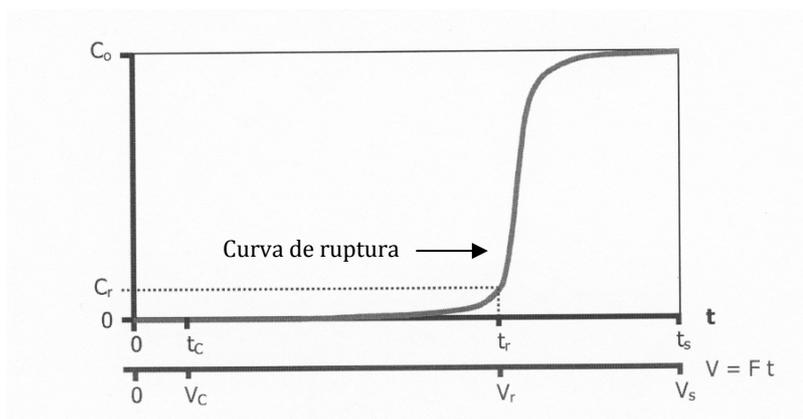


Figura 2.3. Curva de ruptura típica.

Para describir la curva de ruptura, existen numerosos modelos en bibliografía que pueden ser, desde modelos simples semiempíricos de pocos parámetros y fáciles de resolver matemáticamente, hasta modelos rigurosos que consideran dispersión axial en la dirección de flujo, resistencia a la difusión en la película, y difusión intraparticular (la cual puede incluir difusión en la superficie, en los poros, etc.), que generalmente requieren soluciones numéricas complicadas⁹¹.

En este trabajo se ha estudiado la adsorción de PNF utilizando una columna de lecho fijo la cual se describirá en el Capítulo 3 de Materiales y Métodos Experimentales, y se han aplicado dos modelos que permiten describir la curva de ruptura y determinar los principales parámetros que definen el comportamiento de dicho proceso de adsorción. Estos modelos se describirán a continuación.

2.3.3.1 Modelos matemáticos

A continuación se describen los dos modelos que se han seleccionado para este trabajo, atendiendo, fundamentalmente, a las condiciones de aplicación de ambos y a su utilización para el estudio de los procesos de adsorción en columna por la mayoría de los investigadores.

2.3.3.1.1 Modelo de Thomas

El modelo de Thomas⁹² es uno de los más generales y utilizados para describir el comportamiento del proceso de adsorción en columnas de lecho fijo. Su principal limitación es que su derivación está basada en una cinética de segundo orden y considera

que la adsorción no está limitada por la reacción química sino que está controlada por la transferencia de materia en la interfase. Esta discrepancia puede conducir a errores cuando este método es utilizado para modelar procesos de adsorción en determinadas condiciones⁹³.

De acuerdo al modelo de Thomas, la concentración normalizada del efluente que abandona la columna puede describirse de acuerdo a la siguiente expresión⁹⁴:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{TH}}{Q}(q_{TH}M - C_0V_{ef})\right)} \quad [2.38]$$

donde C y C₀ son las concentraciones inicial y para un tiempo t de adsorbato en el efluente que abandona la columna, respectivamente (mg mL⁻¹), Q es el caudal de efluente que circula por la columna (mL min⁻¹), M es la masa de adsorbente (mg), V_{ef} es el volumen de efluente que ha circulado a través de la columna a un tiempo t (mL), k_{TH} es la constante de velocidad de Thomas (mL min⁻¹mg⁻¹) y q_{TH} es la máxima cantidad de soluto adsorbida en la fase sólida (mg g⁻¹).

A partir de esta ecuación puede obtenerse la siguiente forma linealizada:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{k_{TH} \cdot q_{TH} \cdot M}{Q} - \frac{k_{TH} C_0}{Q} V_{ef} \quad [2.39]$$

La representación de $\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right)$ frente a V_{ef} o frente a t para un caudal determinado, permite la obtención, a partir de la pendiente y la ordenada en el origen, los valores de los parámetros del modelo, k_{TH} y q_{TH}, respectivamente.

2.3.3.1.2 Modelo de Yoon y Nelson

Yoon y Nelson⁹⁵ desarrollaron un modelo asumiendo que la velocidad con la que disminuye la probabilidad de adsorción para cada molécula de adsorbato es proporcional a la probabilidad de adsorción del adsorbato. El modelo de Yoon y Nelson, además de ser menos complejo que otros, no requiere datos relativos a las características del adsorbato, el tipo de adsorbente o las propiedades físicas del lecho.

Cuando el efluente conteniendo el adsorbato fluye a través de un lecho fijo de adsorbente, algunas de las moléculas de aquél se adsorben en los centros activos y otras pasan a través del lecho. Si la corriente pasa continuamente, llegará un momento en el que todos los centros activos del adsorbente se saturen con las moléculas de adsorbato.

Si se denomina Q a la probabilidad de adsorción del adsorbato por el adsorbente y P a la probabilidad de que no se adsorba, es decir:

$$P = 1 - Q = \frac{C}{C_0} \quad [2.40]$$

El modelo quedaría representado por la siguiente ecuación,

$$-\frac{dQ}{dt} \propto QP \quad [2.41]$$

Las razones para esta suposición se basan en la observación de que la velocidad de cambio en la concentración de efluente, dC/dt , es proporcional a C y al número de centros activos en un momento determinado, puesto que la velocidad de adsorción es proporcional a la velocidad de colisiones moleculares con sitios no ocupados.

Introduciendo la constante de proporcionalidad, K_{YN} (min^{-1}), y teniendo en cuenta la ecuación anterior, se obtiene,

$$-\frac{dQ}{dt} = k_{YN}Q(1 - Q) \quad [2.42]$$

Integrando esta expresión y considerando que la constante es independiente del tiempo se llega a la siguiente expresión,

$$\ln \frac{Q}{1-Q} = k_{YN}(\tau - t) \quad [2.43]$$

donde, τ es el tiempo requerido para retener el 50% del adsorbato inicial. En este punto se cumple que $Q = 1/2$, y por lo tanto que $P = 1/2$. La ecuación anterior también se puede expresar de la siguiente forma:

$$\ln \frac{P}{1-P} = -k_{YN}(\tau - t) \quad [2.44]$$

Sustituyendo P por su valor, ecuación [2.40], y reordenando la expresión,

$$P = \frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + e^{k_{YN}(\tau - t)}} \quad [2.45]$$

o en su forma linealizada,

$$\ln \left(\frac{C_0}{C} - 1 \right) = k_{YN}\tau - k_{YN}t \quad [2.46]$$

que permiten obtener los parámetros del modelo.

Finalmente, hay que indicar que la ecuación del modelo de Yoon y Nelson es matemáticamente análoga a la ecuación que representa el modelo de Thomas (ecuación 2.38).

2.4 BIBLIOGRAFÍA

¹ Roskill Report, 2008. Accessible online via: www.roskell.com/reports/industrial-minerals/activated-carbon. Consultado en Octubre de 2012.

² R. Berenguer, J.P. Marco-Lozar, C. Quijada, D. Cazorla-Amorós, E. Morallón, 2010. Comparison among Chemical, Thermal, and Electrochemical Regeneration of Phenol-Saturated Activated Carbon. *Energy and Fuels* 24, 3366-3372.

³ L.M. Pastrana-Martínez, M.V. López Ramón, C. Moreno-Castilla, 2009. Adsorption and thermal desorption of the herbicide fluoroxypyr on activated carbon fibers and cloth at different carbon fibers and cloth at different pH values. *Journal Colloid Interface Sciences* 331 (1), 2-7.

⁴ M. Suzuki, 2009. Chapter 9: Regeneration of Spent Adsorbent. In: *Adsorption Engineering*. Chemical Engineering Monographs 25, Elsevier, Kodansha, Tokio.

⁵ M. Suzuki, D. M. Misic, O. Koyama, K. Kawazoe, 1978. Study of thermal regeneration of spent activated carbons: Thermogravimetric measurement of various single component organics loaded on activated carbons. *Chemical Engineering Science* 33 (3), 271-279.

⁶ E. Sabio, E. González, J.F. González, C.M. González-García, A. Ramiro, J. Gañán, 2004. Thermal regeneration of Activated Carbon saturated with p-nitrophenol. *Carbon* 42, 2285-2293.

⁷ EPA, 1989. <<http://www.epa.gov/hsrb/files/meeting-materials/jun-27-29-2007-public-meeting/usepa-1989.pdf>>

⁸ IUPAC Compendium of Chemical Terminology Gold Book. <http://goldbook.iupac.org/index.html>.

⁹ F. Rodríguez-Reinoso, H. Marsh, 2006. *Activated carbon*. Elsevier publications.

¹⁰ J.R. Dacey, 1967. *In the solid-gas interface*. Ed. Marcel Dekker inc., Vol 2, New York.

¹¹ M. Smisek, S. Cerny, 1970. Active carbon. Manufacture, Properties and Applications. Elsevier, Amsterdam.

¹² F. Rodríguez-Reinoso, 2006. Carbón Activado: Estructura, preparación y aplicaciones. Publicaciones de la Universidad de Alicante.

¹³ El carbón como recurso, 2005. Una visión general del carbón. World Coal Institute. Reino Unido. Página web: www.worldcoal.org.

¹⁴ J. Gañán, J.F. González, C.M. González-García, A. Ramiro, E. Sabio, S. Román, 2006. Air-activated carbons from almond tree pruning: Preparation and characterization. *Applied Surface Science* 252, 5988-5992.

¹⁵ C.A. Toles, W.E. Marshall, L.H. Wartelle, A. McAloon. Steam- or carbon dioxide-activated carbons from almond shells: physical, chemical and adsorptive properties and estimated cost of production, 2000. *Bioresource Technology* 75, 197-203.

¹⁶ A. Aygün, S. Yenisoy-Karaka, I. Duman, 2003. Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. *Microporous and Mesoporous Materials* 66, 189-195.

¹⁷ O.W. Achaw, G. Afrane, 2008. The evolution of the pore structure of coconut shells during the preparation of coconut shell-based activated carbons. *Microporous and Mesoporous Materials* 112, 284-290.

¹⁸ A.C. Lua, T. Yang, I. Guo, 2004. Effects of pyrolysis conditions on the properties of activated carbons prepared from pistachio-nut shells. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 72, 279-287.

¹⁹ M.L. Martínez, M.M. Torres, C.A. Guzmán, D.M. Maestri, 2006. Preparation and characteristics of activated carbon from olive stones and walnut shells. *Industrial Crops and Products* 23, 23-28.

²⁰ R. Arriagada, R. García, M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso, 1989. Effect of steam activation on the porosity and chemical nature of microporous carbons. *Carbon* 27, 23-32.

²¹ G.A.R. Bessant, P.L. Walker, 1994. Activation of anthracite: using carbon dioxide versus air. *Carbon* 32 (6), 1171-1176.

²² J.B. Parra, C.O. Ania, A. Arenillas, F. Rubiera, J.M. Palacios, J.J. Pis, 2004. Textural development and hydrogen adsorption of carbon materials from PET waste. *Journal of Alloys and Compounds* 379, 280-289.

²³ J.M. Valente Nabais, 2001. Preparação e modificação de fibras de carbono activadas a partir de fibras têxteis acrílicas. Tesis Doctoral. Departamento de Química, Universidad de Évora, Portugal

²⁴ W. Heschel, E. Klose, 1995. On the suitability of agricultural by-products for the manufacture of granular activated carbon. *Fuel* 74, 1786-1792.

²⁵ P. García-Ibáñez, M. Sánchez, A. Cabanillas, 2006. Thermogravimetric analysis of olive-oil residue in air atmosphere. *Fuel Processing Technology* 87, 103-107.

²⁶ P.T. Williams, S. Besler, 1993. The pyrolysis of rice husks in a thermogravimetric analyser and static batch reactor. *Fuel* 72, 151-159.

²⁷ A.V. Bridgwater, G.D. Evans, 1993. An assesment of thermochemical conversion systems for the processing biomass and refuse. Rep. ETSU B/T1/00207.

²⁸ J.F. González, J.M. Encinar, J.L. Canito, E. Sabio, M. Chacón, 2003. Pyrolysis of cherry stones: energy uses of the different fractions and kinetic study. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 67, 165-190.

²⁹ P.L. Walker, F.J. Vastola, P. J. Hart, 1967. In *Fundamentals of Gas-Surface interactions* (Edited by H. Saltsburg, J. Smith, M. Rogers). Academic Press, Nueva York.

³⁰ S.G. Chen and R.T. Yang, 1992. Mechanism of alkali and alkaline earth catalyzed gasification of graphite by CO₂ and H₂O studied by electron microscopy. *Journal of Catalysis* 138, 12-23.

³¹ Z.H. Zhu, G.Q. Lu, R.T. Yang, 2002. A Comparative Study of Carbon Gasification with O₂ and CO₂ by Density Functional Theory Calculations. *Energy & Fuels* 16, 1359-1368.

³² F. Rodríguez-Reinoso, 1994. Physical activation: basis and technology. In: *Science and technology of activated carbon, short course*. Universidad de Alicante.

³³ D.L. Biederman, A.J. Miles, F.J. Vastola, P.L. Walker Jr., 1976. Carbon-carbon dioxide reaction: Kinetics at low pressures and hydrogen inhibition. *Carbon* 14, 351-356.

³⁴ J.M.V. Nabais, P.J.M. Carrott, M.M.L. Ribeiro Carrott, 2006. Portuguese Patent Request No 103520 (11/07/2006). Processes for the production of activated carbons from a lignocellulosic precursor.

³⁵ S.J. Gregg, K.S.W. Sing, 1982. Adsorption, Surface Area and Porosity. Ed. Academic Press, Londres.

³⁶ S. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming, E. Teller, 1940. On a theory of the Van der Waals adsorption of gases. *Journal of the American Chemical Society* 62, 1723-1729.

³⁷ J. Rouquerol, D. Avnir, C.W. Fairbridge, D.H. Everett, J.H. Haynes, N. Pernicone, J.D.F. Ramsay, K.S.W. Sing, K.K. Unger, 1994. Recommendations for the characterization of porous solids. International Union of Pure and Applied Chemistry. *Pure & Applied Chemistry* 66, 1739-1758.

³⁸ M.M. Dubinin, in: D.A. Candenhead (Ed.), *Progress in Surface and Membrane Science* 9, Academic Press, London, 1975.

³⁹ J.M. Martín Martínez, 1988. Adsorción física de gases y vapores por carbones. Publicaciones Universidad de Alicante.

⁴⁰ J. Garrido, A. Linares-Solano, J.M. Martín-Martínez, M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso, R. Torregrosa, 1987. Use of N₂ vs. CO₂ in the characterization of activated carbons. *Langmuir* 3, 76-81.

⁴¹ K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, T. Siemienińska, 1985. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure Applied Chemistry* 57, 603-609.

⁴² K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.H. Ottewill (Eds.), 1970. *Surface Area Determination*. Butterworths, London.

⁴³ F. Rodríguez-Reinoso, J.M. Martín-Martínez, C. Prado-Burguete, B. McEnaney, 1987. A Standard Adsorption isotherm for the characterization of activated carbons. *The Journal of Physical Chemistry* 91, 515-516.

⁴⁴ P.J.M. Carrot, R.A. Roberts, K.S.W. Sing, 1987. Standard nitrogen adsorption data for non-porous carbons. *Carbon* 25, 769-770.

-
- ⁴⁵ E.W. Washburn, 1921. The Dynamics of Capillary Flow. *Physical Review* 17, 273–283.
- ⁴⁶ K.S.W. Sing, 2004. Characterization of porous materials: past, present and future. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 241, 3-7.
- ⁴⁷ M.R. Rao, R.G. Jenkins, W.A. Steele, 1985. Potential Functions for Diffusive Motion in Carbon Molecular Sieves. *Langmuir* 137-141.
- ⁴⁸ C.A.L. León, 1998. New perspectives in mercury porosimetry. *Advances in Colloid and Interface Science* 76, 341-372.
- ⁴⁹ P.E. Fanning, M.A. Vannice, 1993. A drifts study of the formation of surface groups on carbon by oxidation. *Carbon* 31, 721-730.
- ⁵⁰ J.S. Noh, J.A. Schwarz, 1989. Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration. *Journal of Colloid and Interface Science* 130 (1), 157-164.
- ⁵¹ J.S. Noh, J.A. Schwarz, 1990. Effect of HNO₃ treatment on the surface acidity of activated carbons. *Carbon* 28, 675-682.
- ⁵² G. San Miguel, S.D. Lambert, N.J.D. Graham, 2001. The regeneration of field-spent granular-activated carbons. *Water Research* 35 (11), 2740–2748.
- ⁵³ M.A. Waer, V.L. Snoeyink, K.L. Mallon, 1992. Carbon regeneration dependence on time and temperature. *Journal American Water Works Association* 8, 82–91.
- ⁵⁴ M. Pilard, G. Dagois, M. Chesneau, P.J. Levy, 1995. Impact of mineral elements on the regeneration process of activated carbon used in potable water treatment. *WaterSupply* 13, 1–6.
- ⁵⁵ D. Cazorla-Amorós, D. Ribes-Pérez, M.C Roman-Martinez, A. Linares-Solano, 1996. Selective porosity development by calcium-catalysed carbon gasification. *Carbon* 34, 869–878.
- ⁵⁶ A.J. Juhola, 1970. Optimisation of the Regeneration Procedure for Granular Activated Carbon. Report 17020 DAO 07/70, USEPA, Cincinnati, OH.

⁵⁷ J. Rivera-Utrilla, M.A. Ferro-García, C. Moreno-Castilla, J.P. Joly, 1994. Thermal desorption of chlorophenols from activated carbon. Influence of the treatment atmosphere. *Carbon* 32 (4), 743-746.

⁵⁸ M.A. Ferro-García, E. Utrera-Hidalgo, J. Rivera-Utrilla, C. Moreno-Castilla, J.P. Joly, 1993. Regeneration of activated carbons exhausted with chlorophenols. Original Research Article. *Carbon* 31, 857-863.

⁵⁹ V. Amicarelli, G. Baldassarre, L. Liberti, 1980. Investigation of low temperature regeneration of activated carbon. *Journal of Thermal Analysis* 18, 155-160.

⁶⁰ A.B. Thomsen, 1998. Degradation of quinoline by wet oxidation-kinetic aspects and reaction mechanism. *Water Research* 32, 136-146.

⁶¹ K. Naito, K. Huang, A. Endo, M. Nakaiwa, T. Akiya, H. Yanagishita, T. Nakane, 2001. New system for electric power generation by wet oxidation of biomass ethanol. *Journal Chemical Engineering Japan* 34, 1545-1548.

⁶² F. Jin, J. Cao, Z. Zhou, T. Moriya, H. Enomoto, 2004. Effect of lignin on acetic acid production in wet oxidation of lignocelulosic waste. *Chemical Letters* 33, 910-911.

⁶³ B.B. Pruden, H. Le, 1976. Wet air oxidation of soluble components in waste water. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 54, 319-325.

⁶⁴ O. Levenspiel, 1972. *Chemical Reaction Engineering*, 2nd ed., Wiley, New York.

⁶⁵ J. Beyrich, W. Gautschi, W. Regenass, W. Wiedmann, 1979. Design of reactors for the wet air oxidation of industrial waste water by means of computer simulation. *Computers and Chemical Engineering* 3, 161-165.

⁶⁶ European Environment Agency. European Pollutant Emission Register (EPER): Pollutant Data from EU27 as in 2004. <http://eper.ec.europa.eu/eper/> (Last time consulted: 20.12.11).

⁶⁷ Organization for Economic Co-operation and Development (OECD). The 2004 OECD List of High Production Volume Chemicals. <http://www.oecd.org/dataoecd/55/38/33883530.pdf> (Consultado por última vez: 20.12.11)

⁶⁸ U.S. National Library of Medicine. Hazardous Substances Data Bank: 4-Nitrophenol Profile. <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/f?temp/~eheJMQ:2>. (Consultado por última vez: 20.12.11)

⁶⁹ Z.I. Bhatti, H. Toda, K. Furukawa, 2002. *Water Research* 36, 1135-1142.

⁷⁰ G. Eichenbaum, M. Johnson, D. Kirkland, P. O'Neill, S. Stellar, J. Bielawne, R. DeWire, D. Areia, S. Bryant, S. Weiner, D. Desai-Krieger, P. Guzzie-Peck, David C. Evans, A. Tonelli, 2009. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 55, 33-42.

⁷¹ Y. Hsu, H. Yang, J. Chen, 2004. The enhancement of de biodegradability of phenolic solution using preozonation based on high ozone utilization. *Chemosphere* 56, 149-158.

⁷² C. Yoon, S. Cho, S. Kim, S. Ha, 2001. Catalytic wet air oxidation of p-nitrophenol (PNP) aqueous solution using multi-component heterogeneous catalysts. *Water Science Technology* 43 (2), 229-236.

⁷³ [<http://weblogs.madrimasd.org>]

⁷⁴ P. Howard, 1989. *Handbook of environmental fate and exposure data for organic chemical. Volume I Large production and priority pollutants*. Lewis Publishers, Chelsea, Michigan, USA.

⁷⁵ C. Giles, T.H. MacEwan, S.N. Nakhwa, D. Smith, 1960. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurements of specific surface areas of solids. *Journal of Chemical Society* 786, 3973-3993.

⁷⁶ A. Mollah, C. Robinson, 1996. Pentachlorophenol adsorption and desorption characteristics of granular activated carbon. *Water Research* 30 (12), 1901-1915.

⁷⁷ H. Freundlich, 1906. Over the adsorption in solution. *Physical Chemical* 57, 384-470.

⁷⁸ I. Langmuir, 1916. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. *Journal of American Chemical Society* 38, 2221-2295.

⁷⁹ K.V. Kumar, K. Porkodi, F. Rocha, 2008. Isotherms and thermodynamics by linear and non-linear regression analysis for the sorption of methylene blue onto activated

carbon: Comparison of various error functions. *Journal of Hazardous Materials* 151 (2-3), 794-804.

⁸⁰ Y.S. Ho, 2004. Selection of optimum sorption isotherm. *Carbon* 42 (10), 2115-2116.

⁸¹ Y. Ho, J. Porter, G. McKay, 2002. Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: Copper, nickel and lead single component systems. *Water, Air, & Soil Pollution* 141 (1), 1-33.

⁸² J. Ng, W. Cheung, G. McKay, 2002. Equilibrium studies of the sorption of Cu (II) ions onto chitosan. *Journal of Colloid and Interface Science* 255 (1), 64-74.

⁸³ S. Lagergren, 1989. Zurtheorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe, *Kungliga Svenska Vetenskapsakad. Handlingar* 24, 1-39.

⁸⁴ W. Plazinski, W. Rudzinski, A. Plazinska, 2009. Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review. *Advances in Colloid and Interface Science* 152 (1-2), 2-13.

⁸⁵ K.V. Kumar, S. Sivanesan, 2006. Pseudo second order kinetics and pseudo isotherms for malachite Green onto activated carbon: Comparison of linear and non-linear regression methods. *Journal of Hazardous Materials* 136 (3), 721-726.

⁸⁶ B. Hameed, A. Rahman, 2008. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material. *Journal of Hazardous Materials* 160 (2-3), 576-581.

⁸⁷ I. Tan, A. Ahmad, B. Hameed, 2008. Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Hazardous Materials* 154 (1-2), 337-346.

⁸⁸ Y.H. Ho, G. McKay, 1999. Pseudo-second order model for sorption process. *Process Biochemistry* 34, 578-584.

⁸⁹ W. Weber, J. Morris, 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division Proceedings American Society Civil Engineers* 89, 31-59.

⁹⁰ K. Vijayaraghavan, J. Jegan, K. Palanivelu, M. Velan, 2005. Batch and column removal of copper from aqueous solution using a brown marine alga *Turbinariaornata*. Chemical Engineering Journal, 106 (2), 177-184.

⁹¹ K.H. Chu, 2003. Prediction of two-metal biosorption equilibria using a neural network. The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection, 3 (1), 119-127.

⁹² H.C. Thomas, 1944. Heterogeneous ion exchange in a flowing system. Journal of the American Chemical Society 66 (10), 1664-1666.

⁹³ Z. Aksu, F. Gönen, 2004. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. Process Biochemistry 39 (5), 599-616.

⁹⁴ D.O. Cooney, 1999. Adsorption design for wastewater treatment, CRC Pres, INC., Boca Raton (Florida), USA.

⁹⁵ Y.H. Yoon, J.H. Nelson, 1984. Application of gas adsorption kinetics I. A theoretical model for respirator cartridge service life. American Industrial Hygiene Association Journal 45 (8), 509-516.

3 MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

En este capítulo se describen los materiales, así como los sistemas y procedimientos experimentales empleados en este trabajo. De este modo, además del carbón activado objeto de estudio y el adsorbato correspondiente, se detallan las técnicas de análisis utilizadas en la caracterización de los adsorbentes (limpio, saturado y regenerado). Asimismo, se describe la instalación y el procedimiento empleado en los ensayos de adsorción, regeneración térmica (en una y dos etapas, así como regeneración térmica seguida de activación), y de regeneración por oxidación húmeda (desorción, oxidación, y regeneración por oxidación húmeda propiamente dicha). Por último, se define la metodología seguida para trabajar en ciclos de adsorción-desorción, con ambos tratamientos, y el estudio económico implicado en la estimación de las condiciones óptimas.

3.1 MATERIALES

3.1.1 Adsorbato

En este trabajo se ha empleado como adsorbato p-nitrofenol (PNF), compuesto fenólico suministrado por *Sigma-Aldrich S.A*, con riqueza del 99%, y sin purificación adicional. Dicho adsorbato presenta la estructura molecular que se muestra en la Figura 3.1.

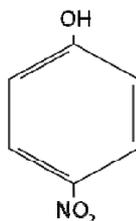


Figura 3.1. Estructura molecular del PNF.

En la tabla 3.1 se muestran las principales características de dicha sustancia.

Tabla 3.1. Características principales de PNF.

Fórmula	Peso molecular, u.m.a	Punto de ebullición, °C	Punto de fusión, °C	Solubilidad (25 °C), g L ⁻¹
C ₆ H ₅ NO ₃	193,11	279	113	16

Las disoluciones acuosas de PNF requeridas para la realización de todas las experiencias fueron preparadas con agua destilada.

3.1.2 Adsorbente

Para llevar a cabo el presente estudio se seleccionó como adsorbente un carbón activado comercial denominado Carbsorb 40 (CB) de la casa *Chemviron Carbon*. La elección de la muestra se realizó en base a que presentara buenas características texturales y químicas para el proceso de adsorción. A su vez, dicho adsorbente está indicado para el tratamiento de agua potable, recuperación de aguas subterráneas, filtración de agua para uso doméstico y otras aplicaciones industriales en las que se precise la eliminación de materia orgánica.

El carbón CB es un carbón granular preparado a partir de hulla bituminosa, por ello, posee una elevada resistencia frente a la abrasión originada por el transporte, las tensiones mecánicas y los contralavados. Además, ostenta una serie de propiedades que explican su elevada eficiencia de adsorción en un amplio rango de aplicaciones, tales como elevado valor de superficie aparente y carácter esencialmente microporoso, granulometría idónea para aplicaciones con necesidad de una reducida pérdida de carga y se encuentra catalogado de acuerdo a la norma EN12915, relativa a "*Productos químicos utilizados en el tratamiento del agua destinada al consumo humano. Carbón activado granulado. Parte 2: Carbón activado granulado reactivado*".

Previo a su uso, el carbón activado fue tamizado a un tamaño de partícula de 750 μm para realizar los ensayos de adsorción y regeneración y un tamaño adicional (390 μm) para llevar a cabo los experimentos cinéticos de adsorción en dinámico.

3.2 CARACTERIZACIÓN DE CARBONES ACTIVADOS

3.2.1 Caracterización textural

Para la caracterización textural del carbón activado CB, el mismo saturado y los carbones activados regenerados a partir de este último, se han empleado las técnicas de adsorción física de N_2 a 77 K, porosimetría de mercurio, medida de densidades por desplazamiento de helio y mercurio y microscopía electrónica de barrido (SEM). De

entre estas técnicas, la adsorción de N_2 a 77 K ha sido aplicada a todos los carbones, mientras que el resto de ellas se aplicaron a muestras representativas seleccionadas.

3.2.1.1 Adsorción de nitrógeno a 77 K

Las isothermas de adsorción de N_2 a 77 K se realizaron en un equipo semiautomático AUTOSORB-1 (Quantachrome) dotado de dos estaciones para desgasificación y análisis de muestras.

Previo al análisis, la muestra a analizar era desgasificada a 300 °C durante 12 h. La masa inicial empleada fue aproximadamente de 1 g.

Los datos experimentales de volumen de N_2 adsorbido, V (cm^3g^{-1}), para cada presión relativa, P/P_0 , fueron analizados empleando los métodos descritos en el apartado 2.1.3.1.1: a) modelo de Brunauer, Emmett y Teller (B.E.T., ec. 2.8) para el cálculo de la superficie específica B.E.T. (S_{BET})¹; b) método de Dubinin-Radushkevich (DR, ec. 2.10) para el volumen de microporos (V_{mi})²; c) procedimiento de Gregg y Sing para la estimación del volumen de mesoporos (V_{me})³; d) y método α_S de Sing (ec. 2.11), para el cálculo de la superficie externa (S_{EXT}), empleando en este último caso como material de referencia no poroso el propuesto por Rodríguez-Reinoso y col.⁴ preparado a partir de hueso de aceituna. El valor de la superficie interna (S_{INT}) se determinó por diferencia entre el valor de S_{BET} y S_{EXT} .

3.2.1.2 Porosimetría de mercurio

La distribución de porosidad de los carbones activados en las regiones de meso y macroporos se determinó mediante porosimetría de mercurio empleando un porosímetro AUTOPORE IV 4900 (Micromeritics), cuyo límite de detección es 3 nm. El porosímetro está provisto de dos puertos para realizar la intrusión de mercurio a baja presión y una cámara de alta presión.

Los datos experimentales de presión, P , y volumen de intrusión, V , se analizaron empleando la ecuación de Washburn (ec. 2.15) para obtener las curvas de intrusión frente a diámetro de poro (V frente a D) y distribuciones de tamaños de poro (dV/dD frente a D). Los volúmenes de macroporos (V_{ma}) se calcularon como el volumen de intrusión de mercurio correspondiente a un diámetro de poro de 50 nm, y los volúmenes

de mesoporos (V_{me}), como la diferencia entre el valor anterior y el valor de intrusión correspondiente a un diámetro de 3 nm (límite inferior de detección del equipo).

3.2.1.3 Densidad por desplazamiento de Helio

La determinación de la densidad por desplazamiento de helio, se efectuó utilizando un estereopícnómetro de helio (Quantachrome). Previo al análisis, el carbón fue desecado en la estufa durante 12 horas.

3.2.1.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Para el estudio de la morfología superficial de las muestras mediante microscopía electrónica de barrido se empleó un microscopio de presión variable (Quanta 3D FEG, FEI).

Para el análisis, 50 mg de carbón se depositaron en probetas de aluminio, que eran cubiertas con cintas conductoras de carbono, y posteriormente revestidas con Rd-Pd durante 1 min para prevenir cargas locales durante el análisis. La toma de imágenes se realizó en el modo de alto vacío bajo un potencial de aceleración de 20 kV, con electrones secundarios.

3.2.2 Caracterización química

Para la caracterización de la química superficial del carbón activado CB y de los carbones activados regenerados se ha empleado la técnica de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) y la determinación del Punto de Carga Cero (PCZ) de acuerdo al método de titulación descrito por Carrot y col.⁵. Además, mediante el acoplamiento de un detector de rayos X a la técnica de microscopía electrónica de barrido, se realizó el análisis de espectroscopía de energías dispersivas de rayos X, que proporcionó información cualitativa y cuantitativa acerca de la química elemental de la superficie de los sólidos.

3.2.2.1 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier

Los espectros de absorción FT-IR de los carbones activados se determinaron en un espectrómetro Perkin-Elmer 1720 que opera en el intervalo de número de onda comprendido entre 450 y 4000 cm^{-1} .

Previo al análisis, se prepararon pastillas empleando KBr como agente dispersante y aglomerante. Para ello se mezclaba la muestra a analizar (previo secado a 110 °C durante 12 h) con KBr, y se obtenía una mezcla con una masa total de 250 mg, y una relación muestra:KBr de 1:450. La mezcla era prensada en una prensa hidráulica (Perkin-Elmer), dónde se aplicaba una carga de 10 t cm⁻² durante 10 min. En cada análisis se efectuaron 40 barridos con una resolución de 2 cm⁻¹. Del espectro de la muestra, se sustrajo el correspondiente al blanco (pastilla preparada de la misma manera descrita anteriormente, pero que contenía sólo KBr).

3.2.2.2 Punto de Carga Cero

Para llevar a cabo la determinación del PCZ se emplea el método propuesto por Carrot y col.⁵ derivado del método de Boehm⁶. Mediante la metodología de Carrot se opera del siguiente modo: se pesan aproximadamente 0,5 g de cada uno de los carbones activados a los cuáles se les añade 10 ml de disolución de NaNO₃, 0,1 M. Las suspensiones se introducen en un baño termostático con agitación durante 48 horas a temperatura constante de 25 °C. Posteriormente éstas son filtradas con papel Whatman #1 y se mide el pH de cada una de las disoluciones con un microelectrodo CRISON.

3.3 ENSAYOS DE ADSORCIÓN DE PNF SOBRE CARBÓN ACTIVADO

3.3.1 Equilibrio de adsorción

El método experimental seguido para estudiar la adsorción en carbones activados ha sido el método de inmersión que, en líneas generales, consiste en mantener en contacto en régimen de agitación y temperatura constantes, una determinada cantidad de adsorbente con un volumen de disolución de adsorbato de concentración conocida, hasta que se alcance el equilibrio de adsorción-desorción. Debido a la adsorción del adsorbato en el adsorbente, se producirá una variación de la concentración de la disolución, que permitirá cuantificar la cantidad adsorbida a partir de la diferencia entre las concentraciones iniciales y de equilibrio. De este modo, si disoluciones de adsorbato de diferente concentración se ponen en contacto con una misma cantidad de adsorbente o viceversa, se puede definir la correspondiente isoterma de adsorción, a partir de la representación de la cantidad adsorbida ($\text{mg}_{\text{adsorbato}}/\text{g}_{\text{adsorbente}}$) frente a la concentración de adsorbato en equilibrio (mg L^{-1}).

En dichos ensayos se pesaron 10 mg de adsorbente, los cuales fueron añadidos a tubos de ensayo, y se adicionaron 10 mL de disolución de PNF de concentraciones determinadas (0,01–3 g L⁻¹). Estos experimentos se realizaron en un baño termostático, P SELECTA (Unitronic), con agitación en movimiento vaivén, a una temperatura de 25,0 ± 0,1 °C. La concentración de PNF de las suspensiones fue determinada mediante espectrofotometría UV-Vis a la longitud de onda, λ , de 225 nm (espectrofotómetro UNICAM, He λ ios- α).

A valores prefijados de tiempo de contacto, determinados a partir del estudio cinético, se procedió a separar por centrifugación la disolución del carbón.

Por otra parte, a partir de la capacidad de adsorción de PNF de los adsorbentes, se determinó la eficiencia de la regeneración (ER) mediante la ecuación (3.1):

$$ER(\%) = \frac{\text{capacidad de adsorción del carbón regenerado}}{\text{capacidad de adsorción del carbón fresco}} \cdot 100 \quad [3.1]$$

Para los carbones regenerados, dada la poca cantidad disponible de carbón, se estudió la adsorción en un punto, previo análisis de que las condiciones iniciales de concentración de PNF garantizaban la saturación del mismo.

Mediante calibración previa se verificó el cumplimiento de la Ley de Lambert-Beer para el rango de concentraciones usado con un coeficiente de correlación de 0,9998. La medida de las absorbancias fue realizada por triplicado, encontrándose que el error medio relativo de las concentraciones medidas en fase líquida fue en todos los casos inferior a 0,001%.

3.3.2 Cinética de adsorción

3.3.2.1 Estudios en Batch

Para el estudio cinético en batch se puso en contacto el adsorbente (10 mg) con la disolución de PNF (100 mL) en matraces Erlenmeyer, los cuales fueron introducidos en el baño termostático citado para los ensayos de adsorción. Desde el instante inicial, se tomaron muestras de disolución a periodos de tiempo establecidos hasta detectar estabilidad en las medidas de concentración (225 nm en espectrofotómetro UV-Vis UNICAM, He λ ios- α).

Para el estudio cinético se varió la concentración inicial (0,05 y 0,1 g L⁻¹), el pH (3, 6, 9 y 12), y la temperatura (25, 35 y 45 °C) del sistema de adsorción.

3.3.2.2 Estudios dinámicos en lecho de carbón

Esta serie experimental fue desarrollada en el Departamento de Industrias de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires, dentro del grupo de investigación PINMATE (Programa de Investigación y Desarrollo de Fuentes Alternativas de Materias Primas y Energía), durante una de las estancias de investigación realizadas por la autora de esta memoria.

Para los experimentos continuos de adsorción se utilizó una columna acrílica, fabricada a medida, de 1,6 cm de diámetro interno y 34 cm de altura (Figura 3.2). En la misma se introdujo una masa conocida de carbón activado totalmente empacado. Previamente a las medidas, el lecho de carbón era lavado con agua destilada para eliminar todo el aire que se encontraba en los intersticios del mismo. Además, para completar el volumen de la columna se rellenaba la misma con pequeñas esferas de vidrio, por encima y por debajo del lecho de carbón, y en los extremos de la columna se colocaban mallas metálicas para impedir la pérdida de material.

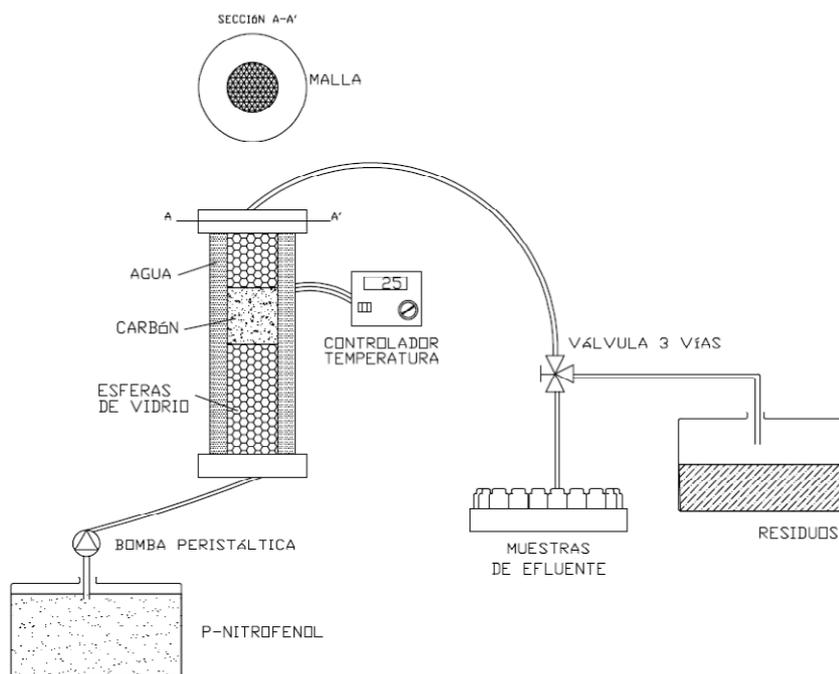


Figura 3.2. Columna de adsorción para estudios dinámicos.

Una vez preparada la columna, se alimentaba la misma con una disolución de PNF de $0,2 \text{ g L}^{-1}$ de concentración. Para hallar las mejores condiciones de cinética y adsorción se estudió la variación del tamaño de partícula de adsorbente ($177,5$ y $375 \text{ }\mu\text{m}$), profundidad del lecho ($2,7$ y $5,7 \text{ cm}$) y flujo de PNF (11 y $5,5 \text{ mL min}^{-1}$). El flujo de PNF fue ajustado usando una bomba peristáltica (Masterflex 1-100 rpm, Cole-Parmer) con flujo controlado. Las muestras eran recogidas a la salida de la columna a intervalos de tiempo deseados, con ayuda de una válvula senoidal y un recolector de muestras automático. Al igual que en los estudios en batch, las muestras fueron analizadas espectrofotométricamente (espectrofotómetro Shimadzu UV mini 1240).

Los experimentos fueron llevados a cabo a $25,0 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$, para ello, se usó un sistema termostatzado (Lauda Ecoline E 300) que envolvía la columna y era alimentado continuamente por agua a la temperatura deseada, utilizando un termopar interno conectado a un controlador digital (Iea, Micro 80).

La caracterización del sistema de adsorción en columna fue realizada a partir de las curvas de ruptura, obtenidas mediante la determinación del tiempo de ruptura, t_r , (el tiempo al cual la concentración de PNF en el efluente alcanza el 5% de la concentración de entrada) y el tiempo de agotamiento, t_a , (el tiempo al cual la concentración de PNF en el efluente alcanza el 95% de la concentración de entrada)^{7,8,9}.

La nomenclatura elegida para estas series experimentales ha sido Caudal/Profundidad del lecho/Tamaño de partícula. Dado que la aplicación de los modelos se hará de forma lineal y no lineal, se incluirá en la denotación otro término con las letras L y NL, respectivamente. En el caso de que sólo sea la representación experimental de los valores obtenidos aparecerá en el último término el sufijo EXP. Por ejemplo, para un ensayo realizado con un caudal de 11 mL min^{-1} , una profundidad de lecho de $5,7 \text{ cm}$ y el menor tamaño de partícula ($177,5 \text{ }\mu\text{m}$), cuyos datos experimentales han sido ajustados a algún modelo no lineal, la nomenclatura sería: $11/5,7/177,5/\text{NL}$.

3.4 SATURACIÓN DEL CARBÓN ACTIVADO

Las disoluciones acuosas de PNF para la saturación del carbón activado fueron preparadas con agua destilada. El procedimiento llevado a cabo para la saturación del adsorbente consistió en poner en contacto durante 5 días (previos ensayos de tiempo de

equilibrio e isothermas de adsorción), 5 g de carbón activado con una disolución de 3g L⁻¹ de PNF en un recipiente de 1 L de capacidad. Las suspensiones fueron termostalizadas a 25 °C y agitadas mecánicamente. Posterior a ese tiempo, las disoluciones eran filtradas y el carbón activado agotado se secaba en un horno a 50 °C durante 24 horas. Finalmente, se determinaba la masa de carbón saturado mediante pesada.

3.5 REGENERACIÓN DEL CARBÓN ACTIVADO

3.5.1 Regeneración Térmica

En este apartado se detalla la instalación experimental y el procedimiento seguido para llevar a cabo la regeneración térmica, en las configuraciones que han sido estudiadas: mediante termogravimetría, y en la instalación experimental desarrollada en el laboratorio, en una y dos etapas (con craqueo), y con activación adicional.

3.5.1.1 Termogravimetría

La regeneración térmica de los carbones saturados mediante análisis termogravimétrico (TG) se realizó usando una Termobalanza (TA Instruments). Los carbones fueron sometidos a calentamiento hasta 900 °C con una rampa de calentamiento variable (5-20 °C min⁻¹) en atmósfera de Argón, con un caudal de éste de 100 cm³min⁻¹.

Este equipo se encuentra acoplado a un espectrómetro de masas (Tecnovat, Pfeifer), de modo que es posible conocer cualitativamente la composición del gas generado durante la degradación térmica.

Tabla 3.3. Condiciones de regeneración del carbón activado CB mediante regeneración térmica. Experiencias de termogravimetría.

Ensayos	Rampas, °C min ⁻¹
TG/5	5
TG/10	10
TG/15	15
TG/20	20

3.5.1.2 Regeneración térmica a escala de laboratorio.

Las experiencias de regeneración a escala de laboratorio, fueron desarrolladas de forma secuencial, siguiendo el siguiente esquema:

- Regeneración en una etapa o regeneración mediante pirólisis (RT), en un reactor.
- Regeneración con craqueo del gas generado (RC), produciéndose la pirólisis del carbón saturado en el primer reactor, y la gasificación con vapor de agua del gas resultante en el segundo reactor.
- Regeneración térmica seguida de activación física (Act), en un reactor.

La Figura 3.3 muestra un esquema general de la instalación empleada para la regeneración con craqueo, por tratarse de la configuración más compleja. Las otras dos situaciones, ambas con un reactor, pueden describirse a partir de la simplificación de dicha Figura, como se muestra posteriormente.

Comenzando pues, con la configuración empleada para las experiencias de regeneración con craqueo, en la Figura 3.3, puede apreciarse que en la instalación se emplean dos reactores cilíndricos en serie; cada uno de los cuales se halla alojado en un horno eléctrico. Los dos reactores son iguales; consistiendo en un tubo de acero refractario de 700 mm de longitud, 42 mm de diámetro externo en su parte superior y 40 mm de diámetro externo en su parte inferior. Este cambio de sección permite que los reactores queden sujetos a los hornos por ajuste de forma y se reduzcan las pérdidas de calor. El diámetro interno de los reactores es de 36 mm. La tapa de ambos puede desmontarse por medio de una rosca para operaciones de carga/descarga y mantenimiento. Por su parte, el reactor 1 (R1) está provisto de una cesta de malla que se desliza mediante un hilo de acero inoxidable y puede ser desplazada a lo largo de éste. En la zona lateral existe una entrada para el gas de alimentación (en este caso, N_2), y en la parte superior del reactor existe una salida para gases que se comunica con el segundo reactor. Entre dicha conexión existe un aislante de fibra de vidrio para minimizar las pérdidas de calor. El reactor 2 (R2), sin carga, posee una entrada inferior por la que se alimenta el gas proveniente del primer reactor, y otra entrada lateral, por la que se introduce vapor de agua, para el craqueo de dicho gas. En su parte superior también existe una salida para gases y productos condensables.

Como ha sido indicado, cada reactor se encuentra alojado en un horno. Estos hornos, también de tipo cilíndrico, tienen una potencia máxima de 1000 W, y unas dimensiones de 360 mm de alto, diámetro externo de 220 mm y diámetro interno de 41 mm. El horno se sustenta mediante una estructura metálica, a la que va fijada por medio de dos pinzas.

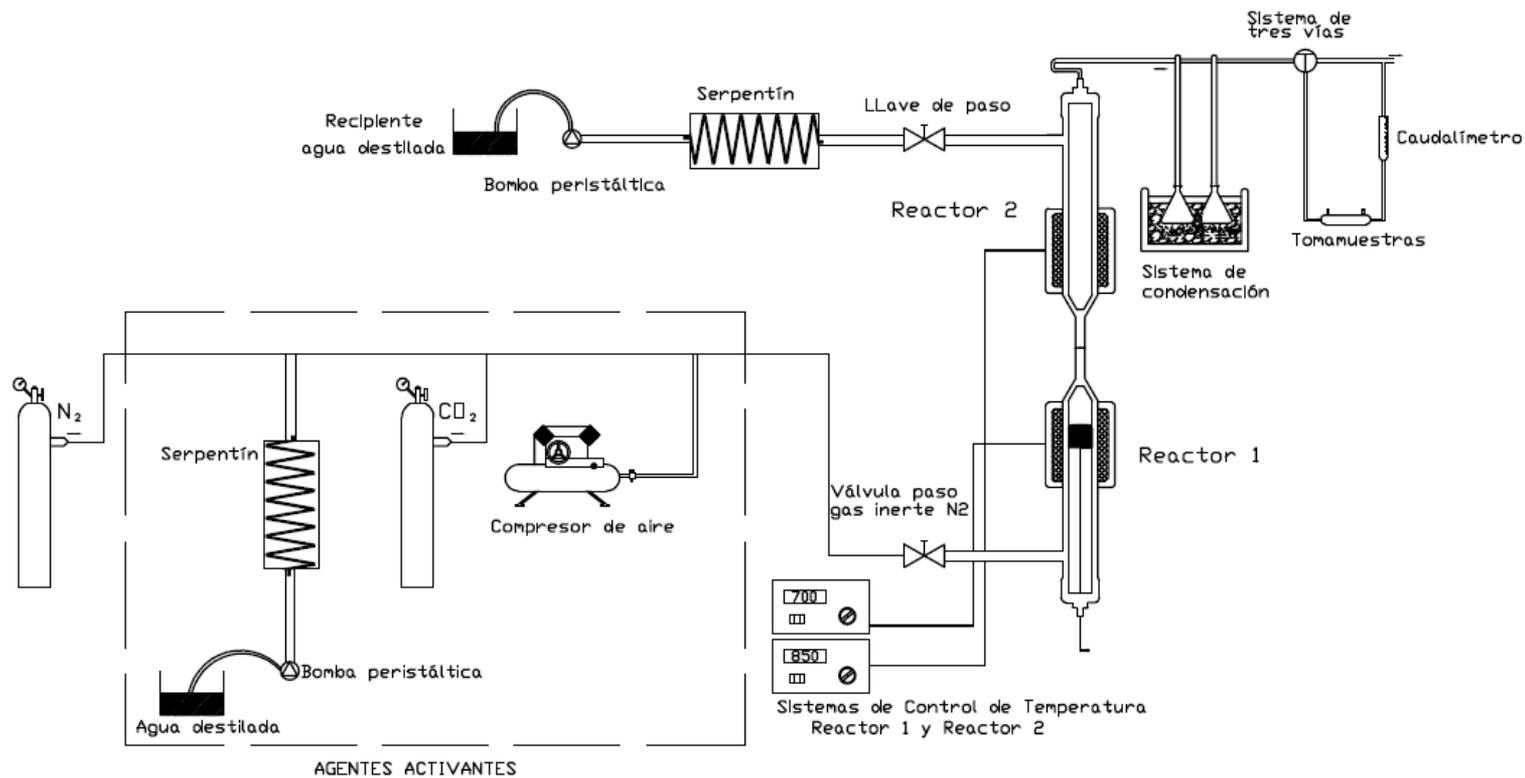


Figura 3.3. Esquema de la instalación experimental con dos reactores.

La temperatura de cada horno es regulada mediante un controlador de tipo PID, y permite emplear diferentes rampas de calentamiento.

Durante el proceso, los gases producidos en el reactor son conducidos hacia un sistema de enfriamiento compuesto por dos matraces conectados entre sí, sumergidos en agua con hielo, para recoger la fracción condensable.

Una vez enfriados los gases, éstos se hacen pasar por un sistema tomamuestras (ampollas de vidrio), el cual será retirado periódicamente para analizar el contenido de los gases correspondientes a las condiciones ensayadas. En el circuito experimental, este sistema está dispuesto de tal forma que el tomamuestras está conectado por un extremo a la válvula de tres vías y por otro al caudalímetro. La composición de cada muestra de gas es analizada mediante cromatografía de gases, empleando dos cromatógrafos de gases (HRGC 4000A de la marca KONIK). Estos aparatos están provistos de un detector TCD y una columna Carboxen 1000, que permite analizar la composición de los gases almacenados, cada uno calibrado en unas determinadas condiciones. Los cromatógrafos operan con gases de arrastre diferentes; uno utiliza helio (He) y se emplea para medir las cantidades de aire, monóxido de carbono (CO), metano (CH₄) y dióxido de carbono (CO₂), mientras que el otro utiliza nitrógeno (N₂) como gas portador y analiza la cantidad de hidrógeno (H₂).

En cuanto a los gases alimentados a la instalación, la atmósfera inerte durante la regeneración es garantizada mediante la alimentación de nitrógeno en el primer reactor (botella comercial del 99,999% de pureza, Linde). Para las experiencias realizadas con craqueo, el vapor de agua necesario para la gasificación es producido mediante el calentamiento de agua destilada en un horno eléctrico. Dicho horno dispone en su interior de un serpentín, por el que circula el agua, impulsada por una bomba peristáltica (M312, Gilson) a distintos caudales, para su posterior alimentación al segundo reactor, ya en estado vapor.

Como puede deducirse, las experiencias de regeneración térmica con un reactor han empleado la configuración anterior, prescindiendo del segundo reactor y sus elementos asociados (producción y alimentación de vapor de agua).

Por otra parte, para los ensayos de regeneración con posterior activación física, la instalación es similar a la de un reactor, con algunas modificaciones. Por una parte, una

vez transcurrido el calentamiento en atmósfera inerte (N_2), y mantenida dicha atmósfera a 700 °C durante 40 minutos, éste es sustituido por el agente activante, que será alimentado en las condiciones de caudal establecidas.

Se emplearon de forma diferenciada tres agentes activantes: CO_2 (comercial, pureza del 95%, Air Liquid), aire (ambiental, aspirado por un compresor) y vapor de agua (generado mediante el sistema descrito anteriormente, pero alimentado esta vez al primer reactor).

Las condiciones de operación utilizadas en cada una de las series se resumen en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Condiciones de regeneración del carbón activado CB mediante regeneración térmica.

Ensayos	Régimen Isotérmico, °C	Rampa, ($T_{final}=900$ °C), °C min ⁻¹	Caudal de vapor, g min ⁻¹	Caudal de CO_2 , g min ⁻¹	Caudal de aire, g min ⁻¹
RT con R1	R1 = 500/700/900	15/20/25	-	-	-
RC	R1 = 700 R2 = 700/800/900	-	0,3/0,7/1,1	-	-
	T, °C	t, min			
	R1 = 850 (CO_2)	30/60/300	-	40	-
Act.	R1 = 360 (Aire)	90/180	-	-	100
	R1 = 850 (Vapor)	30/45/60/75/90	0,4	-	-
	R1 = 850 (Vapor)	30/60	0,6	-	-

La nomenclatura elegida para estas series ha sido la siguiente: para regeneración térmica con el reactor 1, RT/T para los ensayos realizados en régimen isotérmico y RT/Rampa para los realizados en dinámico; las experiencias para craquear el gas generado en la regeneración responden a la nomenclatura RC/TR1/TR2/Caudal de vapor, es decir, si se realiza un ensayo de regeneración térmica con craqueo del gas generado a 700 °C en el primer reactor y 900 °C en el segundo, con un caudal de vapor de 1,1 g min⁻¹, se reconocería con el nombre de RC/700/900/1,1; por último, a las activaciones se les ha asignado la nomenclatura de Act/TR1/t/Caudal del gas que corresponda (V, C y A para vapor, CO_2 y aire, respectivamente), por ejemplo, un experimento de regeneración térmica seguida de activación a 850 °C, 40 min y un caudal de 0,4 g min⁻¹ de caudal de vapor de agua sigue la designación Act/850/40/0,4V.

3.5.2 Regeneración mediante oxidación húmeda

En el estudio de regeneración húmeda, la experimentación ha sido organizada del modo que se indica, en tres etapas diferenciadas:

- Ensayos de oxidación de PNF en fase acuosa.
- Ensayos de desorción de PNF adsorbido sobre el carbón CB.
- Ensayos de oxidación húmeda de PNF adsorbido sobre el carbón activado CB.

3.5.2.1 Ensayos de oxidación de PNF en fase acuosa

El procedimiento seguido en la oxidación del PNF es el siguiente: se prepara una disolución de PNF de concentración conocida ($0,1 \text{ g L}^{-1}$), se introducen 433 mL de dicha disolución en el reactor y se cierra éste mediante las abrazaderas de fijación de la tapa.

A continuación, se introduce en el controlador la temperatura que se desee alcanzar ($140\text{-}200 \text{ }^\circ\text{C}$) y una vez adquirida ésta, se regula la agitación deseada ($100\text{-}600 \text{ rpm}$). Acto seguido, se toma la primera muestra de disolución abriendo ligeramente la válvula e inmediatamente después se abre la llave de oxígeno para que dicho gas entre al interior del reactor, tomando este momento como tiempo cero de la reacción.

Este proceso se realiza a distintos intervalos de tiempo hasta detectar una variación nula de la concentración.

La concentración de PNF en la disolución fue analizada por espectrofotometría UV/Vis.

3.5.2.2 Ensayos de desorción de PNF adsorbido sobre el carbón activado

En este caso, en el interior del reactor se introduce una masa de 0,5 g de carbón activado saturado de PNF y 433 mL de agua destilada y se inicia el calentamiento bajo las condiciones de temperatura correspondientes. En ningún momento se abre la válvula que da paso al oxígeno, sólo hay desorción del PNF adsorbido sobre el carbón, como consecuencia del nivel térmico adquirido por el sistema.

El modo de proceder a la extracción de la muestra es el mismo que en el apartado anterior.

3.5.2.3 Ensayos de oxidación húmeda de PNF adsorbido sobre el carbón activado (Regeneración húmeda)

El procedimiento en estos experimentos es una combinación de los métodos descritos en los apartados 3.5.2.1 y 3.5.2.2. En este caso, el carbón saturado está contenido en el reactor (0,5 g), y el oxígeno se introduce justamente después de haber tomado la primera muestra, esto es, cuando se ha alcanzado la temperatura deseada (160-200 °C), momento que se toma como tiempo cero, como se ha comentado anteriormente.

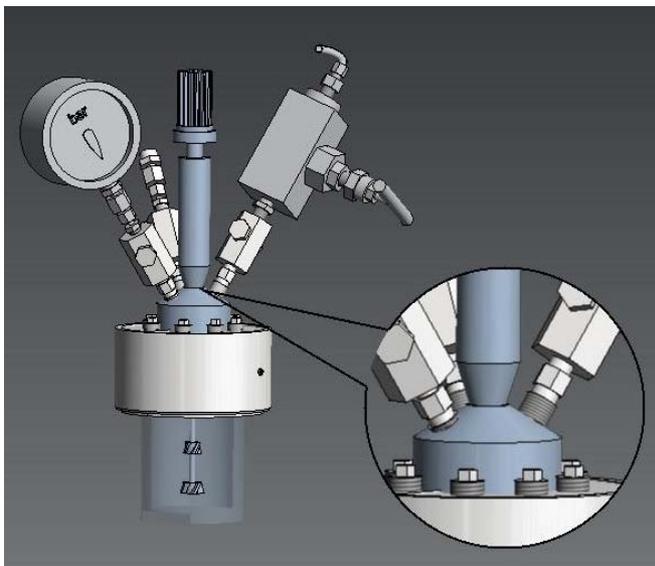
La instalación experimental utilizada para la realización de los procesos descritos anteriormente se muestra en la Figura 3.4. Los elementos más característicos de la misma son: reactor cilíndrico a presión, de acero inoxidable, con una capacidad de 500 mL, diseñado para alcanzar presiones de hasta 200 bar y temperaturas de hasta 250 °C. La instalación consta también de un orificio de entrada de gases, en nuestro caso oxígeno, otra apertura de salida de muestras líquidas, un tercer orificio para la salida de gases y uno último para introducir la sonda de temperatura, todos ellos practicados en la tapa del reactor que también es de acero inoxidable. El cierre del reactor se realiza mediante unas abrazaderas que fijan la tapa a una cubeta cilíndrica. A su vez, se colocan en ambas, tapa y cubeta cilíndrica, unas juntas de grafito consiguiendo la hermeticidad por el contacto grafito-grafito entre la tapa y la cubeta cilíndrica.

Para el sistema de alimentación de oxígeno, en la tapa de acero del reactor se encuentra anclado el manómetro, fijo a uno de los orificios de salida de una válvula en forma de T, que desemboca en el interior del reactor y cuyo orificio de entrada está fijo a una válvula de todo o nada, que da paso a los gases al interior del reactor. La cantidad de oxígeno que se introduce en el reactor se regula mediante el manorreductor de baja de la botella de oxígeno.

La toma de muestras del interior de la cubeta se consigue mediante la apertura parcial de una válvula de aguja desde la apertura de extracción de muestras líquidas. Las muestras salen directamente a un tubo de ensayo para ser analizadas a continuación.

La temperatura en el interior del reactor se controla mediante un control diferencial de temperatura.

Por último, para el sistema de control de velocidad, un controlador se encargará de la regulación de la velocidad de agitación, permitiendo trabajar en un rango de revoluciones por minuto comprendido entre 1 y 600.



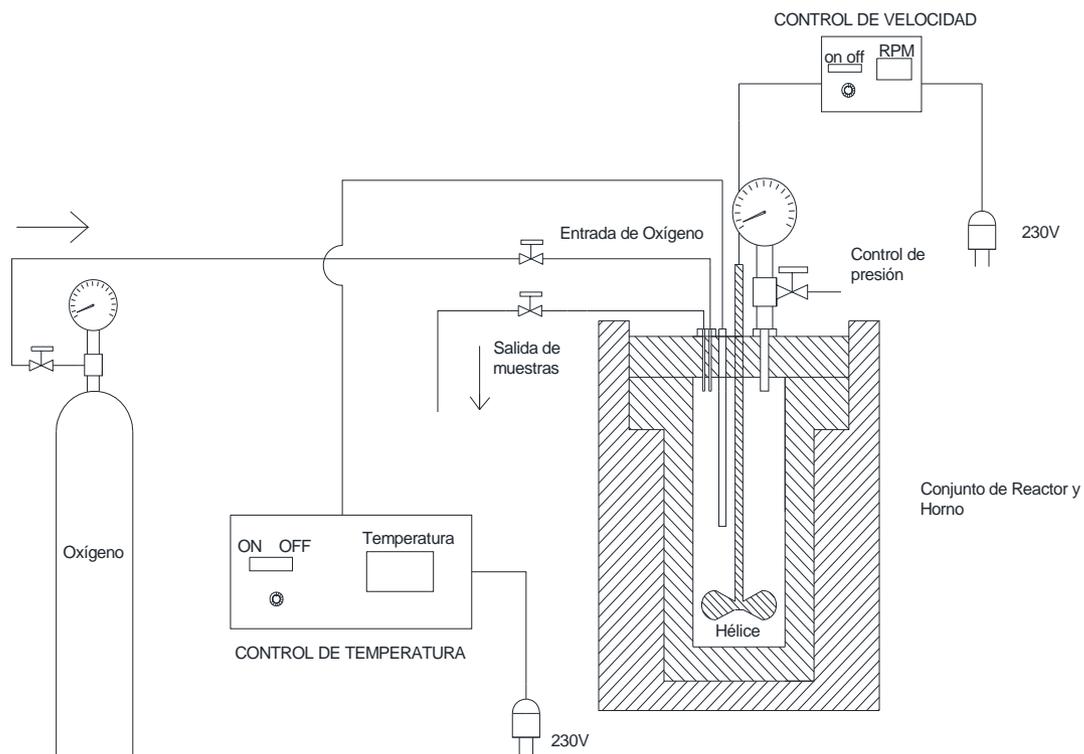


Figura 3.4. Instalación experimental para la regeneración de carbón activado mediante oxidación húmeda.

Las condiciones empleadas para cada caso se esquematizan en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4. Condiciones de regeneración del carbón activado CB mediante oxidación húmeda.

Ensayos	T, °C	Presión parcial O ₂ , bar	Velocidad, rpm
Oxidación PNF (Ox)	140/160/180/200	3/6/9/12	100/600
Desorción PNF (Des)	140/160/180/200	-	100/600
Oxidación PNF adsorbido en CB (RH)	160/180/200	3/6/9/12	100/200/400/600

La nomenclatura seguida para cada experiencia lleva la secuencia Ensayo/T/Presión parcial de O₂/Velocidad; por ejemplo, el ensayo realizado de regeneración húmeda a 180 °C, 12 bar de presión parcial de oxígeno y 600 rpm, respondería a la nomenclatura RH/180/12/600.

3.5.3 Ciclos adsorción-regeneración

Para llevar a cabo los ciclos de adsorción-regeneración en las experiencias descritas, se partía de una masa conocida de carbón activado saturado dependiendo del tipo de regeneración (0,02 g para regeneración térmica/termogravimetría, 2 g regeneración térmica/activación y 0,5 g regeneración mediante oxidación húmeda). Las condiciones experimentales para cada tipo de regeneración, se eligieron en base a los resultados más favorables, determinados en las series previas.

Una vez regenerado el carbón, se analizaba la porosidad de la muestra mediante adsorción de N_2 a 77 K a fin de evaluar la capacidad de adsorción recuperada por el carbón activado. Asimismo, la realización de un punto de la isoterma de adsorción de PNF, permitía conocer la eficiencia de regeneración, referida al adsorbato, de acuerdo con la ecuación [3.1]. Seguidamente, se saturaba de nuevo la muestra regenerada en el proceso anterior, y se repetía el procedimiento tantas veces como fuera necesario hasta agotar el adsorbente por encima de un determinado porcentaje y dar por finalizados los ciclos.

En los casos en que el adsorbente presentaba una eficiencia de regeneración cercana al 100%, a pesar de ser usado en varios ciclos, se optó por finalizar la serie cuando el número de éstos era igual a 7.

Los ciclos obtenidos para cada serie experimental realizada han sido asignados con la misma nomenclatura de la experiencia a la cual corresponden, interponiendo la letra C de ciclo y el número del ciclo al que corresponde. Por ejemplo, el ciclo 3 de regeneración térmica seguida de activación de vapor de agua a 850 °C y 40 minutos se ha denominado C3/Act/850/40/0,4V.

3.6 ESTUDIO ENERGÉTICO

Al objeto de estimar el consumo energético asociado a cada uno de los procesos de regeneración estudiados, se midió, mediante un contador monofásico (MK-60-LCD-RS485) el consumo eléctrico en kwh. Al controlador monofásico se le acopló un equipo centralizador de impulsos, con cuatro entradas. Dicho equipo Al mismo, se le acopló un equipo centralizador de impulsos de 4 entradas para la lectura de los impulsos y dispone de memoria para almacenar valores de hasta 32 bits.

El equipo es un mini PLC, el cual dispone de inteligencia para controlar los dispositivos y de un puerto de comunicación Ethernet para comunicarse con el PC.

Por otro lado, permite la visualización en tiempo real de todos los equipos, conociendo en todo momento el comportamiento de la instalación. Además, el registro de históricos se realiza de manera automática. El usuario no debe configurar opción alguna más que el periodo de almacenamiento para iniciar el registro. Asimismo, el usuario tiene la posibilidad de imprimir cualquier gráfico o tabla generada por el software.

3.7 BIBLIOGRAFÍA

¹ S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming, E. Teller, 1940. On a theory of the Van der Waals adsorption of gases. *Journal of the American Chemical Society* 62, 1723-1729.

² M.M. Dubinin, in: D.A. Candenhead (Ed.), *Progress in Surface and Membrane Science*, Vol. 9, Academic Press, London, 1975

³ S.J. Gregg, K.S.W. Sing, 1982. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Ed. Academic Press, Londres.

⁴ F. Rodríguez-Reinoso, J.M. Martín-Martínez, C. Prado-Burguete, B. McEnaney, 1987. A Standard Adsorption isotherm for the characterization of activated carbons. *The Journal of Physical Chemistry* 91, 515-516.

⁵ P.J.M. Carrot, R.A. Roberts, K.S.W. Sing, 1987. Standard nitrogen adsorption data for non-porous carbons. *Carbon* 25, 769-770.

⁶ H.P. Boehm, *Advances in Catalysis*. Eley, D.D.H. Pines., P.B. Weisz, 2 Edición, pp 192., Academic Press, New York. (1966)

⁷ Y.S. Al-Degs, M.A.M. Kharaisheh, S.J. Allen, M.N. Ahmad, 2009. Adsorption characteristics of reactive dyes in columns of activated carbon. *Journal Hazardous Materials* 165, 944-949.

⁸ P.A. Kumar, S. Chakraborty, 2009. Fixed-bed column study for hexavalent chromium removal and recovery by short-chain poly aniline synthesized on jute fiber. *Journal Hazardous Materials* 162, 1086-1098.

⁹ K. Vijayaraghavan, Y.S. Yun, 2008b. Polysulfone-immobilized *Coryne bacterium glutamicum*: a biosorbent for reactive black 5 from aqueous solution in an up-flow packed column. *Chemical Engineering Journal* 145, 44-49.

4 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1 CARACTERIZACIÓN TEXTURAL Y QUÍMICA DEL CARBÓN ACTIVADO CARBSORB 40

En esta sección, se abordará el conocimiento exhaustivo de las características texturales y superficiales del carbón activado Carsorb-40 (CB) empleado en nuestro estudio.

En la Tabla 4.1, donde se muestra el análisis elemental del carbón CB, puede observarse que el carbón tiene una composición formada en mayor medida por C, con una presencia importante de oxígeno. La baja proporción de N y S garantizan que la emisión de compuestos nitrogenados y sulfurosos sea mínima durante el tratamiento térmico del carbón.

Tabla 4.1. Análisis elemental del carbón activado CB.

C	H	N	S	O*
83,1	0,94	0,26	-	15,70

*(Determinado por diferencia al 100%)

La isoterma de adsorción de N_2 a 77 K del carbón CB (Figura 4.1) es propia del tipo I de la clasificación B.D.D.T.¹, característica de materiales microporosos. Se observa que el proceso de adsorción tiene lugar de manera muy importante a bajos valores de P/P_0 y luego, una vez llenados los microporos con el adsorbato, la cantidad adsorbida es aproximadamente constante, con lo que existe un plateau bien definido. Estos rasgos corresponden a una adsorción en monocapa, en la que la cantidad adsorbida aumenta con la presión hasta alcanzar un valor límite, correspondiente al recubrimiento de la superficie por una monocapa. Mediante aplicación a los datos de adsorción de N_2 a 77 K del modelo B.E.T. (ec. 2.8), Dubinin-Radushkevich (ec. 2.10) y método de Greag y Sing², modificado según la variante de Reinoso y col.³ (esto es, tomando el V_{mi} como el determinado a partir de D.R.), se determinó el valor del área superficial específica BET, (S_{BET}), volumen de microporos (V_{mi}) y de mesoporos (V_{me}), respectivamente. Del mismo modo, mediante la aplicación del método α_s (ec. 2.11) se evaluó la superficie externa, S_{EXT} . El valor correspondiente al porcentaje de superficie interna, S_{INT} , se calculó asumiendo $S_{INT} = S_{BET} - S_{EXT}$. Los valores obtenidos se encuentran tabulados en la Tabla 4.2.

Como puede apreciarse de la Tabla 4.2, el carbón activado CB posee un elevado valor de superficie específica y volumen de microporos, y casi despreciable desarrollo de mesoporosidad.

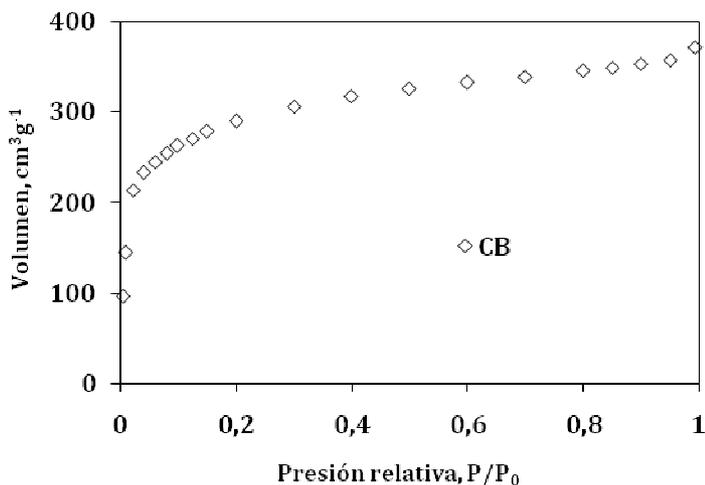


Figura 4.1. Isoterma de adsorción de N₂ a 77 K del carbón activado CB.

Tabla 4.2. Características texturales del carbón activado CB a partir de adsorción de N₂ a 77 K.

S_{BET}, m²g⁻¹	V_{mi(DR)}, cm³g⁻¹	V_{me}, cm³g⁻¹	S_{EXT}, m²g⁻¹	S_{INT}, %
930	0,490	0,063	78	97

Por otro lado, el análisis SEM-EDX del carbón CB (Figura 4.2), revela la presencia de partículas distribuidas heterogéneamente en la superficie del carbón. Estas partículas podrían estar asociadas a cenizas fundidas o partículas sinterizadas a partir de los componentes inorgánicos inherentes al material de partida⁴. En los precursores orgánicos, la materia inorgánica constituyente, en un inicio finamente dispersada, puede tender a aglomerarse durante el proceso de carbonización, conocido como “etching” o “pitting effect”⁵).

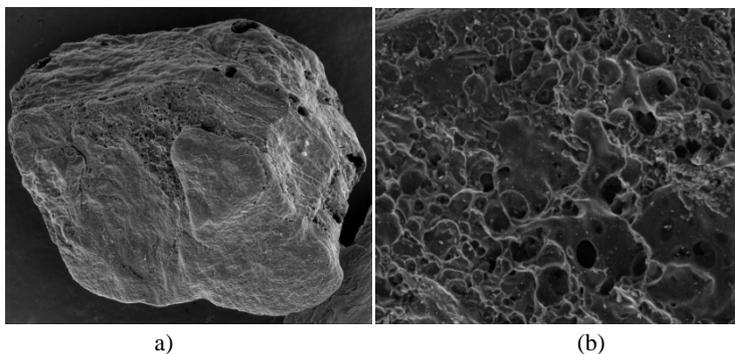


Figura 4.2. Micrografías SEM del carbón activado CB. Aumento: a) 150 y b) 2500.

Además, en la Figura 4.2 (b), se aprecia que las paredes de estas cavidades y la superficie entre ellas son muy lisas, sin exhibir rugosidades ni presencia significativa de poros detectables a estos aumentos (macroporos o mesoporos grandes), lo cual es consistente con el carácter microporoso de este carbón.

Para el estudio de la química superficial del carbón CB se determinó su punto de carga cero, PCZ, por el método descrito en el apartado 2.1.3.2.3. Su PCZ resultó ser 10,74, indicando el carácter básico del adsorbente.

4.2 ADSORCIÓN DE PARANITROFENOL

El estudio de un proceso concreto de adsorción requiere conocer los datos de equilibrio y la cinética de adsorción⁶. Los datos de equilibrio son obtenidos de las isotermas de adsorción y se usan para evaluar la capacidad de los carbones activados para adsorber una molécula particular. Dichos datos constituyen la primera información experimental, y los mismos son complementados con estudios cinéticos para determinar la resistencia a la transferencia de masa externa y los coeficientes de difusión efectivos. Asimismo, con el objeto de aportar información relevante para el diseño de los filtros, se han realizado estudios dinámicos en lecho fijo. Estos estudios en columna se usan para determinar, a partir de las curvas de ruptura, los requisitos del tamaño del sistema, el tiempo de contacto, y los ratios de uso del carbón.

4.2.1 Equilibrio de adsorción

Cuando un carbón activado entra en contacto con una disolución acuosa existe un sistema de dos fases, que consiste en una fase sólida, la superficie del carbón activado, y

una fase líquida, la disolución, que contiene cantidades variadas de especies iónicas y moleculares, así como sus complejos.

La capacidad de adsorción de un carbón activado está determinada por la estructura física o porosa de éste, así como por la estructura química de la superficie del carbón. El hecho de que las capas aromáticas se ordenen al azar durante el proceso de preparación del carbón activado, causa una variación en la disposición de la nube electrónica del esqueleto del carbón, y da como resultado la creación de electrones desapareados y valencias incompletamente saturadas, lo que indudablemente influye en las propiedades de adsorción de los carbones activados.

La adsorción de compuestos orgánicos por materiales carbonosos es un proceso complejo, puesto que, hay un gran número de variables implicadas⁷. En particular, aspectos como la solubilidad, pK_a y tamaño de la molécula, punto de carga cero del carbón y el pH del medio juegan un papel muy importante en el mecanismo de adsorción, las cuales influenciarán en la mayor o menor afinidad adsorbente-adsorbato, además obviamente, de las características de porosidad del carbón.

Dependiendo de la naturaleza de las fuerzas implicadas, la adsorción puede ser de dos tipos: adsorción física y quimisorción. En el caso de la adsorción física, el adsorbato se enlaza a la superficie por fuerzas de Van der Waals, que son relativamente débiles. Por su parte, la quimisorción, implica una interacción química mediante diferentes mecanismos, como formación de puentes de H_2 , reacciones de complejación o compartición de electrones entre las moléculas de adsorbato y la superficie del adsorbente, implicando un enlace mucho más energético.

En el estudio llevado a cabo para la adsorción de PNF en disolución acuosa se ha variado el pH del medio; por ello, y para facilitar la comprensión de los resultados obtenidos, es preciso considerar previamente que esta variable influye en el estado iónico/molecular del adsorbato, llevando cada una de estas posibilidades a la existencia de diferentes mecanismos de adsorción.

El PNF se disocia en medio acuoso de acuerdo al equilibrio descrito en la Figura 4.3.

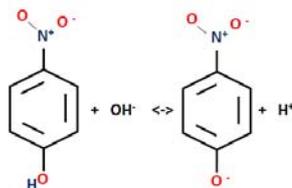


Figura 4.3. Equilibrio de ionización del PNF.

Por una parte, si el pH del medio es menor que el pK_a del adsorbato ($pK_a = 7,11$), éste se encontrará fundamentalmente en estado molecular como se deduce de su diagrama de especiación (ver Figura 4.4). Estudios previos acerca de la influencia de los sustituyentes de la molécula de PNF (NO_2 y OH), en la adsorción en carbones activados, han mostrado que ninguno de estos sustituyentes está implicado directamente mediante interacciones específicas con los grupos oxigenados del carbón. Su influencia en la adsorción está relacionada con el hecho de que contribuyen en mayor o menor grado a potenciar las característicasceptoras del anillo aromático de la molécula⁸.

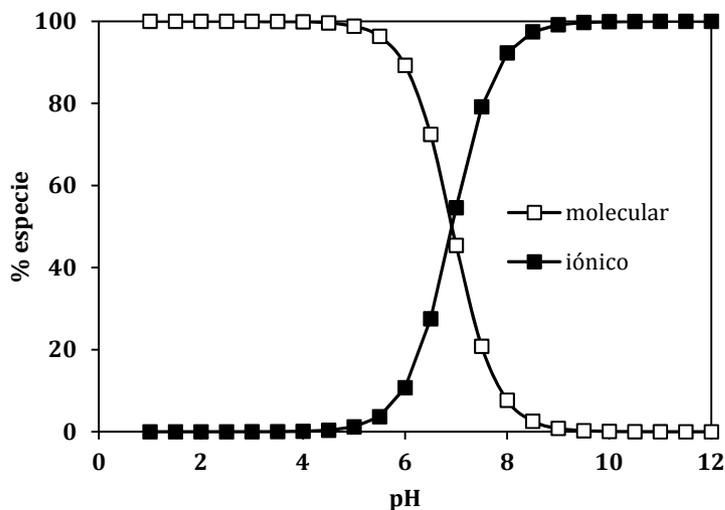


Figura 4.4. Diagrama de especiación del PNF.

En la bibliografía se proponen dos mecanismos para la adsorción del PNF molecular en disolución acuosa sobre carbones activados⁸. El primero de ellos contempla la formación de complejos del tipo donador-aceptor de electrones, en los que los grupos oxigenados del carbón actuarían como dadores de electrones, y el anillo bencénico del PNF como aceptor. La segunda posibilidad involucra interacciones dispersivas π - π entre los electrones de los planos basales del carbón y el anillo bencénico de la molécula.

Por otra parte, si el pH del medio es cercano o mayor que el pK_a del PNF, una mayor o menor fracción de éste se encuentra en su forma ionizada, como anión fenolato (Figura 4.3).

En estos casos, la contribución a la adsorción de interacciones electrostáticas atractivas o repulsivas entre el anión fenolato y las cargas superficiales del carbón ha de ser también tenida en cuenta. Cuando el pH del medio sea mayor que el PCZ de los carbones, se originará un transvase de cargas positivas de la superficie del carbón a la disolución, de modo que la primera quedaría cargada negativamente. De forma análoga, si el pH es menor que el punto de carga cero del carbón, la superficie de éste quedaría cargada positivamente. En cualquier caso, una mayor lejanía entre los dos parámetros causa una mayor densidad de carga positiva o negativa, para cada caso.

Estas cargas superficiales serían las responsables de la existencia de interacciones electrostáticas atractivas o repulsivas entre el adsorbato iónico y el carbón, si la superficie de éste tiene carga positiva o negativa, respectivamente.

Para poder analizar el equilibrio de adsorción de PNF en disolución acuosa para el carbón activado CB, se realizó la correspondiente isoterma. Se procedió a la determinación de la cantidad de PNF adsorbido por gramo de adsorbente (q_{eq} , $mg\ g^{-1}$) y de la concentración de equilibrio (C_{eq} , $mg\ L^{-1}$), siguiendo el método experimental descrito en el apartado 3.3.1. Dicho método puede presentar como fuente de error la lentitud con que las moléculas de soluto se desplazan en el seno de la disolución hacia la interfase sólido-líquido. Por esta razón, en estudios de adsorción en disolución resulta esencial la agitación y verificación de la consecución del equilibrio de adsorción-desorción. Por ello, previo al estudio de adsorción propiamente dicho, se realizó un estudio cinético al objeto de determinar el tiempo de equilibrio necesario. Dichos resultados serán presentados en el apartado posterior.

La representación de los valores de q_{eq} en función de C_{eq} , a pH 2, 7 (sin ajuste) y 12, a la temperatura de $25,0 \pm 0,5\ ^\circ C$, se recoge en las Figuras 4.5, 4.6 y 4.7.

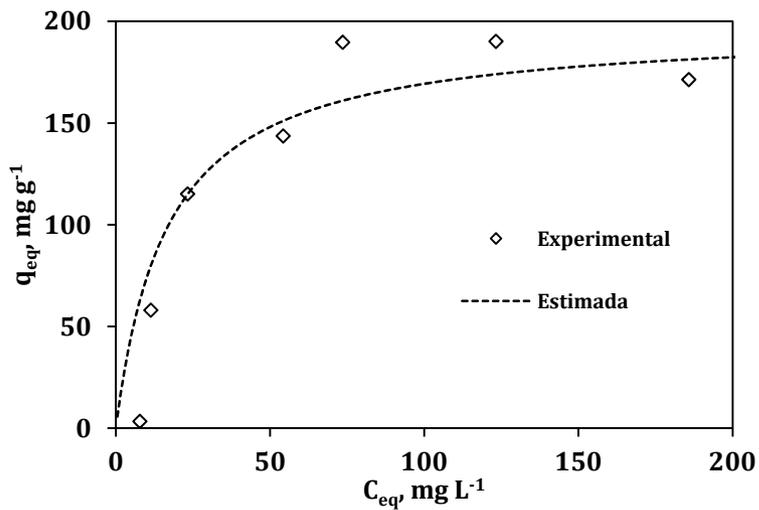


Figura 4.5. Isotherma de adsorción de PNF a pH = 2 ($\lambda = 225$ nm).

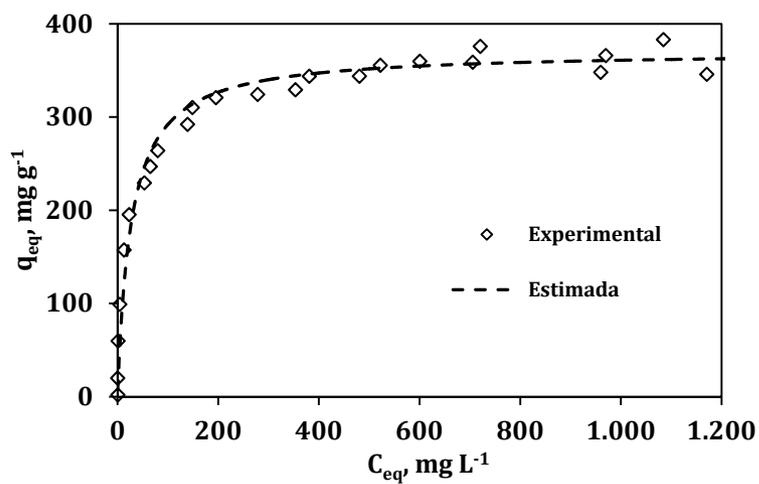


Figura 4.6. Isotherma de adsorción de PNF a pH = 7 ($\lambda = 225$ nm).

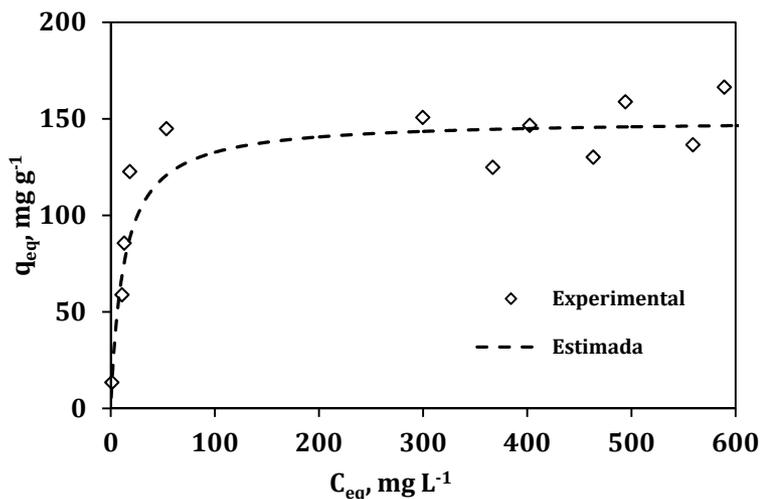


Figura 4.7. Isoterma de adsorción de PNF a pH = 12 ($\lambda = 225$ nm).

Las isotermas más comunes pueden ser catalogadas de acuerdo a la clasificación tipo L de Giles⁹ descritas en el apartado 2.3.1. Aplicadas a la adsorción de aromáticos, estas isotermas sugieren que los anillos aromáticos se adsorben paralelos a la superficie y no existe una fuerte competencia entre el adsorbato y el agua para ocupar los centros de adsorción¹⁰.

Por otra parte, este tipo de isoterma suele presentarse cuando el adsorbente muestra elevada afinidad por el soluto. Hasta tal punto sucede así, que cuando el material se pone en contacto con disoluciones diluidas del adsorbato se produce la retención de casi la totalidad de éste. Como consecuencia de ello, la cantidad retenida a valores bajos de C_e aumenta rápidamente, y esto se traduce en la aparición de una primera rama casi vertical en la isoterma.

En principio, cabría pensar que una afinidad más elevada puede significar una mayor capacidad de retención del adsorbente, lo cual, no es necesariamente así; si bien, en la inmensa mayoría de las veces una mayor afinidad se correlaciona con una superficie y una porosidad más adecuada, o bien con que la retención del soluto tiene lugar según un proceso de quimisorción.

A mayores valores de C_{eq} se alcanza una meseta prácticamente horizontal, que puede representar el recubrimiento de la superficie del sólido por una monocapa completa de moléculas de soluto.

En estudios de adsorción de solutos en disolución por sólidos adsorbentes, siempre que la afinidad que presente el adsorbente por el soluto sea mucho mayor que por el disolvente, lo cual parece aplicable a estos sistemas de adsorción a la vista de las Figuras 4.5, 4.6 y 4.7 y/o se trabaje con disoluciones diluidas, resulta factible ajustar los datos de adsorción obtenidos a la ecuación de la isoterma de Langmuir (ecuación 2.15). Su utilización ha sido una herramienta de gran utilidad en una gran variedad de sistemas de adsorción, ya que permite obtener información acerca de la capacidad adsorbente de los carbones activados para retener el PNF en disolución acuosa y establecer conclusiones sobre el mecanismo a través del cual transcurre el proceso.

En las Figuras 4.5, 4.6 y 4.7 se presenta junto con los resultados experimentales de adsorción, la curva obtenida en cada caso del ajuste al modelo de Langmuir (Estimada). Como puede apreciarse, puede considerarse que las isotermas obtenidas se ajustan de forma bastante satisfactoria a la isoterma de Langmuir.

En la Tabla 4.3 se muestran los valores obtenidos de los parámetros correspondientes al ajuste de Langmuir, capacidad máxima de adsorción, q_{eq} , constante de equilibrio, b , y coeficientes de correlación, r^2 .

Tabla 4.3. Parámetros del modelo de Langmuir en la adsorción de p-nitrofenol (PNF).

pH	$q_{eq}, \text{mg g}^{-1}$	$b, \text{L g}^{-1}$	r^2
2	197,57	0,060	0,9736
7	370,70	0,037	0,9958
12	149,62	0,078	0,9750

La adsorción de fenol y compuestos fenólicos en fase líquida en adsorbentes carbonosos ha sido ampliamente estudiada¹¹. En cuanto a los estudios realizados para la adsorción de fenol, la mayoría de ellos revelan que la capacidad de adsorción aumenta con la basicidad del carbón^{12,13,14}.

Para explicar dicho comportamiento se han propuesto tres mecanismos, los cuales se citan a continuación: interacciones dispersivas π - π , formación de enlaces de hidrógeno, y formación de complejos dador-aceptor. Los primeros dos mecanismos fueron propuestos por Coughlin y Ezra¹⁵ en 1968, y el tercer mecanismo fue propuesto por Mattson y col.¹⁶ en 1969. En ese momento, se indicó que el fenol se adsorbía en una posición plana sobre las capas de grafeno, y para que se diese esa situación, las fuerzas impulsoras de la

adsorción debían deberse a interacciones dispersivas π - π entre el anillo aromático del fenol y la estructura aromática de las capas de grafeno.

De este modo, Coughlin y Ezra propusieron que los grupos oxigenados superficiales ácidos, los cuales están situados en los bordes de los planos basales, eliminan electrones del sistema π -electrón, creando huecos positivos en la banda de conducción π de los planos del grafito. Esto llevaría a interacciones más débiles entre los electrones π del anillo aromático del fenol y los electrones π de los planos basales, reduciendo de ese modo la adsorción del fenol. Coughlin también propuso que los enlaces de hidrógeno de las moléculas de agua, al oxidar a los grupos funcionales, pueden jugar un papel importante en la adsorción de compuestos fenólicos. En este caso, Coughlin adoptó la proposición de Dubinin de que las moléculas de agua adsorbidas en los grupos oxigenados se convierten en centros secundarios de adsorción, los cuales retienen otras moléculas de agua por medio de enlaces de hidrógeno. Como resultado, los complejos de agua asociados se forman dentro de los poros del carbón. Estos complejos podrían impedir la migración de las moléculas orgánicas a una gran parte de la superficie activa. Este mecanismo fue descartado por Coughlin, cuyos resultados indicaron que los complejos de oxígeno superficiales no tenían ninguna influencia sobre la adsorción de fenol a partir de soluciones concentradas.

Mattson y col. sugirieron que los compuestos aromáticos se adsorben en el carbón por medio del mecanismo complejo dador-aceptor, con el oxígeno del carbonilo de la superficie del carbón que actúa como donante de electrones y el anillo aromático del adsorbato que actúa como aceptor. Una vez que los grupos carbonilo están agotados, los compuestos aromáticos forman complejos dador -aceptor con los anillos del plano basal. De este modo, Mattson y col. explicaron que la disminución en la adsorción de fenol después de la oxidación de carbón se debe a la oxidación de los grupos carbonilo a grupos carboxilo. Como resultado, el complejo dador-aceptor electrón no puede formarse. Uno de los puntos débiles de la teoría de Mattson es que hay mucha evidencia experimental, de que, a pesar de que la oxidación del carbón aumenta su concentración de grupos CO_2 desprendidos, los grupos CO también aumentan o permanecen sin cambios¹².

Los dos mecanismos propuestos por Coughlin pueden explicar mejor muchos de los datos experimentales obtenidos hasta la fecha. Sin embargo, un mecanismo donador-aceptor de electrones no puede ser descartado completamente, ya que podría explicar

la adsorción química de compuestos fenólicos. Así, es bien conocido que la adsorción de compuestos fenólicos es parcialmente física y parcialmente química.

La reversibilidad de la adsorción del fenol fue discutida en detalle, en primer lugar, por Magne y Walker¹⁷, que anunciaron que el fenol fisisorbido puede convertirse en quimisorbido en el transcurso del tiempo o por el aumento de la temperatura. Estos autores también concluyeron que los sitios responsables para la quimisorción del fenol son sitios del área superficial activa del carbón, es decir, sitios de oxígeno libre localizados principalmente en los bordes de las capas de grafeno, mientras que la fisisorción tiene lugar en toda la superficie.

El fenol fisisorbido puede ser desorbido al tratarlo con diferentes disolventes o mediante calentamiento en atmósfera inerte logrando la eliminación del adsorbato por simple arrastre o ruptura de enlaces débiles. Sin embargo, la parte quimisorbida es muy resistente a la desorción, incluso a altas temperaturas, y frecuentemente se convierte, en la superficie del carbón, a otros productos difíciles de eliminar¹⁸. Estos productos pueden relacionarse con la condensación de los radicales aromáticos hacia la estructura sp^2 , y a la evolución de H_2 . Por tanto, este residuo reduce la capacidad de regeneración térmica de los carbones activados. Algunos autores^{18,19} también han apuntado que los complejos superficiales oxigenados juegan un papel importante en la producción de gases ligeros porque ellos actúan como centros craqueables para las moléculas de compuestos fenólicos.

La irreversibilidad de la adsorción del fenol también fue estudiada por Grant y King²⁰, durante sus estudios de regeneración mediante disolventes de carbones activados saturados con compuestos fenólicos. Estos autores formularon que la adsorción irreversible es causada por reacciones oxidativas de acoplamiento del fenol en la superficie del carbón en presencia de oxígeno molecular disuelto. Estas reacciones, las cuales eran más lentas comparadas con la fisisorción a 25 °C, producían compuestos poliméricos. En la misma línea, Vidic y col.²¹ demostraron que la presencia de oxígeno disuelto en la disolución de adsorbato incrementaba la adsorción de compuestos fenólicos en carbones activados. Esta mejora de la adsorción era debida a las reacciones de polimerización mencionadas, las cuales iban acompañadas por un significativo consumo de oxígeno y por una reducción en la recuperación de los adsorbentes por extracción con disolvente. La reacción de polimerización parece estar catalizada por la superficie básica del carbón e inhibida por la creciente acidez superficial^{21,22}. Además, en

estos estudios los grupos básicos superficiales eran de tipo pirona, y no aquellos asociados con regiones ricas en electrones dentro de las capas de grafeno del adsorbente.

Más recientemente, Terzyk²³ sugirió también que la irreversibilidad de la adsorción del fenol se debe a la creación de fuertes complejos entre el fenol y los carbonilos y grupos lactona de la superficie y a la polimerización de fenoles. Salame y Bandosz²⁴ estudiaron la adsorción del fenol a 30 y 60 °C en carbones activados oxidados y no oxidados. Llegaron a la conclusión, a partir de análisis de las isothermas que el fenol era fisisorbido por interacciones dispersivas π - π , mientras que era quimisorbido a través de la formación vía éster entre el grupo OH del fenol y los grupos superficiales carboxilo del carbón.

Todos estos estudios indican que los compuestos fenólicos adsorbidos en carbones activados están fuertemente enlazados por otras fuerzas distintas, además de las de dispersión. Éstas podrían implicar, probablemente, complejos de transferencia de carga en el que la dirección de la transferencia de electrones podría implicar polimerización bajo ciertas circunstancias sin descartarse otro tipo de enlaces. Por tanto, la investigación sobre el carácter irreversible de la adsorción y desorción de compuestos fenólicos es necesaria para aclarar dicho mecanismo.

Por otra parte, el pH de la solución es uno de los factores clave que controla el proceso de adsorción de electrolitos orgánicos débiles y polielectrolitos sobre los materiales carbonosos, debido a que controla las interacciones electrostáticas entre el adsorbente y el adsorbato, dado que, el pH de la disolución determina la carga de la superficie del carbón y la disociación o la protonación del electrolito.

Para una disolución de pH más bajo que el pH_{PZC} del carbón, la carga total o la carga superficial externa de éste, respectivamente, será en promedio positiva, mientras que una disolución con un pH mayor que pH_{PZC} será negativa. Además, el pH de la disolución también controla la disociación o ionización del electrólito a través de su pK_a . En este caso cuando se trata de adsorción de compuestos fenólicos, habrá que tener en cuenta que los electrolitos ácidos se disocian a $pH > pK_a$.

Conjugando los dos factores, resulta evidente que el pH de la disolución controlará las interacciones electrostáticas adsorbato-adsorbente y adsorbato-adsorbato, que pueden tener un efecto profundo en el proceso de adsorción^{25,26}.

El caso concreto de la adsorción de fenoles en carbón activado, diversos estudios confirman la influencia del pH de la disolución^{27,28}.

Existen estudios (Tabla 4.4)²⁸ que muestran que la eliminación era máxima a pH ácido porque los fenoles no están disociados y predominan las interacciones dispersivas. A pH básico, sin embargo, la adsorción es más baja debido a repulsiones electrostáticas entre la carga superficial negativa y los aniones fenolato y entre aniones fenolato-fenolato en la disolución. El pH al que disminuye la adsorción depende del pK_a del adsorbato y la diferencia entre el pH_{PZC} y la pH_{IEP} .

Tabla 4.4. Cantidad de compuestos fenólicos adsorbidos ($mg\ g^{-1}$) en carbón activado (CP-10) ($pH_{PZC} = 10,4$) en disolución a diferentes valores de pH.

Compuesto fenólico	pKa	pH 4	pH 7	pH 10	pH 12
Fenol	9,96	123	136	120	86
m-clorofenol	10,17	148	150	100	60
p-nitrofenol	8,80	155	154	130	58
p-cresol	8,16	143	145	103	80
m-aminofenol	7,13	123	125	91	-

Radovic y col.²⁹ investigaron los efectos en el proceso de adsorción del pH y la naturaleza de los grupos funcionales en el adsorbato aromático y el adsorbente; en sus trabajos se utilizó el carbón activado oxidado con ácido nítrico y nitrurado con amoníaco, para estudiar la adsorción de anilina y nitrobenzeno, que proporcionan, respectivamente, grupos electrón-dador y electrón-aceptor. Los resultados obtenidos por estos autores, junto con otros encontrados en la literatura, indican que la funcionalización de cualquiera de los adsorbatos o el adsorbente, que aumenta la densidad π -electrón, conduce a mayor o más fuerte adsorción cuando el proceso de adsorción es gobernado por las fuerzas de dispersión.

Cuando la adsorción de electrolitos aromáticos débiles se rige por interacciones nanoelectrostáticas, tales como dispersiones π - π o interacciones hidrofóbicas, el área del adsorbente ocupado por el adsorbato depende de la porosidad del primero y el tamaño molecular de este último. Por tanto, la adsorción de disoluciones acuosas diluidas y medidas de calorimetría de inmersión³⁰ mostraron que el fenol y el m-clorofenol se adsorben en forma de monocapas, por carbones tanto porosos como no porosos, con propiedades superficiales básicas, siempre que el adsorbato no esté disociado al pH de la

disolución. Esto no se aplica cuando los efectos del tamiz molecular reducen la accesibilidad del sistema microporoso.

En cuanto a los carbones regenerados, se realizaron las isotermas de adsorción a 25 °C en los distintos carbones estudiados. Se aprecia que el proceso de regeneración, en general, permite recuperar buena parte de la capacidad adsorbente del carbón frente al soluto. Al analizar en detalle los puntos de adsorción en función de la temperatura de regeneración y la presión parcial de oxígeno, se observa que un incremento en estas variables se traduce en una mejor regeneración del carbón. Probablemente, el aumento de temperatura en el proceso de regeneración da lugar a dos efectos contrapuestos: una mejor eliminación del soluto adsorbido, con la consiguiente liberación de los centros activos y, por tanto, una mayor capacidad adsorbente del sólido regenerado. Por otra parte, un mayor ataque del oxígeno a los centros activos, lo que probablemente da lugar a una modificación de los grupos funcionales presentes en estos centros. Si las condiciones son extremas incluso podría tener lugar una destrucción de microporos, que como se ha comentado anteriormente son los poros en los que las interacciones soluto-adsorbente son más fuertes.

Esto explicaría la existencia de unas condiciones óptimas dentro del intervalo de temperaturas estudiado. Es probable que a 160 °C no se haya eliminado todo el soluto adsorbido y que un aumento de temperatura, hasta los 180 °C, libere los centros activos de manera más eficaz. Sin embargo, los datos señalan que a 200 °C predominaría el segundo efecto, reduciéndose la afinidad y la capacidad adsorbente del carbón regenerado.

4.2.2 Cinética de adsorción

4.2.2.1 Estudio de la cinética de adsorción en batch

Las Figuras 4.8-4.10 muestran la representación de la cantidad adsorbida de PNF frente al tiempo, por el carbón activado CB, para las dos concentraciones iniciales estudiadas y los distintos pHs. Puede observarse que la velocidad de adsorción de PNF es más alta en todos los casos al inicio del proceso, encontrándose un tramo recto inicial de elevada pendiente, seguido de una zona convexa, alcanzándose seguidamente un tramo en el que la cantidad adsorbida apenas varía. Asimismo puede comprobarse que la adsorción más favorable de PNF corresponde a los pHs más ácidos, tal y como se había descrito a partir de las isotermas de equilibrio. Por otra parte, el hecho de que los pH

más básicos empeoren los resultados de adsorción, no corresponde con una cinética más lenta. De hecho, los datos experimentales parecen revelar una mayor velocidad de adsorción al inicio del proceso, en el caso de algunas experiencias como 0,05/12/25 ó 0,1/12/35.

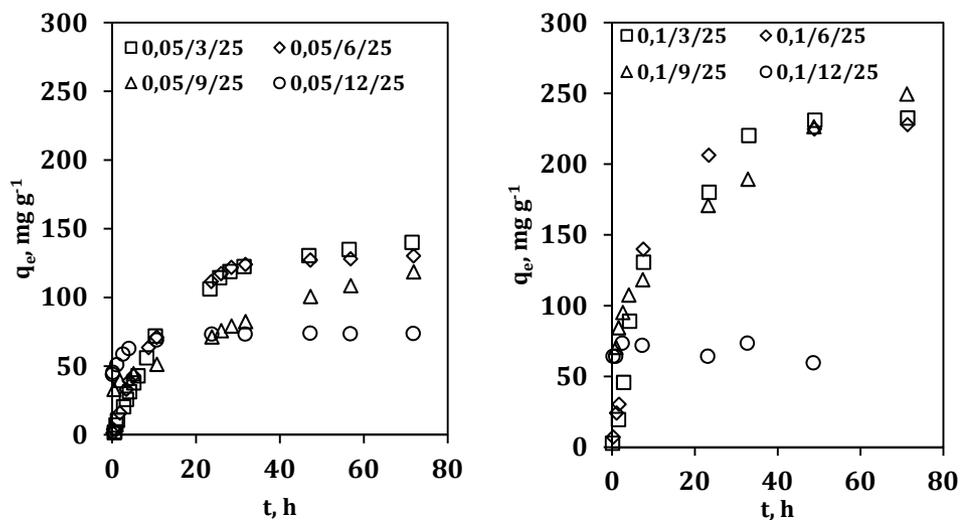


Figura 4.8. Cantidad de adsorbato adsorbido con respecto al tiempo a distintos pHs y 25 °C.

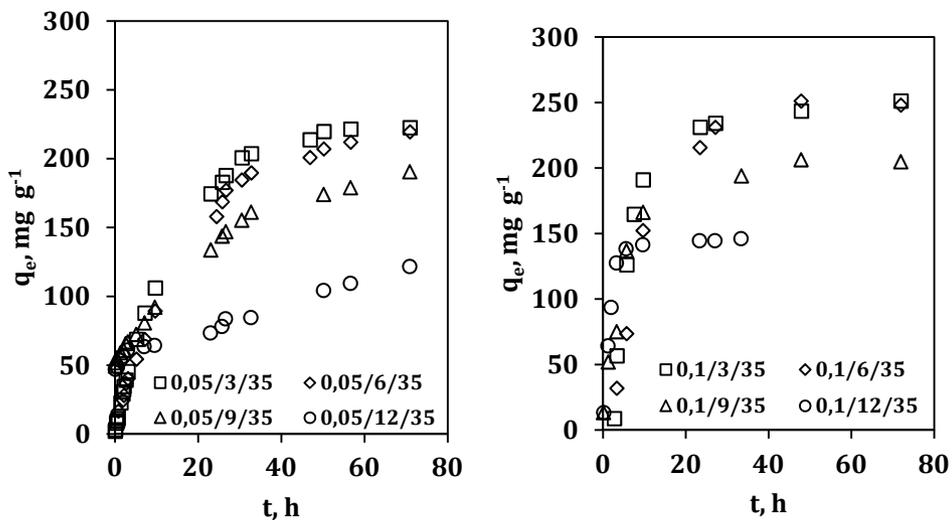


Figura 4.9. Cantidad de adsorbato adsorbido con respecto al tiempo a distintos pHs y 35 °C.

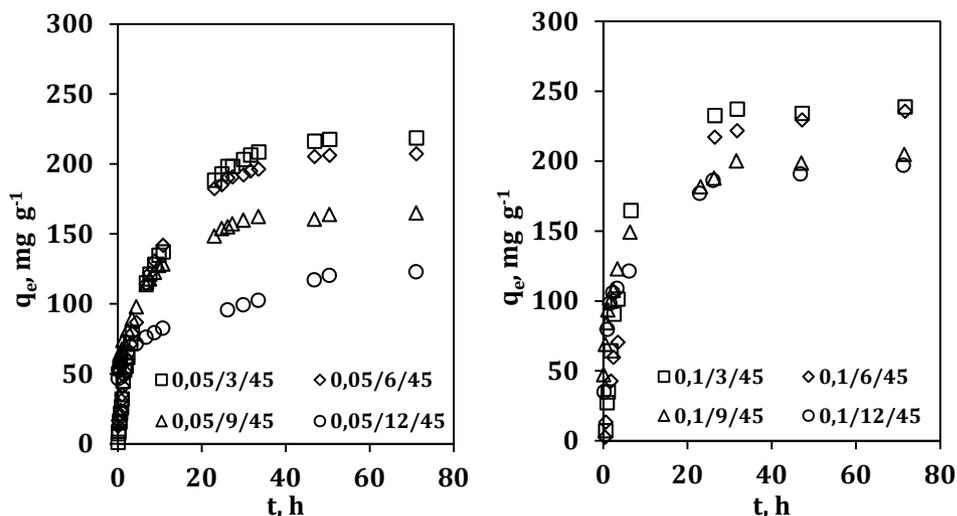


Figura 4.10. Cantidad de adsorbato adsorbido con respecto al tiempo a distintos pHs y 45 °C.

Si se ignora el recorrido que hace la molécula de adsorbato desde el seno de la disolución hasta la película que rodea al adsorbente, el proceso de adsorción en los sólidos porosos puede separarse en tres etapas:

a) Difusión a través de la disolución a la superficie externa del adsorbente (llamada película de transferencia de masa o difusión de la capa enlazante de las moléculas de soluto).

b) Difusión dentro de los poros (macro-, meso-, microporos) o capilares de la estructura interna del adsorbente hacia los sitios de adsorción.

c) Adsorción rápida del adsorbato en el adsorbente alcanzando con ello el equilibrio.

Se asume que el último paso es el más rápido, mientras que el primero y el segundo son los pasos determinantes, de forma independiente o combinados.

Habida cuenta del cambio que experimenta, tanto la carga superficial del carbón, como la molécula de PNF con el pH, establecer las razones que pueden influir en la velocidad de adsorción al modificarse dicha variable es muy complejo.

En este punto es preciso tener en cuenta el mecanismo de adsorción concluido en el apartado 2.2.1, basado principalmente en la participación de las interacciones π - π , y la contribución de interacciones electrostáticas (presentes únicamente a $\text{pH} > 7,11$, y

repulsiones a medida que aumenta la densidad de carga superficial positiva del carbón a mayores pHs).

Las curvas cinéticas muestran como en el inicio del proceso la evolución del proceso de adsorción es bastante similar para todos los pHs, y que las curvas comienzan a diferenciarse transcurridos unas pocas horas de contacto.

Una vez producido el llenado de la monocapa, la sucesiva adsorción de adsorbato se verá dificultada si existen repulsiones adsorbato-adsorbato, tal y como ocurre a pHs elevados. De acuerdo con el diagrama de especiación (Figura 4.4), la proporción de ONF disociado como anión fenolato es del 100% para $\text{pH} = 12$.

Por otra parte, el uso de una mayor temperatura favorece la velocidad de difusión del adsorbato. De acuerdo a los resultados obtenidos, podría sugerirse que el efecto de la temperatura es más fuerte que el de las repulsiones, a pHs mayores, entre los iones hidroxilo y fenolato, mitigándose la influencia del pH a la mayor temperatura (45 °C).

A continuación, se analizarán los resultados obtenidos referentes al proceso de cinética de adsorción de PNF, mediante la aplicación de los modelos 0 dimensionales.

Numerosos autores^{31,32,33} se limitan a utilizar las expresiones linealizadas de las ecuaciones de pseudo primer y pseudo segundo orden (2.34 y 2.37, respectivamente). En la práctica totalidad de los casos, los autores afirman que los datos experimentales se ajustan mejor al modelo de pseudo segundo orden que al de primer orden. Un análisis detallado del procedimiento utilizado en la linealización puede explicar este hecho. Para ello, hay que tener en cuenta que el ajuste lineal de pseudo primer orden requiere el conocimiento del valor de \bar{q} en el equilibrio (q_e). Generalmente, suele adoptarse como estimación de q_e el máximo valor experimental con el que se cuenta. El problema que representa el ajuste matemático al modelo lineal de pseudo primer orden es la presencia de la función logarítmica $\ln(q_e - \bar{q})$, que tiende a infinito a tiempos elevados, ya que \bar{q} se aproxima al valor de equilibrio, q_e . Como consecuencia, el modelo lineal de pseudo primer orden no suele ajustar los datos experimentales a tiempos elevados. En conclusión, la linealización del modelo de primer orden es una práctica frecuente pero no siempre se utiliza correctamente³⁴.

Teniendo en cuenta lo comentado anteriormente, se han aplicado los modelos 0-dimensionales al carbón activado CB utilizando el ajuste lineal y no lineal. En las figuras 4.11-4.13 se han representado nuevamente los valores de \bar{q} con respecto al tiempo, pero

en este caso con los ajustes de los modelos 0 dimensionales. Cabe destacar que en dichas figuras únicamente aparece el ajuste realizado a los pHs más bajos y al modelo de pseudo primer orden, puesto que para el resto de las opciones el ajuste no fue favorable.

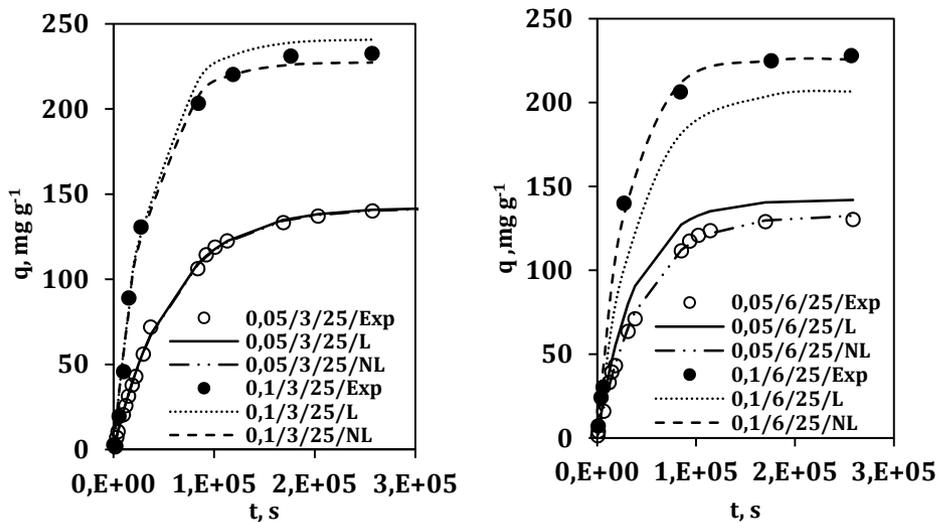


Figura 4.11. Ajustes 0 dimensionales e a 25 °C.

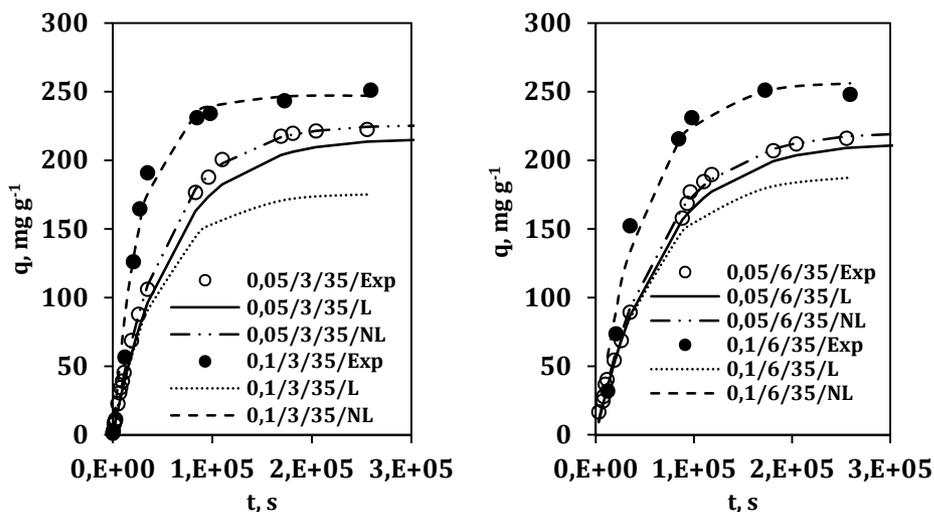


Figura 4.12. Ajustes 0 dimensionales a 35 °C.

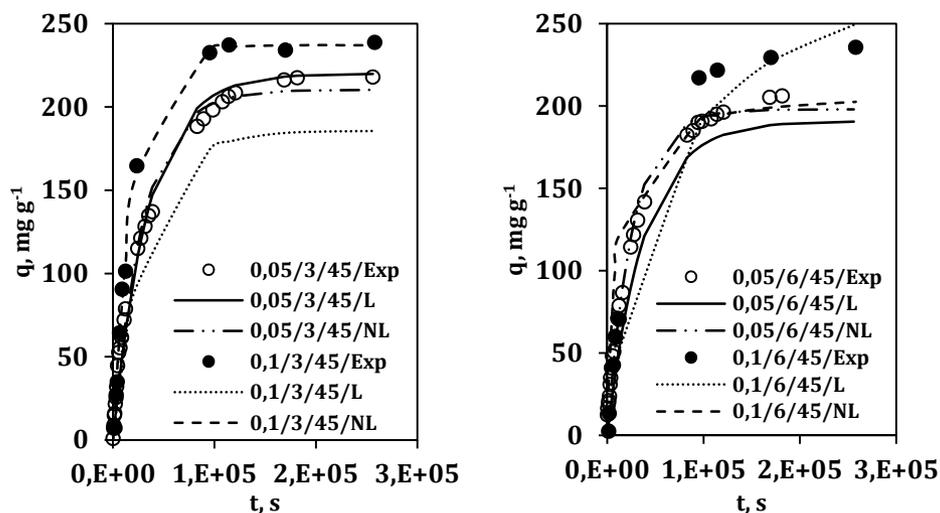


Figura 4.13. Ajustes 0 adimensionales a 45 °C.

Las Tablas 4.5 y 4.6 muestran los resultados de los ajustes realizados a los datos experimentales. En los modelos lineales, R_L^2 es el coeficiente de correlación, obtenido en el ajuste utilizando el modelo lineal. Este coeficiente es el que suele mostrarse en los trabajos publicados. Sin embargo, para tener una idea más real del ajuste se ha calculado R^2 aplicando los parámetros cinéticos obtenidos en el ajuste lineal a los datos experimentales no linealizados. A la vista de las tablas, los datos cinéticos obtenidos directamente mediante un ajuste no lineal conduce a valores algo mayores de R^2 .

A partir de los datos cinéticos obtenidos, mostrados en las tablas 4.5 y 4.6, pueden hacerse varios comentarios.

En primer lugar, es destacable el hecho de que para el modelo de pseudo segundo orden exista una significativa diferencia en la bondad del ajuste lineal y no lineal, a diferencia de lo que ocurre en el modelo de pseudo primer orden.

Por otra parte, si se analizan las tendencias encontradas a partir del modelo de pseudo primer orden, se aprecia que la secuencia del comportamiento esperable que se deducía por la observación de las isothermas realizadas (mayor temperatura y mayor concentración, aumenta la cinética), únicamente se cumple para los datos deducidos de los ajustes no lineales.

Estos resultados demuestran la conveniencia de no linealizar los modelos cinéticos, como fue indicado previamente.

Por otro lado, se observa que los valores de la capacidad de adsorción, son en casi todos los casos mayores para el menor pH, lo que está en concordancia con lo comentado anteriormente.

Tabla 4.5. Ajustes al modelo de pseudo primer orden para la cinética de adsorción de PNF en CB.

	Pseudo primer orden						
	Lineal				No lineal		
	k_1, s^{-1}	$q_e, mg\ g^{-1}$	R_L^2	R^2	k_1, s^{-1}	$q_e, mg\ g^{-1}$	R^2
0,05/3/25	$1,74 \cdot 10^{-5}$	142,37	0,9986	0,9987	$1,73 \cdot 10^{-5}$	141,98	0,9988
0,05/6/25	$2,66 \cdot 10^{-5}$	142,00	0,9943	0,9417	$2,18 \cdot 10^{-5}$	132,97	0,9983
0,1/3/25	$2,73 \cdot 10^{-5}$	240,87	0,9911	0,9883	$2,88 \cdot 10^{-5}$	227,37	0,9929
0,1/6/25	$2,46 \cdot 10^{-5}$	206,97	0,9923	0,9478	$3,27 \cdot 10^{-5}$	225,74	0,9969
0,05/3/35	$1,68 \cdot 10^{-5}$	216,55	0,9858	0,9883	$1,88 \cdot 10^{-5}$	226,29	0,9996
0,05/6/35	$1,50 \cdot 10^{-5}$	213,63	0,9958	0,9897	$1,56 \cdot 10^{-5}$	221,66	0,9975
0,1/3/35	$2,07 \cdot 10^{-5}$	176,06	0,9210	0,2523	$3,54 \cdot 10^{-5}$	247,08	0,9789
0,1/6/35	$1,70 \cdot 10^{-5}$	189,80	0,9968	0,4730	$2,06 \cdot 10^{-5}$	257,28	0,9708
0,05/3/45	$2,84 \cdot 10^{-5}$	220,03	0,9701	0,9859	$3,30 \cdot 10^{-5}$	210,29	0,9893
0,05/6/45	$2,61 \cdot 10^{-5}$	190,79	0,9901	0,9337	$3,79 \cdot 10^{-5}$	197,97	0,9882
0,1/3/45	$2,94 \cdot 10^{-5}$	185,68	0,8662	0,7380	$4,75 \cdot 10^{-5}$	237,07	0,9952
0,1/6/45	$2,25 \cdot 10^{-5}$	213,92	0,9869	0,9574	$3,05 \cdot 10^{-5}$	231,59	0,9984

Tabla 4.6. Ajustes al modelo de pseudo segundo orden para la cinética de adsorción de PNF en CB.

Pseudo segundo orden							
	Lineal				No lineal		
	$k_2, \text{g mg}^{-1}\text{s}^{-1}$	$q_e, \text{mg g}^{-1}$	R_L^2	R^2	$k_2, \text{g mg}^{-1}\text{s}^{-1}$	$q_e, \text{mg g}^{-1}$	R^2
0,05/3/25	$5,50 \cdot 10^{-8}$	196,01	0,8603	0,9687	$7,63 \cdot 10^{-7}$	112,43	0,7730
0,05/6/25	$1,27 \cdot 10^{-7}$	163,65	0,9819	0,9876	$5,26 \cdot 10^{-7}$	121,71	0,8874
0,05/9/25	$7,80 \cdot 10^{-8}$	158,11	0,9708	0,9063	$7,05 \cdot 10^{-7}$	107,76	0,5761
0,1/3/25	$8,76 \cdot 10^{-8}$	279,29	0,9740	0,9820	$7,56 \cdot 10^{-7}$	191,04	0,7515
0,1/6/25	$1,13 \cdot 10^{-7}$	263,54	0,9930	0,9839	$8,77 \cdot 10^{-7}$	192,49	0,8084
0,1/9/25	$1,26 \cdot 10^{-7}$	278,59	0,9797	0,8500	$2,08 \cdot 10^{-7}$	250,51	0,8754
0,05/3/35	$7,17 \cdot 10^{-8}$	271,72	0,9938	0,9955	$5,26 \cdot 10^{-7}$	183,77	0,8239
0,05/6/35	$5,98 \cdot 10^{-8}$	270,50	0,9907	0,9914	$5,26 \cdot 10^{-7}$	175,07	0,7243
0,05/9/35	$2,17 \cdot 10^{-7}$	200,92	0,9814	0,8039	$2,38 \cdot 10^{-8}$	321,86	0,6044
0,1/3/35	$1,36 \cdot 10^{-7}$	281,71	0,9876	0,9553	$6,95 \cdot 10^{-7}$	220,22	0,7927
0,1/6/35	$4,67 \cdot 10^{-8}$	331,08	0,9193	0,9155	$8,90 \cdot 10^{-7}$	198,16	0,4329
0,1/9/35	$4,76 \cdot 10^{-7}$	213,65	0,9989	0,9906	$3,77 \cdot 10^{-7}$	217,59	0,9955
0,1/12/35	$1,76 \cdot 10^{-6}$	151,14	0,9991	0,9648	$1,48 \cdot 10^{-6}$	156,29	0,9693
0,05/3/45	$1,69 \cdot 10^{-7}$	243,89	0,9977	0,9958	$5,26 \cdot 10^{-7}$	194,43	0,9206
0,05/6/45	$2,41 \cdot 10^{-7}$	224,40	0,9943	0,9892	$6,19 \cdot 10^{-7}$	185,03	0,9097
0,1/3/45	$1,31 \cdot 10^{-7}$	273,62	0,9651	0,9600	$1,92 \cdot 10^{-7}$	268,92	0,9857
0,1/6/45	$5,19 \cdot 10^{-8}$	309,94	0,8252	0,9685	$5,26 \cdot 10^{-7}$	209,66	0,8657
0,1/9/45	$7,88 \cdot 10^{-7}$	206,73	0,9985	0,8978	$1,02 \cdot 10^{-6}$	197,16	0,9083
0,1/12/45	$6,40 \cdot 10^{-7}$	201,27	0,9984	0,9248	$8,01 \cdot 10^{-7}$	192,64	0,9325

De acuerdo al modelo de difusión intraparticular, en las Figuras 4.14 – 4.16, pueden observarse las curvas experimentales que muestran la cantidad de adsorbato adsorbido por unidad de masa, \bar{q} (mg g^{-1}) en función de la raíz cuadrada del tiempo, $t^{1/2}$. Como consecuencia, esta dependencia podría ser utilizada para determinar cualitativamente la etapa controlante de la velocidad del proceso³⁵.

De acuerdo con este modelo, el transporte del adsorbato desde la fase de la disolución hasta la superficie de las partículas de adsorbente ocurre a través de diferentes etapas, las cuales pueden ser identificadas a través de la representación correspondiente a dicho modelo. De este modo, si el ajuste experimental de los datos diera una línea recta, el proceso de adsorción estaría controlado únicamente por la difusión intraparticular³⁶. Por el contrario, si los datos exhiben un ajuste multilineal, entonces dos o más etapas podrían tomar parte en el proceso.

En cualquier caso, hay que considerar que la etapa definida por el ajuste de los puntos correspondientes al inicio del proceso se relaciona únicamente con la resistencia externa a la transferencia de masa (la cual no es significativa en etapas posteriores)³⁷.

En la representación de las Figuras 4.14 - 4.16 pueden verse distinguidas varias secciones que corresponden a tramos más o menos lineales. Este tipo de comportamiento es coherente con el encontrado por otros autores^{35,38} y en la mayoría de los casos se establecen cuatro regiones. Se han denominado a las secciones como A, B, C, D (ver Tablas 4.7 y 4.8, para $C_0 = 0,05 \text{ g L}^{-1}$ y $C_0 = 0,1 \text{ g L}^{-1}$, respectivamente). Generalmente la relación lineal entre \bar{q} y la raíz cuadrada del tiempo es considerada como una muestra de que la adsorción está controlada por el transporte difusivo del adsorbato y cada tramo recto se asigna a la difusión por poros de distinto tamaño³⁹. La sección A no ha sido representada ya que corresponde a la sección que va desde el origen al primer punto experimental, y las demás, B y C corresponden a las dos primeras líneas (a veces pueden solaparse, apareciendo sólo una línea) y D, a la última línea. También se ha encontrado alguna experiencia en la bibliografía en la que los tramos B, C y D forman uno solo. Un análisis detallado de las diferentes representaciones que aparecen en los artículos publicados pone de manifiesto que en la mayoría de los casos la definición de las cuatro regiones es algo forzada, obteniéndose rectas con tres puntos experimentales^{35,38}.

A partir de la pendiente de la línea recta se obtiene el parámetro K_D , el cual es determinado a partir de la ecuación 2.38. En las Tablas 4.7 y 4.8 se muestran los valores de, R^2 ; la constante de difusividad, K_D y la constante Z, para cada etapa.

Los valores de estos parámetros son atribuidos a la difusión en macroporos y mesoporos o a la difusión transicional al poro³⁹. Para los materiales microporosos, la tercera sección lineal, región D, es la etapa final donde se alcanza el equilibrio^{40,41}.

Para todos los procesos de adsorción en general, la transferencia de masa externa controla el proceso de adsorción para los sistemas que tienen una mezcla pobre, concentraciones diluidas de adsorbato, pequeños tamaños de partícula de adsorbente y alta afinidad de adsorbato por el adsorbente, mientras que la difusión intraparticular controlará el proceso de adsorción para un sistema con buena mezcla, tamaño de partícula de adsorbente grande, alta concentración de adsorbato y baja afinidad de adsorbato por el adsorbente⁴².

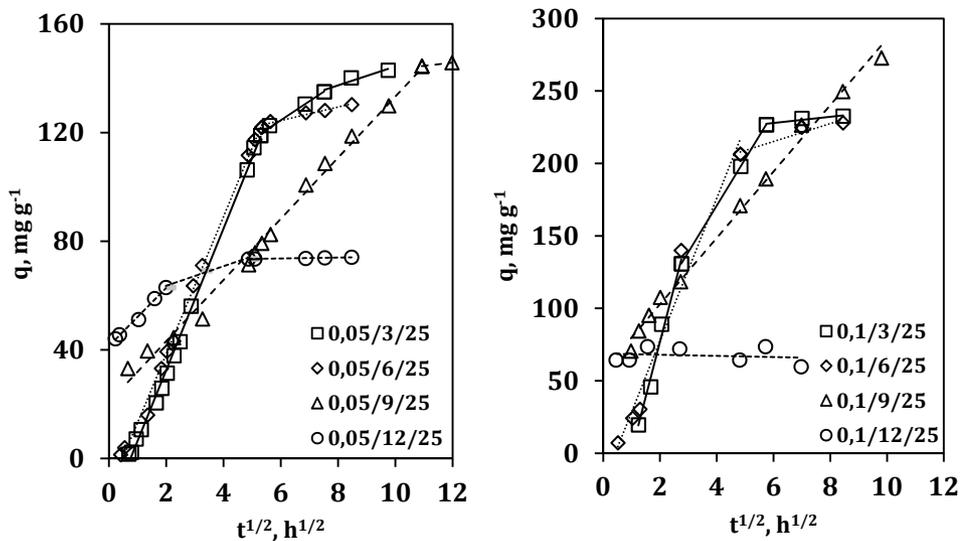


Figura 4.14. Cinética de adsorción del PNF de acuerdo al modelo de difusión intraparticular a 25 °C.

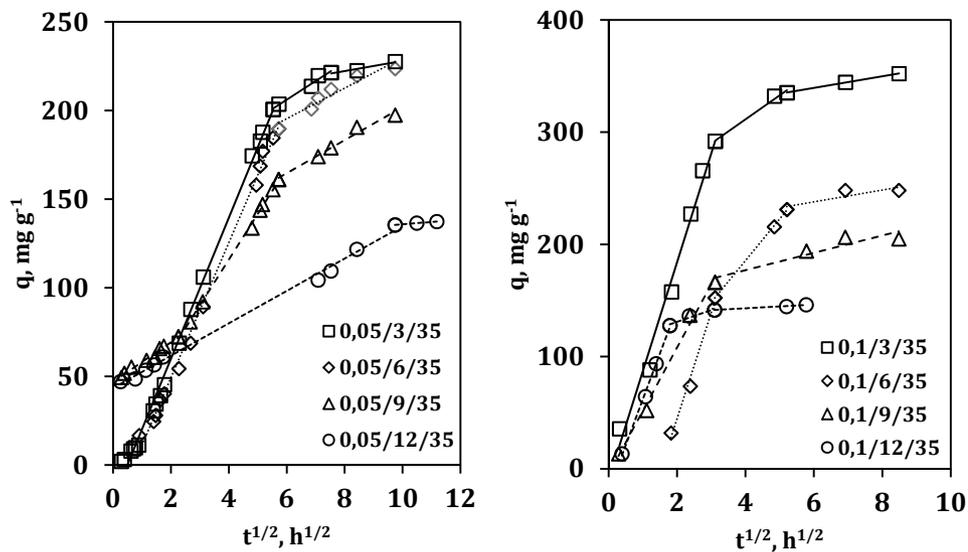


Figura 4.15. Cinética de adsorción del PNF de acuerdo al modelo de difusión intraparticular a 35 °C.

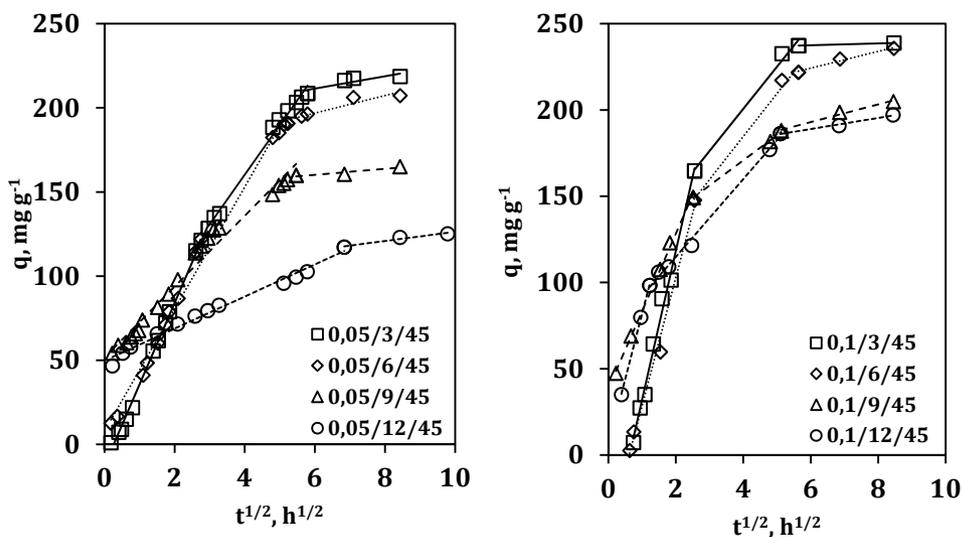


Figura 4.16. Cinética de adsorción del PNF de acuerdo al modelo de difusión intraparticular a 45 °C.

Tabla 4.7. Regiones (A-D) de acuerdo a las figuras 4.5 para la adsorción de PNF en el carbón activado CB; $C_0 = 0,05 \text{ g L}^{-1}$.

pH	T, °C	A	B	C	D
3	25	0-0,48	0,48-28,05	28,05-56,47	56,47-144
6		0-0,17	0,17-28,42	28,42-144	
9		0-0,43	0,43-119,35	119,35-144	
12		0-0,05	0,05-3,95	3,95-23,70	23,70-144
3	35	0-0,083	0,083-30,55	30,55-56,71	56,71-94,96
6		0-0,81	0,81-32,78	32,78-94,93	
9		0-0,083	0,083-5,08	5,08-32,71	32,71-94,86
12		0-0,067	0,067-15	15-125	
3	45	0-0,03	0,03-8,78	8,78-33,53	33,53-71,11
6		0-0,03	0,03-27,3	27,3-71,08	
9		0-0,05	0,05-29,86	29,86-71,033	
12		0-0,05	0,05-46,75	46,75-95,75	

Tabla 4.8. Regiones (A-D) de acuerdo a las figuras 4.14-4.16 para la adsorción de PNF en el carbón activado CB; $C_0 = 0,1 \text{ g L}^{-1}$.

pH	T, °C	A	B	C	D
3	25	0-1,53	1,53-7,58	7,58-33	33-71,36
6		0-0,267	0,267-23,3	23,3-71,33	
9		0-0,95	0,95-96,0167		
12		0-0,016	0,016-48,56		
3	35	0-0,1	0,1-9,7	9,7-27,18	27,18-71,98
6		0-3,31	3,31-9,65	9,65-27,13	27,13-71,93
9		0-0,083	0,083-9,65	9,65-71,9	
12		0-0,15	0,15-3,2	3,2-9,56	9,56-33,3
3	45	0-0,55	0,55-6,53	6,53-31,78	31,78-71,65
6		0-0,4	0,4-23,25	23,25-31,75	31,75-71,61
9		0-0,05	0,05-6,31	6,31-26,26	26,26-71,43
12		0-0,15	0,15-1,5	1,5-26,03	26,03-71,2

Tabla 4.9. Parámetros de ajustes. Modelo de Weber para $C_0 = 0,05 \text{ g L}^{-1}$.

pH	T	R ²			K _d , mg g ⁻¹ min ^{1/2}			Z		
		B	C	D	B	C	D	B	C	D
3	25	0,9978	0,9929	0,9335	26,08	6,99	3,47	-19,61	82,59	109,63
6		0,997	0,9645		25,30	2,50		-12,05		109,46
9		0,9914	1		11,26	1,23		20,68		131,06
12		0,9922	0,9688	0,9568	10,74	3,61	0,17	41,38	56,43	72,60
3	35	0,9961	0,9787	0,9385	39,77	10,58	2,89	-19,66	142,58	199,11
6		0,9959	0,9242		38,121	8,63		-27,06		143,55
9		0,9788	0,9986	0,979	11,14	25,78	9,35	46,96	12,81	108,49
12		0,9959	0,9983		9,13	1,34		43,37		122,43
3	45	0,9974	0,9926	0,764	48,37	29,52	3,676	-12,62	42,20	189,39
6		0,9903	0,8923		36,23	5,193		8,06		165,74
9		0,9791	0,8712		21,057	1,76		51,67		149,64
12		0,9867	0,9548		9,52	2,71		49,72		99,11

Tabla 4.10. Parámetros de ajustes. Modelo de Weber para $C_0 = 0,1 \text{ g L}^{-1}$.

pH	T	R ²			K _d , mg g ⁻¹ min ^{1/2}			Z		
		B	C	D	B	C	D	B	C	D
3	25	0,9844	1	0,9058	75,43	32,12	2,16	-74,16	42,37	214,92
6		0,968	0,9239		49,206	6,17		-20,80		178,07
9		0,9942					22,89		57,07	
12		0,033					-0,3993		68,78	
3	35	0,9848	0,9899	0,9993	96,99	21,404	5,1964	-10,00	225,77	308,24
6		0,9892	0,9996	0,7681	94,4	37,16	5,26	-	36,76	206,31
9		0,9924	0,8857		56,43	7,72		-4,90		146,02
12		0,9977	0,9524	0,9836	81,7	10,47	1,66	-19,84	109,94	136,37
3	45	0,9928	0,9916	1	86,27	24,43	0,55	-54,26	102,92	234,22
6		0,9913	0,9914	0,9811	74,37	24,93	4,86	-45,99	84,83	195,07
9		0,998	0,9987	0,9823	44,9	14,55	5,12	38,55	112,62	162,28
12		0,9991	0,9964	0,9889	76,05	22,54	3,23	5,93	69,79	169,54

A partir de las gráficas de las Figuras 4.14 - 4.16, así como de los parámetros cinéticos de las tablas 4.7 y 4.8, pueden deducirse diferentes efectos.

En primer lugar, se observa que el tramo inicial es menos marcado para el pH más básico (12). Ello podría relacionarse con un transporte más lento a través de los poros de admisión debido a las repulsiones electrostáticas de los aniones fenolato entre sí y con los iones hidroxilo, que también ocupan parte de la superficie externa del carbón. Esta repulsión estaría presente para los pH 9 y 12, ambos mayores que el pK_a del PNF, 7,2 (de modo que el PNF está totalmente ionizado), como ha sido comentado anteriormente.

Además, la carga negativa del carbón a pH = 12, descrita anteriormente, aumentaría las repulsiones electrostáticas del PNF con la superficie del carbón.

Por otra parte, se observa en todos los casos que un aumento en la concentración inicial da lugar a una cinética más rápida (observar a partir de las tablas 4.7 y 4.8 cómo la segunda de ellas revela parámetros de difusión intraparticular significativamente mayores, para condiciones análogas de pH). Este efecto se asocia con una mayor fuerza impulsora del proceso de adsorción, debido al mayor gradiente de concentraciones. Este efecto es menos significativo a mayores temperaturas.

Finalmente es interesante resaltar que en todos los casos, los valores del coeficiente de difusión intraparticular (Tablas 4.6 y 4.7) son significativamente mayores para las primeras etapas (en los procesos donde hay más de una), es decir, para los mayores tamaños de poro. Esto es una consecuencia directa del espacio para la difusión disponible en cada tamaño de poro; a medida que la dimensión del poro disminuye, el espacio disminuye, de modo que el bloqueo de los poros conlleva una drástica reducción de los parámetros de difusión³⁹. Además, estos coeficientes se hacen mayores con la temperatura, y para un mismo proceso la diferencia entre los K_D de las diferentes etapas se hacen mayores. Esto puede relacionarse con el aumento de la difusión debido a la temperatura, que potencia este efecto.

El hecho de que la adsorción se incremente a elevadas temperaturas, es indicativo de que el proceso de adsorción total está controlado por la difusión intraparticular del PNF⁴³.

Respecto a los ajustes realizados, es destacable que para la temperatura de 25°C, los coeficientes de correlación, R^2 , sean para todas las secciones mayores de 0,9 a excepción del correspondiente a la experiencia con pH 12 y 0,1 g L⁻¹, cuyo resultado se aleja de lo esperado. En el caso de la temperatura de 35 °C, también puede observarse que el coeficiente de correlación es mayor de 0,9 en todos los casos, excepto la sección D

(tercera línea) a $\text{pH} = 6$ y la concentración de $0,1 \text{ g L}^{-1}$. Por último, para la temperatura de $45 \text{ }^\circ\text{C}$, pueden percibirse que en casi todos los casos el coeficiente R^2 es mayor incluso a $0,95$, excepto para las secciones D en $\text{pH}=3$ a ambas concentraciones, $\text{pH} = 6$ y $\text{pH} = 9$ a $0,05 \text{ g L}^{-1}$.

4.2.2.2 Estudios de adsorción en columna

Los experimentos de adsorción en columna se llevaron a cabo con el objetivo de evaluar la efectividad del carbón activado CB para la adsorción del PNF en modo continuo. En este apartado se expondrán los resultados obtenidos en dichos experimentos a partir de la construcción de las curvas de ruptura.

4.2.2.2.1 Curvas de ruptura: Adsorción de PNF

Como ha sido descrito en el apartado 3.3.2.2 la cinética de adsorción en columna del carbón CB fue estudiada, analizando la influencia del tamaño de partícula ($177,5$ y $375 \mu\text{m}$), el caudal de PNF ($5,5$ y 11 mL min^{-1}) y la profundidad del lecho ($2,7$ y $5,7 \text{ cm}$)

Los resultados obtenidos de la adsorción de PNF en el CB pueden verse ilustrados en la Figura 4.8. Las curvas de ruptura en dicha figura están expresadas en términos de concentración normalizada, es decir, el ratio de la concentración de salida de PNF a la concentración inicial (C/C_0) con respecto al tiempo (t).

A partir de la Figura 4.17, puede observarse que las curvas de ruptura siguen la típica forma de S, independientemente de la profundidad del lecho y caudal de flujo. Se aprecia que la concentración en el efluente se incrementa rápidamente después del tiempo de ruptura; como el flujo de la disolución es continuo, el lecho fijo de carbón empieza a saturarse con la disolución de PNF hasta que alcanza la concentración de entrada. Asimismo, el tamaño de partícula no parece afectar a la curva de ruptura.

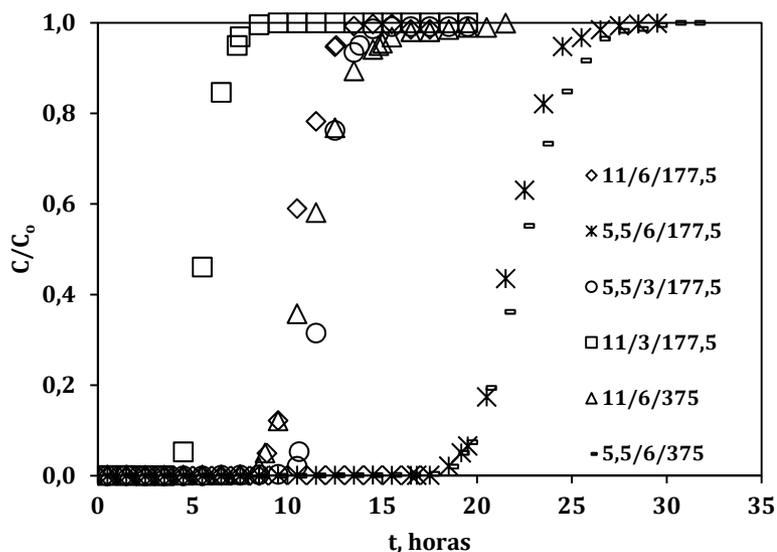


Figura 4.17. Curvas de ruptura obtenidas de la adsorción dinámica de PNF en el carbón CB.

La representación global de la adsorción en columna está intensamente relacionada con el tiempo de ruptura y el agotamiento de la columna, la longitud y forma de la zona de adsorción, la capacidad de adsorción y la eficiencia de eliminación⁴⁴. Por ello, para obtener mejor descripción de las curvas de ruptura, se hallaron los parámetros característicos, de acuerdo a otros autores^{45,44}.

La longitud de la zona de transferencia de masa (L_m) se calculó usando los tiempos de ruptura y agotamiento con la profundidad total del lecho (L):

$$L_m = L \left(1 - \frac{t_r}{t_s} \right) \quad [4.1]$$

La masa de PNF no eliminado (M) se obtuvo del área bajo la curva de ruptura, siguiendo la ecuación 4.2:

$$M = \sum \left[\frac{(V_{n+1} - V_n)(C_{n+1} + C_n)}{2} \right] \quad [4.2]$$

donde V_n es el volumen producido a la n ésima lectura, V_{n+1} es el volumen producido a la lectura $n+1$, C_n es la concentración de PNF a la salida de la lectura n (mg L^{-1}) y C_{n+1} es la concentración de PNF a la salida de la lectura $n+1$.

La cantidad total de PNF que pasa por la columna (m_t) se calculó a partir del volumen producido en el agotamiento de la columna (V_s) y la concentración de PNF a la entrada (C_0), de acuerdo a la ecuación:

$$m_t = V_s \cdot C_o \quad [4.3]$$

La masa de PNF eliminado (M_e) se calculó de la siguiente expresión:

$$M_e = m_t - M \quad [4.4]$$

La adsorción de PNF (q) al tiempo de agotamiento, expresada la misma en mgg^{-1} , se calculó como sigue:

$$q = \frac{M_e}{\text{masa de adsorbente}} \quad [4.5]$$

Finalmente, el porcentaje de PNF retenido se halló mediante:

$$\% \text{ Retenido} = \frac{q}{m_t} \cdot 100 \quad [4.6]$$

Los parámetros obtenidos, a partir de la aplicación de las ecuaciones anteriores a los datos experimentales, se han recogido en la Tabla 4.11.

Tabla 4.11. Parámetros representativos para la adsorción de PNF en CB en modo continuo.

Tamaño de partícula, μm	177,5	177,5	177,5	177,5	375	375
m_{CB}, g	6	6	3	3	6	6
L, cm	5,7	5,7	2,7	2,7	5,7	5,7
Q, mL min^{-1}	11	5,50	11	5,50	11	5,50
t_r, h	8,91	19,16	4,50	10,61	8,81	19,06
t_s, h	12,56	24,50	7,34	13,80	14,81	26,50
L_m, cm	1,656	1,879	1,045	0,624	2,309	1,600
M, g	0,389	0,236	0,244	0,167	0,488	0,332
m_t, g	1,658	1,606	0,969	0,911	1,955	1,697
M_e, mg	1269,58	1542,15	725,18	743,41	1466,88	1286,21
q, mg g^{-1}	211,60	214,37	241,73	247,80	244,48	227,64
% Retenido	16,67	16,67	33,33	33,33	16,67	16,67

En la Tabla 4.11 puede deducirse que la zona de transferencia de masa es bastante pequeña, dados los valores de L_m alcanzados, que son para todos los casos, excepto para el experimento 11/6/375, más pequeños de un tercio de la profundidad del lecho.

Por otro lado, puede observarse que para el mismo caudal, a medida que aumenta la altura de lecho, se incrementa la cantidad de PNF retirada, lo que también se pone de manifiesto si se observa el tiempo de ruptura, t_r , ya que el mismo varía aproximadamente la mitad para cada uno de los diferentes caudales utilizados. De forma similar también se observa que el tiempo necesario para alcanzar la saturación de la columna es aproximadamente el doble para la altura de relleno mayor. La acumulación y,

por consiguiente, la eliminación de PNF en la columna, depende principalmente de la cantidad de adsorbente disponible en el lecho. La presencia de más adsorbente predice más sitios activos para enlazar, lo cual mejora la eliminación de PNF. Cuando la profundidad del lecho es menor, ha podido comprobarse en las curvas de ruptura que el tiempo de agotamiento es más rápido. Por otro lado, las curvas de ruptura para el mayor caudal parecen ser algo más bruscas, lo que puede ser debido a un movimiento más rápido en la zona de adsorción a lo largo del lecho, ayudando así a una saturación más rápida⁴⁶.

En cuanto al porcentaje de PNF retenido, puede apreciarse que desciende con el incremento del caudal, así como la máxima capacidad de adsorción para el menor tamaño de partícula, en que los valores máximos son adquiridos para el menor caudal de PNF.

La diferencia en la velocidad del flujo puede resultar en un cambio importante en el número de Reynolds, ya que dicho número se incrementa con el aumento de la velocidad de flujo. A mayores números de Reynolds, el tiempo de residencia del soluto en la columna no es lo suficientemente alto para que se establezca el equilibrio de adsorción, dando como resultado un tiempo de ruptura muy corto. A bajos valores del número de Reynolds, el tiempo de residencia en la columna es mayor, y el soluto tiene suficiente tiempo para interactuar con la superficie del adsorbente. Otros autores han encontrado resultados similares a los mostrados^{47,48}.

4.2.2.2.2 Curvas de ruptura: ajustes de modelos y determinación de parámetros cinéticos

Los resultados experimentales obtenidos y mostrados en el apartado anterior han sido ajustados a los modelos descritos en el capítulo 2.3.2.1, con la finalidad de describir el comportamiento de la columna y determinar los parámetros cinéticos correspondientes.

La principal ventaja de estos modelos es su simplicidad en la aplicación de los resultados y la adecuada consistencia para predecir las curvas de ruptura.

A. Modelo de Thomas

El modelo de Thomas (ecuación 2.32) relaciona la concentración adimensional C/C_0 con el volumen de efluente o tiempo de operación mediante dos parámetros, la constante de velocidad de Thomas, k_{TH} , y la máxima capacidad de adsorción, q_{TH} . Este modelo ha

sido aplicado para un margen de concentraciones en el efluente comprendidas entre $0,05C_0$ y $0,95C_0$ mg L⁻¹, es decir, entre el tiempo de ruptura y el tiempo de agotamiento o saturación de la columna, lo que es habitual en las investigaciones relacionadas con este tema.

El ajuste de los datos a este modelo se ha realizado mediante regresión lineal utilizando la ecuación 2.33 y mediante métodos no lineales. En la Tabla 4.6 se recogen los resultados obtenidos para cada uno de los parámetros variados. En el modelo lineal, R_L^2 es el coeficiente de correlación, obtenido en el ajuste utilizando el modelo lineal. Tal y como se señaló anteriormente en el estudio cinético en batch, para tener una idea más real de la calidad del ajuste, es necesario calcular R^2 como sigue:

$$\left[\left(\frac{C_0}{C} \right)^{exp} - \left(\frac{C_0}{C} \right)^{mod} \right]^2 \quad [4.7]$$

donde $\left(\frac{C_0}{C} \right)^{exp}$ se calcula a partir de los valores obtenidos experimentalmente, siendo C_0 la concentración inicial de PNF y C la concentración de PNF a la salida de la columna y $\left(\frac{C_0}{C} \right)^{mod}$ se obtiene una vez conocidos los parámetros del modelo de Thomas (inversa de la ecuación 2.32).

Por otro lado se halla la ecuación:

$$\left[\left(\frac{C_0}{C} \right)^{exp} - \overline{\left(\frac{C_0}{C} \right)^{exp}} \right]^2 \quad [4.8]$$

siendo $\overline{\left(\frac{C_0}{C} \right)^{exp}}$ la media del término $\left(\frac{C_0}{C} \right)^{exp}$, todo ello aplicado para las concentraciones comprendidas en el rango entre el tiempo de ruptura y el de agotamiento como se ha comentado anteriormente.

A partir de las expresiones 4.7 y 4.8 puede calcularse R^2 :

$$R^2 = \frac{\left[\left(\frac{C_0}{C} \right)^{exp} - \overline{\left(\frac{C_0}{C} \right)^{exp}} \right]^2 - \left[\left(\frac{C_0}{C} \right)^{exp} - \left(\frac{C_0}{C} \right)^{mod} \right]^2}{\left[\left(\frac{C_0}{C} \right)^{exp} - \overline{\left(\frac{C_0}{C} \right)^{exp}} \right]^2} \quad [4.9]$$

Como se desprende de la tabla, los parámetros obtenidos directamente mediante un ajuste no lineal conducen siempre a valores de R^2 algo mayores, como ocurría también con los modelos de pseudo primer y pseudo segundo orden, aplicados a los experimentos en batch.

Tabla 4.12. Parámetros representativos obtenidos a partir del modelo de Thomas.

Lineal	Tamaño de partícula, μm	177,5	177,5	177,5	177,5	375	375
	M, g	6	6	3	3	6	6
	L, cm	5,7	5,7	2,7	2,7	5,7	5,7
	Q, mL min ⁻¹	11	5,50	11	5,50	11	5,50
	k_{TH} , mL mg ⁻¹ min ⁻¹	0,133	0,090	0,152	0,170	0,080	0,071
	q_{TH} , mg g ⁻¹	234,19	239,48	264,86	253,60	251,91	239,09
	R_L^2	0,9857	0,9966	0,9880	0,9815	0,9843	0,9960
	R^2	0,9605	0,9971	0,9297	0,9212	0,8721	0,9647
No lineal	k_{TH} , mL mg ⁻¹ min ⁻¹	0,133	0,085	0,227	0,196	0,11	0,085
	q_{TH} , mg g ⁻¹	236,61	241,00	244,73	260,40	240,85	235,11
	R^2	0,9975	0,9977	0,9999	0,9999	0,9996	0,9992

En cuanto a la capacidad de adsorción de CB a diferentes profundidades de lecho y mismo caudal, no parece mostrar mucha variación, lo cual es indicativo de su consistencia y afinidad por la adsorción de PNF. Además, cabe destacar que la diferencia entre los valores experimentales (ver Tabla 4.11) y calculados, q y q_{TH} , es insignificante. Por otro lado, puede observarse que los parámetros k_{TH} y q_{TH} descienden a medida que aumenta la profundidad del lecho⁴⁹.

Las curvas de ruptura halladas a partir del modelo de Thomas a diferentes alturas de lecho, caudal de entrada y tamaño de partícula, se muestran en la figura 4.9. Como puede inferirse de las curvas, el ajuste de los datos experimentales al modelo de Thomas fue muy satisfactorio para el rango de valores desde el tiempo de ruptura, t_r , hasta el tiempo de saturación, t_s . El hecho de que el modelo de Thomas no predice la parte inicial de la curva de ruptura ha sido también publicado por otros investigadores⁵⁰.

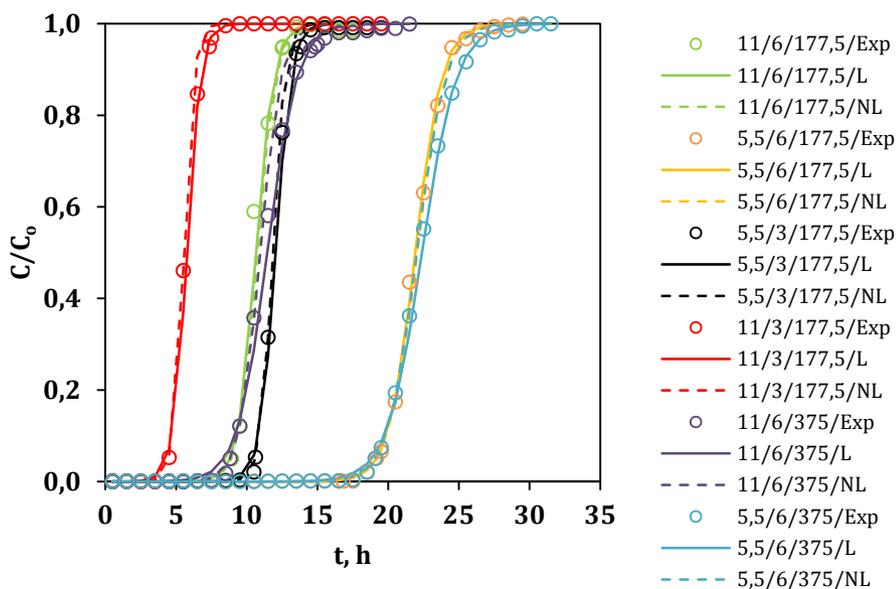


Figura 4.18. Comparación de los perfiles de curvas de ruptura experimental contra valores teóricos hallados a partir del modelo de Thomas.

B. Modelo de Yoon-Nelson

El modelo de Yoon y Nelson (ecuación 2.45) relaciona, al igual que el modelo de Thomas, el parámetro adimensional C/C_0 con el tiempo de operación, mediante dos parámetros, k_{YN} y τ , correspondientes a la constante cinética y al tiempo requerido para retener el 50% del adsorbato inicial, respectivamente.

Este modelo se ha aplicado para un margen de concentraciones en el efluente comprendidas entre el tiempo de ruptura y el de saturación de la columna, al igual que se realizó en la aplicación de la ecuación de Thomas. En la tabla 4.13 se recogen los resultados encontrados de los dos parámetros del modelo, mediante regresión lineal y no lineal. También se han incluido en la tabla los valores de τ hallados experimentalmente con objeto de comprobar la eficacia del modelo.

Tabla 4.13. Parámetros representativos obtenidos a partir del modelo de Yoon-Nelson.

Lineal	Tamaño de partícula, μm	177,5	177,5	177,5	177,5	375	375
	M, g	6	6	3	3	6	6
	L, cm	5,7	5,7	2,7	2,7	5,7	5,7
	Q, mL min ⁻¹	11	5,50	11	5,50	11	5,50
	τ_{exp} , min	618,75	1310,6	336,56	715,31	669,38	1335
	K_{YN} , min ⁻¹	0,027	0,018	0,034	0,030	0,016	0,014
	τ , min	638,64	1315,11	345,78	722,27	686,95	1343,81
	R_L^2	0,9857	0,9966	0,9815	0,9880	0,9843	0,9960
	R^2	0,9030	0,9971	0,9011	0,9202	0,8721	0,9646
	No lineal	K_{YN} , min ⁻¹	0,026	0,017	0,043	0,04	0,023
τ , min		645,92	1323,40	337,45	710,08	656,77	1321,49
R^2		0,9988	0,9977	0,9998	0,9999	0,9996	0,9992

Puede observarse que en esta ocasión, el modelo tiene más validez cuando sus parámetros son calculados mediante el método no lineal ya que los coeficientes de correlación, R^2 , son mayores y muy próximos a la unidad. Los valores de τ calculados, lineal y no linealmente, son bastante aproximados a los evaluados experimentalmente. La constante de Yoon-Nelson, k_{YN} , aumenta para un mismo caudal y menor profundidad del lecho. Asimismo, es menor para el mayor tamaño de partícula. Los resultados de la reproducibilidad de los datos experimentales mediante el modelo de Yoon-Nelson, son similares a los encontrados por otros investigadores trabajando en diferentes sistemas adsorbato-adsorbente^{51,52,53}.

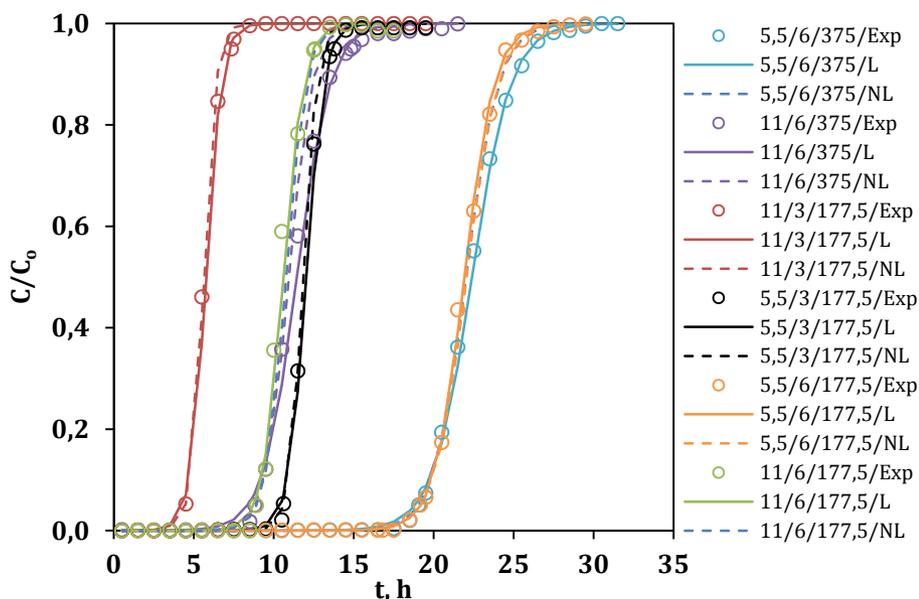


Figura 4.19. Comparación de los perfiles de curvas de ruptura experimental contra valores teóricos hallados a partir del modelo de Yoon-Nelson.

4.3 REGENERACIÓN TÉRMICA

4.3.1 Estudio termogravimétrico

4.3.1.1 Curvas TG/DTG

Como ha sido indicado en la sección 2.1.4, la termogravimetría permite obtener información de las diferentes etapas que tienen lugar durante el tratamiento térmico de carbones activados saturados.

Generalmente, la desorción de compuestos orgánicos en carbones activados por tratamiento térmico muestra varias pendientes en la curva TGA, cuyo análisis se facilita a partir de los picos correspondientes en la curva DTG^{54,55,56,57}. En la Figura 4.20 se han representado las curvas TG/DTG del carbón CB saturado con PNF.

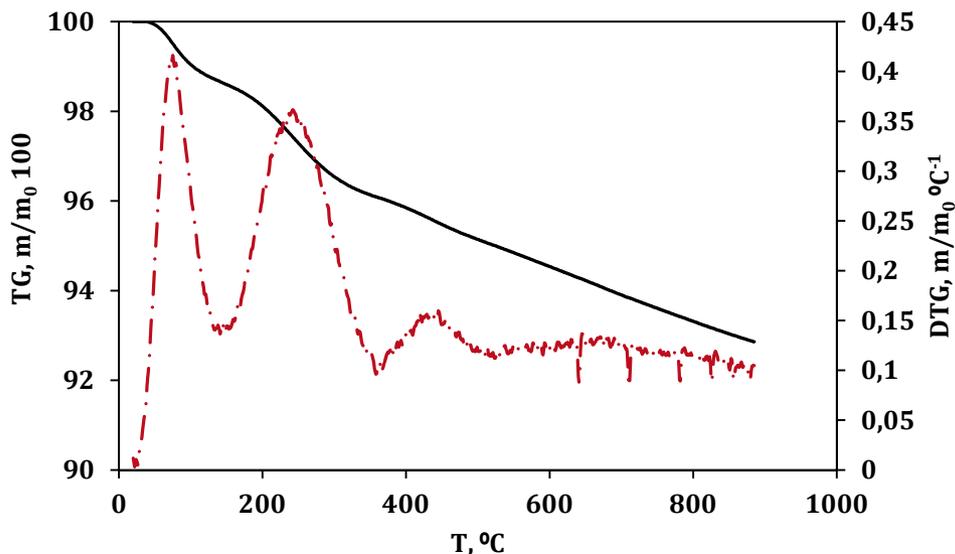


Figura 4.20. Curvas TG/DTG del Carbón CB saturado con PNF. Vel: $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$; Q_{N_2} : 100 mL.

Como puede deducirse a partir de la Figura 4.20, el tratamiento térmico del carbón saturado conlleva un proceso de pérdida de masa que se localiza a lo largo de diferentes etapas; el número e intensidad de dichas etapas depende de numerosos factores, tales como la distribución de porosidad y capacidad de adsorción del carbón, el tipo de enlace entre el adsorbato y el adsorbente, y características del medio, como el pH⁵⁵.

Para el caso particular que encontramos en este estudio, pueden definirse las siguientes etapas:

- En primer lugar, puede encontrarse un ligero descenso en la masa del carbón, para temperaturas entre 85-150 °C, que puede asociarse, bien a la eliminación de la humedad del adsorbente o también al arrastre de las moléculas adsorbidas mediante enlaces muy débiles⁵⁸.

- A continuación, la curva DTG exhibe un pico significativo centrado a 244 °C, el cual podría asociarse a la desorción de compuestos volátiles débilmente adsorbidos o fisisorbidos⁵⁵. El nivel térmico necesario para la aparición de esta etapa está relacionado con la fuerza de fisisorción de las moléculas, así como su facilidad de ser desorbidas debido a impedimentos estéricos. En este particular, Ferro y col.⁵⁸ han encontrado que una distribución de poros más ancha puede disminuir la temperatura relacionada con este proceso.

- Posteriormente, encontramos un ligero tramo de pérdida de masa en torno a 419 °C; para este rango de temperaturas, este rasgo puede relacionarse con la desorción de compuestos quimisorbidos. Entre estos compuestos no se contempla únicamente la molécula de adsorbato como tal, sino también los productos resultantes de la combinación de esta molécula con los grupos superficiales del adsorbente⁵⁸.

- Finalmente, a partir de la temperatura de 460 °C, y en adelante, se observa una pérdida de masa gradual que se extiende a lo largo del proceso. Trabajos previos^{18,57} han relacionado esta etapa final con procesos de craqueo térmico del adsorbente, así como polimerización pirolítica de moléculas pesadas. Ferro-García y col., hacen alusión en esta etapa a la descomposición de compuestos orgánicos fenólicos⁵⁸ de la superficie carbonosa, en el caso de regeneración de carbones saturados con clorofenoles, tal y como deducen del análisis de los gases ligeros resultantes en estas condiciones de temperatura.

Por otra parte, Suzuki y col.⁵⁷ han clasificado las curvas TGA en tres tipos, de acuerdo al proceso químico predominante durante el proceso de calentamiento en atmósfera inerte de diferentes series de compuestos químicos:

- Tipo I: Características de compuestos volátiles, tales como el benceno, hexano o heptano, y cóncavas respecto del eje de abscisas.
- Tipo II: Convexas respecto del eje de abscisas y con una marcada pérdida de masa en un reducido intervalo de temperatura, son características de carbones saturados con polietilenglicol (PEG) o dodecibencenosulfonato de sodio (DBS).
- Tipo III: Correspondientes al proceso de carbonización, y con una disminución de la masa gradual respecto del aumento de temperatura.

Lógicamente, los adsorbatos que precisan bajas dosis de calor de vaporización, han de tener mayor facilidad para desorberse, del mismo modo que aquellas moléculas con elevados puntos de ebullición son más difíciles de eliminar y por tanto son más propensas a craquearse térmicamente en la superficie del adsorbente.

Por otra parte, la temperatura de craqueo depende de la reacción implicada en dicho proceso; En este sentido, el tipo II asume que los fragmentos producto de la reacción son fácilmente eliminados de la superficie del carbón. Por otra parte, el tipo III se relaciona con aquellos productos orgánicos que forman productos poliméricos tras algún tipo de

reacción de craqueo secuencial en la superficie del adsorbente, dando lugar por lo general a un rendimiento de la fase sólida relativamente elevado⁵⁷. De acuerdo con la forma de nuestra curva TG (Figura 4.20), el tratamiento térmico del carbón CB saturado podría relacionarse con una combinación de los tres tipos, en función del rango de temperaturas considerado. Así, para el inicio del proceso podemos encontrar el tipo I, en la etapa intermedia cabría identificar el tipo II, mientras que en la etapa tercera (y parte de la intermedia), el perfil TG se asemeja al del tipo III. La gran mayoría de estudios sobre el análisis termogravimétrico de carbones activados saturados con fenoles⁵⁷ o compuestos fenólicos¹⁸ también muestran esta tendencia.

Los niveles térmicos requeridos para cada una de estas etapas pueden relacionarse con el tipo de reacción que tiene lugar. Así, el tipo II, que encontramos a continuación del secado, asume que los fragmentos de los productos de reacción son fácilmente eliminados de la superficie del carbón. De forma diferente, el tipo III se relaciona con la ruptura de los productos poliméricos, formados tras el craqueo secuencial de la superficie, los cuales son muy difíciles de eliminar, explicándose la leve variación de masa residual en esta etapa.

Al objeto de obtener más información acerca del proceso, se analizó mediante espectrometría de masas, el gas resultante del tratamiento térmico. Entre las relaciones masa/carga identificadas, se seleccionaron las siguientes: $m/z=44$ y $m/z=12$ (para el CO_2), $m/z=30$ (para el NO y/o el CO), $m/z=18$ (H_2O). En la Figura 4.21 se ha representado la evolución de la intensidad iónica para estas señales, frente a la temperatura.

Resulta muy interesante relacionar la evolución de las señales m/z (Fig. 4.21) con la forma de la curva DTG (Fig. 4.20). En primer lugar, puede apreciarse que el perfil de la señal $m/z=44$ (CO_2) es muy amplio, abarcando el rango de temperaturas desde los 200 hasta los 800 °C, aproximadamente.

Este gas está presente en todo el periodo, porque toma parte en los diversos procesos que tienen lugar; así, puede ser debido a la eliminación de grupos funcionales del propio carbón debido a las elevadas temperaturas, a la ruptura de compuestos intermediarios quimisorbidos, o a reacciones de craqueo superficiales y carbonización⁵⁸.

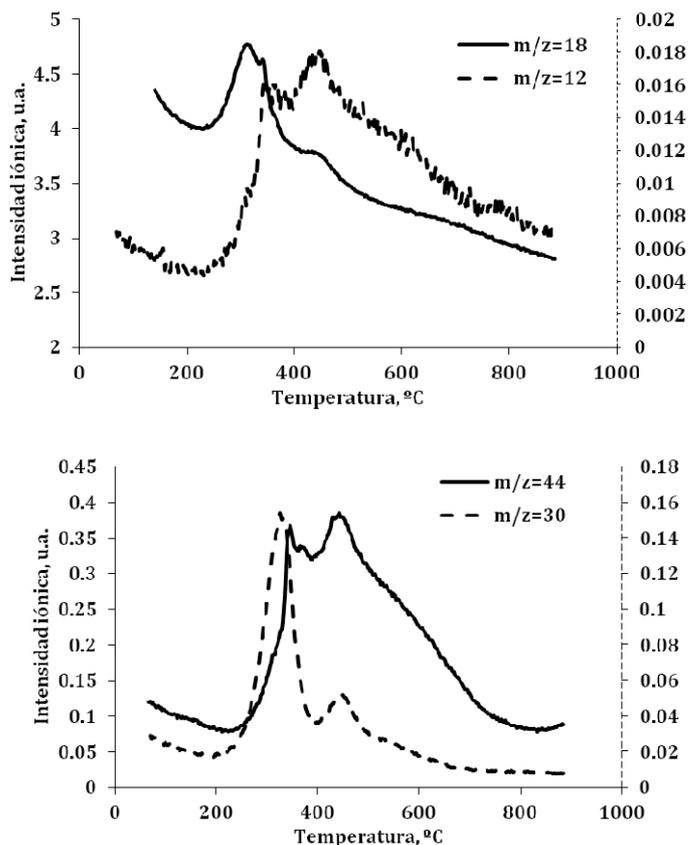


Figura 4.21. Perfiles de intensidad iónica para las relaciones masa carga m/z : 44, 30, 12 y 18.

A partir de los datos TG mostrados en la 4.20, puede deducirse que la *primera etapa* de la regeneración térmica corresponde a una pérdida de peso del 1,4%, en el rango de temperaturas de 55-150 °C. Para este periodo, la máxima velocidad de pérdida de masa ($DTG_{m\acute{a}x}$) es igual a 0,411. Posteriormente, la *segunda etapa* se localiza en el tramo 150-355 °C, e implica una pérdida de peso de 2,49 %. En este caso, la $DTG_{m\acute{a}x}$ corresponde a un valor de 0,354. Posteriormente, la *tercera etapa* (355-509 °C) conlleva una pérdida de masa de 1,02 % y presenta una $DTG_{m\acute{a}x}$ de 0,1538. Finalmente, la masa residual en la *cuarta etapa* ($T > 509$ °C) hasta el final del proceso es igual a 2,23 %.

4.3.1.2 Estudio cinético

Al objeto de acometer el análisis cinético del proceso, se realizaron experiencias de termogravimetría al carbón saturado, empleando varias velocidades de calentamiento

(5, 10, 15 y 20 °C min⁻¹). Las curvas TG/DTG correspondientes se han recogido en la Figura 4.22.

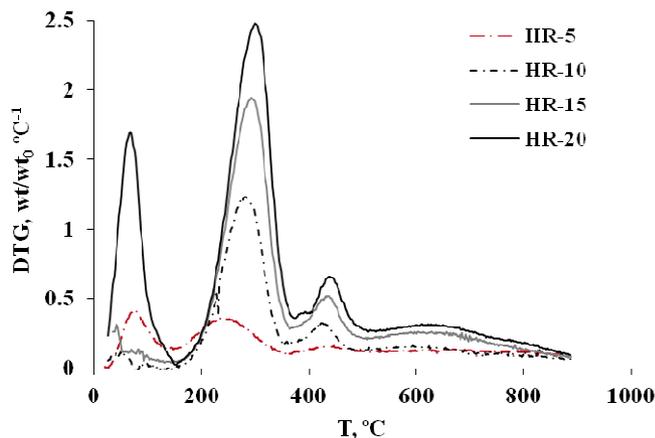


Figure 4.22. Curvas DTG del carbón CB saturado, bajo diferentes condiciones de calentamiento (5, 10, 15 and 20 °C min⁻¹).

A partir de la Figura 4.22, pueden observarse las diferentes etapas de degradación térmica, independientemente de la rampa de calentamiento empleada. Es posible apreciar que la intensidad de cada pico se ve incrementada con la rampa de calentamiento, como corresponde, y también que los picos se ven ligeramente desplazados hacia temperaturas más bajas, como consecuencia de la más efectiva transferencia de energía.

Para este estudio, hemos despreciado el pico correspondiente a la etapa de secado, y analizado los dos picos siguientes, que asociamos a la desorción, y hemos denotado como A y B. A partir de los datos experimentales, se han identificado las temperaturas correspondientes al máximo valor DTG de cada etapa (T_{dA} y T_{dB} , respectivamente) y la correspondiente masa residual (wt/wt_0 , MR_1 y MR_2), así como la masa residual final (MR_f). Los parámetros correspondientes se han recogido en la Tabla 4.14.

Tabla 4.14. Masas residuales características (wt/wt₀, %) y temperaturas correspondientes (°C).

	Temperatura, °C		Masa residual (%)		
	Td ₁	Td ₂	MR ₁	MR ₂	MR _f
R-5	244	419	0,9738	0,9564	0,9286
R-10	271	423	0,9442	0,8651	0,8023
R-15	293	431	0,9154	0,8488	0,7826
R-20	301	439	0,8816	0,8208	0,7608

A partir de la Figura 4.22 y la Tabla 4.15 pueden deducirse ciertas tendencias, consistentes con la modificación de los fenómenos de transferencia de masa y energía, al variar la velocidad de calentamiento. Puede observarse que un calentamiento más lento conlleva un adelantamiento de los picos características de las curvas DTG hacia menores temperaturas. Este efecto es coherente con una mejor transferencia de energía, debido a los mayores tiempos de residencia, permitiendo una desorción más efectiva, de acuerdo con la Teoría de la Temperatura programada de Desorción^{59,55}. Este modelo predice que la Energía de activación correspondiente a la desorción (E_a , kJ mol⁻¹), puede determinarse como:

$$\frac{\beta E_a}{RT_m^2} = A \exp\left(\frac{E_a}{RT_m}\right) \quad [4.10]$$

donde β representa la velocidad de calentamiento (°C min⁻¹), R (8,314 J mol⁻¹ °C⁻¹) es la constante universal de los gases ideales, T_m (°C) denota la temperatura del pico, y A (min⁻¹) representa el factor pre-exponencial de Arrhenius.

La aplicación de la ecuación [4.10] a los datos experimentales de termogravimetría, para las diferentes velocidades ensayadas permitió obtener los valores de E_a de -9,72 y -82,57 kJ mol⁻¹ para el primer y segundo pico, respectivamente, obteniéndose coeficientes de correlación (R^2) superiores a 0,95 en ambos casos. El mayor valor de E_a en el caso del segundo pico es consistente con la mayor energía implicada en los procesos involucrados a una mayor temperatura, descritos anteriormente, frente a la desorción física que se asocia con las primeras etapas.

Pastraña-Martínez y col.⁵⁵ han estudiado la cinética de la desorción durante el tratamiento térmico de carbón activo saturado con fluoroxipira, en el rango de temperaturas correspondiente a la segunda etapa de desorción, mediante la aplicación de la ecuación [4.10], obtenido valores de E_a similares.

Si bien el modelo anterior ha sido empleado por la mayoría de los autores que estudian la cinética de desorción, en nuestra opinión no describe correctamente el proceso de desorción, al asumir que la pérdida de masa transcurre siguiendo una cinética de pseudo primer orden, que de forma rigurosa podría relacionarse con un proceso de descomposición térmica del adsorbente. En este sentido, Suzuki⁶³ propone realizar un estudio cinético mediante la aplicación de dos modelos diferentes, en función de la naturaleza del proceso que presumiblemente está ocurriendo en cada caso; de este modo, mientras que la primera etapa del proceso (despreciando el secado) se relaciona con un proceso de desorción, la segunda etapa ha de ser estudiada de acuerdo a un proceso de craqueo térmico, ya que en ella el adsorbato es más fácil de pirolizar que de desorber.

De acuerdo al modelo propuesto por Suzuki, la cinética de desorción para la primera parte del proceso, que se asocia con la desorción de los productos orgánicos volátiles inicialmente adsorbidos, puede ser descrito en base a la isoterma de Langmuir, de acuerdo a la ecuación [2.18].

En esta aproximación la constante de Langmuir, b , puede ser descrita en función del calor isostérico de adsorción (Q_{iso}), como:

$$b = K_0 \exp\left(\frac{Q_{iso}}{RT}\right) \quad [4.11]$$

Mediante la combinación de las ecuaciones anteriores, puede llegarse a:

$$\frac{q}{q_0} = \frac{\frac{q_\infty}{q_0}}{1 + \left[\frac{1}{RT} \exp\left(-\frac{Q_{iso}}{RT}\right)\right]} \quad [4.12]$$

A partir de la cual, y mediante el ajuste de los datos experimentales, es posible obtener el valor de Q_{iso} , para la etapa correspondiente.

Siguiendo con la descripción del modelo de Suzuki, la segunda parte del proceso, se modeliza teniendo en cuenta que en ésta se asume que mayoritariamente tienen lugar procesos de craqueo térmico de las sustancias adsorbidas. De este modo, dicho proceso podría describirse mediante un modelo cinético básico de primer orden como el de la ecuación [4.10], el cual sería aplicado únicamente para la segunda etapa.

En la tabla 4.16 se muestran los parámetros.

Tabla 4.16. Parámetros característicos obtenidos a partir del modelo de Suzuki

	Q_{iso} , kJ/molK
rampa 5	158,9782
rampa 10	497,1712
rampa 15	813,1009

4.3.2 Regeneración Térmica

4.3.2.1 Estudio de regeneración térmica en atmósfera inerte

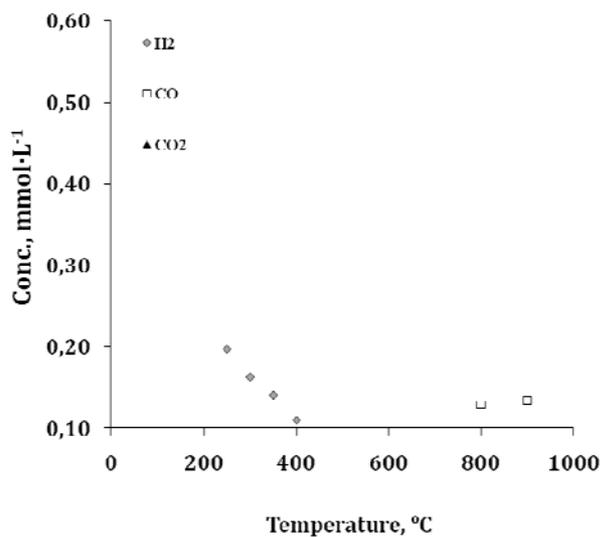
El estudio de regeneración térmica realizado en la instalación experimental descrita en el apartado 3.5.1, permitió estudiar de forma cuantitativa el gas resultante del proceso de tratamiento térmico del carbón saturado con PNP, en cuanto a su composición de H_2 , CH_4 , CO y CO_2 .

Las experiencias fueron diseñadas en dos bloques experimentales, con un solo reactor, y con dos reactores en serie, incorporando en este último caso una alimentación de vapor de agua al fin de aumentar el craqueo de las moléculas más pesadas, y lograr un doble objetivo: una menor toxicidad del gas, así como un mayor poder energético.

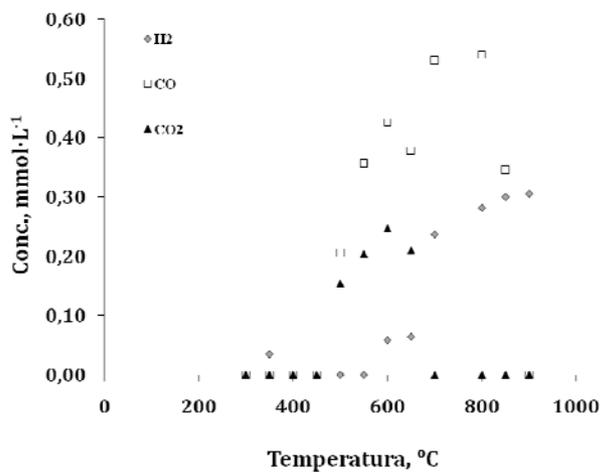
4.3.2.1.1 Experiencias con una etapa

Como ha sido indicado, las experiencias de regeneración térmica a escala laboratorio con un reactor fueron realizados en dos series: variando la temperatura en régimen isotérmico (temperaturas 500, 700 y 900 °C), y variando la rampa de calentamiento, en régimen dinámico.

Se muestra, en primer lugar, la evolución de la concentración de los gases estudiados (H_2 , CO and CO_2) con la temperatura para las condiciones de calentamiento de 20 °C min^{-1} , a fin de compararla con los resultados del estudio TG/DTG. Por otra parte, dado que es importante tener en cuenta que los gases analizados (H_2 , CO and CO_2) podrían provenir de la descomposición de los grupos funcionales del propio carbón y con el fin de poder aislar el efecto de la contribución de éstos, se trató térmicamente el carbón CB limpio, en las mismas condiciones. La Figura 4.23 muestra la evolución de los gases correspondientes a ambos ensayos.



a)



b)

Figura 4.23. Concentración de gases (H₂, CO y CO₂, mol L⁻¹) durante el tratamiento térmico de los carbones CB (a) y CB saturado (b). Velocidad de calentamiento: 20°C min⁻¹; caudal de Ar: 100 mL min⁻¹.

A partir de las Figuras 4.23.a y 4.23.b, pueden observarse importantes diferencias en los perfiles de gases.

En primer lugar, el carbón virgen (Figura 4.23.a) exhibe una cantidad moderada de H₂ en el rango 200-400 °C, apareciendo presencia de CO a partir de 800 °C; no se aprecia a lo

largo del proceso ninguna generación de CO_2 . Estos gases podrían asociarse, como se ha indicado, a la eliminación de parte de los grupos superficiales del carbón. El importante papel de los grupos oxigenados en el craqueo de las moléculas de adsorbato durante la regeneración térmica ha sido señalado por Mattson y col.⁶⁰.

Por otra parte, son muy significativas las diferencias que se encuentran para el carbón saturado. En este caso (Figura 4.23.b), el H_2 muestra una ligera concentración al inicio del proceso, y después de los 425 °C aproximadamente, cuando comienza a crecer gradualmente hasta el final del proceso. Por otra parte, el CO_2 muestra un ancho pico en el rango 200-600 °C; a partir de cuya temperatura la concentración de éste decrece hasta hacerse despreciable al final del proceso. Finalmente, el CO se genera a partir de 250 °C, y experimenta un crecimiento gradual hasta el final del proceso.

Estas tendencias son coherentes con los estudios realizados por Ferro y col.⁵⁸, quienes relacionan la aparición de estos gases con los productos de descomposición formados en la superficie del carbón como resultado de las interacciones específicas del adsorbato con los grupos superficiales del adsorbente. En esta misma línea, Ribera-Utrilla y col.⁵⁶ han encontrado una relación entre las reacciones de craqueo que conllevan la emisión de estos gases y el residuo polimérico que queda en la superficie del carbón tras el tratamiento térmico.

Se estudia a continuación el efecto de la rampa de calentamiento, sobre los perfiles de gases generados en el proceso. La Figura 4.24 muestra los perfiles de concentración de gases frente a la temperatura, para cada una de las rampas estudiadas (15, 20 y 25 °C min^{-1}) en la regeneración térmica en régimen dinámico.

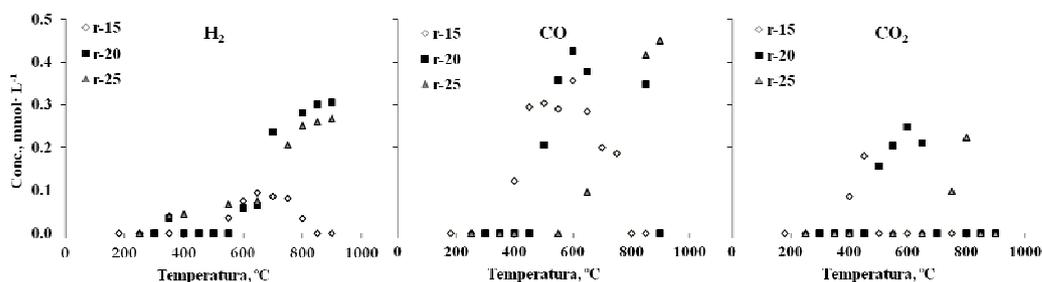


Figura 4.24. Concentración de gases (mol L^{-1} , para H_2 , CO y CO_2) con la temperatura. Régimen dinámico. Efecto del caudal empleado.

A partir de la Figura 4.24 puede observarse que la velocidad de calentamiento modifica los perfiles de gases observados. Puede inferirse que un menor caudal favorece

una mayor y más pronta generación de CO y CO₂. Teniendo en cuenta que una menor rampa de calentamiento permite un mayor tiempo de residencia de los gases en el reactor, y por tanto, una degradación más completa de los productos de la desorción, la tendencia observada estaría justificada. Con el H₂, la mayor permanencia de los gases en el reactor provoca la disminución de este gas, posiblemente debido a que se permite una mayor ocurrencia de las reacciones de oxidación en las que este gas está implicado.

En la Figura 4.25 se muestran las isothermas de adsorción de N₂ de los carbones regenerados en esta serie, así como el carbón saturado con paranitrofenol y el carbón virgen.

Como puede deducirse de la Figura 4.25, el calentamiento en dinámico de los carbones saturados conduce a un aumento significativo de la capacidad de adsorción de los carbones. Las diferencias entre la capacidad de adsorción de los carbones regenerados no son marcadas, de modo que, teniendo en cuenta el criterio económico, tomaríamos como condiciones más interesantes las del régimen de calentamiento más rápido (r-25).

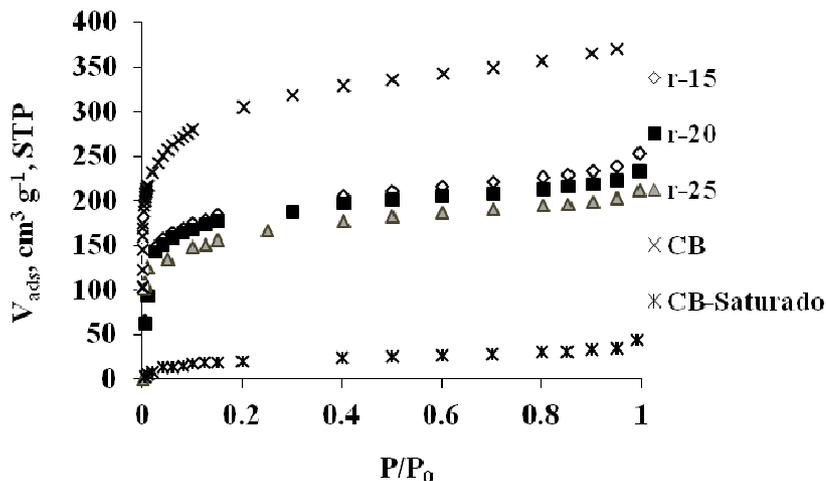


Figura 4.25. Isothermas de adsorción de N₂ a 77 K de los carbones regenerados térmicamente en régimen dinámico de temperaturas, en diferentes rampas (r-15, r-20 y r-25), así como el carbón virgen y saturado con PNF.

Se describen a continuación, los resultados correspondientes a los experimentos de regeneración térmica, en régimen isotérmico. La Figura 4.26 muestra los perfiles de

concentración molar (mmol L^{-1}) para los gases analizados mediante cromatografía de gases, en esta serie experimental.

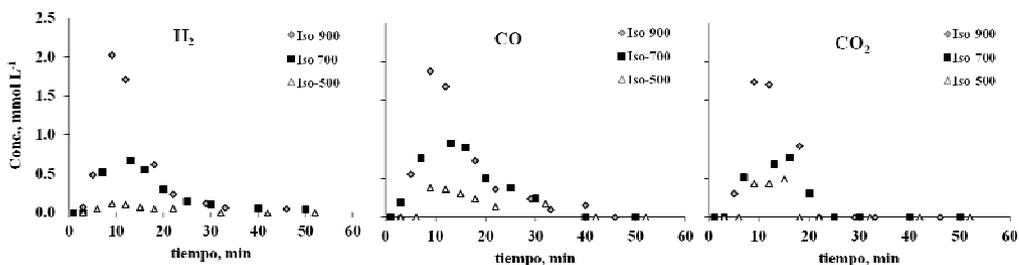


Figura 4.26. Concentración de gases (mmol L^{-1} , para H_2 , CO y CO_2) con el tiempo. Régimen isoterma (500-900 °C).

Cabe destacar, en las tres temperaturas estudiadas, que el patrón de la evolución de cada gas sigue un patrón similar a las tres temperaturas, si bien se observan algunas diferencias en función de la temperatura empleada. Por una parte, la concentración exhibe valores superiores a mayores temperaturas, mostrando alturas de pico mayores; asimismo, la emisión del gas se adelanta y el pico se hace más amplio para los procesos realizados a mayor temperatura. El aumento en la concentración de estos gases es debido al craqueo de sustancias enlazadas químicamente en la superficie del carbón, mediante enlaces energéticos que precisan de estos niveles térmicos para romperse, de acuerdo a los trabajos de Ferro y col⁵⁸.

Estos resultados son lógicos, si tenemos en cuenta que un mayor nivel térmico favorece el equilibrio de desorción, así como el craqueo de los compuestos orgánicos presentes en la matriz carbonosa. En ambos casos, entonces, el análisis de porosidad del carbón debería indicar una mayor superficie accesible para el adsorbato, a no ser que el tratamiento térmico también haya provocado la erosión de parte de la porosidad del carbón. Este efecto puede tener lugar, habida cuenta de la reactividad inducida en algunos puntos de la superficie del carbón como consecuencia de la presencia del adsorbato (y/o sus derivados), que podrían llevar al quemado externo⁶¹.

En la Figura 4.27 se muestran las isotermas de adsorción de N_2 a 77 K para los carbones virgen, saturado, y regenerados a las temperaturas objeto de estudio.

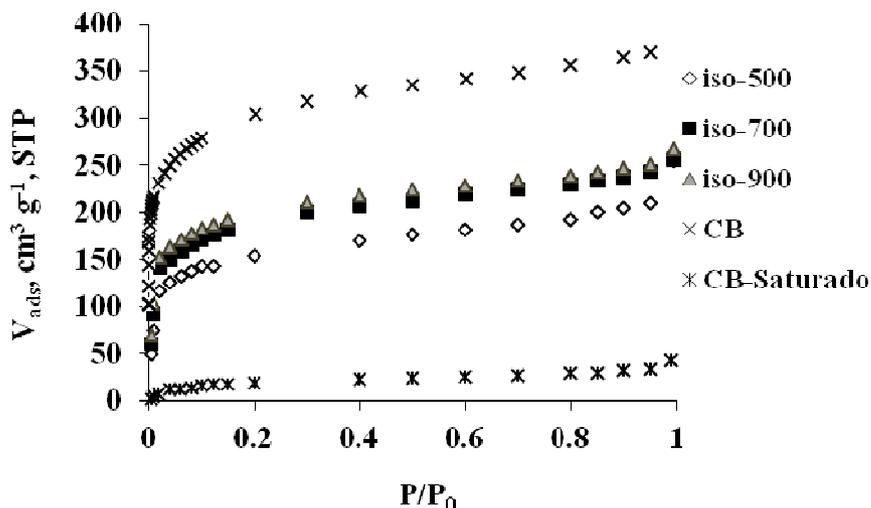


Figura 4.27. Isotermas de adsorción de N_2 a 77 K. Carbones regenerados en régimen isotérmico.

A partir de los datos de adsorción, y mediante aplicación de los modelos descritos en la sección experimental se determinó el valor de los parámetros texturales característicos, que se muestran en la Tabla 4.17.

Tabla 4.17. Propiedades texturales de los carbones regenerados.

	S_{BET}	V_{miDR}	V_{me}	S_{EXT}	S_{int}	R. E. (N_2)	R. E. (PNP)
	($m^2 g^{-1}$)	($cm^3 g^{-1}$)	($cm^3 g^{-1}$)	($m^2 g^{-1}$)	(%)	(%)	(%)
CB	930	0,490	0,063	78	97	100	---
CB-sat	64	0,038	0,015	13	80	9	---
r-15	605	0,299	0,070	49	92	64	72,1
r-20	592	0,295	0,056	47	92	61	68,3
r-25	619	0,300	0,012	39	94	54	66,4
iso-500	485	0,250	0,080	84	83	58	52,4
iso-700	582	0,296	0,073	49	92	64	68,6
iso-900	602	0,314	0,068	45	92	67	79,0

Como puede observarse, el tratamiento térmico de los carbones conlleva en todos los casos un importante aumento de la superficie aparente accesible al N_2 . Se obtuvieron en todos los casos valores de recuperación de adsorción entre un 50-62%. Asimismo, se deduce que el incremento de temperatura por encima de 700 °C no es muy interesante, debido a que el uso de la temperatura de 900 °C no conlleva una mejoría significativa del proceso, implicando un mayor coste energético.

Del mismo modo que fue indicado en la descripción de los gases generados, es complejo diferenciar hasta qué punto la no mejoría de la regeneración con la temperatura se debe a una mayor o menor participación de los dos efectos contrapuestos. Por una parte, el mayor nivel térmico podría favorecer la desorción del PNF y/o sus derivados; por otra parte, esta mayor temperatura puede potenciar el craqueo de los productos de desorción en la propia superficie del carbón, generando reacciones con la superficie de éste y destruyendo parte de la porosidad.

Por lo tanto los resultados más interesantes son los obtenidos para r-20 e iso-700. Entre estos dos elegiremos el iso-700 ya que la energía consumida para alcanzar una temperatura constante de 700 °C es mucho menor que la energía consumida en llegar de 0 a 900 °C cada vez que se produzca una regeneración.

4.3.2.1.2 Experiencias con dos etapas

Como ha sido indicado, las experiencias de regeneración térmica con craqueo del gas generado se realizaron mediante el acoplamiento de un segundo reactor, en serie con el primero, por el que se hicieron pasar los gases resultantes del proceso de regeneración térmica. Se estudió la influencia del caudal de vapor de agua en el intervalo 0,3-1,1 g min⁻¹, para las temperaturas de 700, 800 y 900 °C.

La Figura 4.28 muestra los perfiles de la concentración de gases correspondientes a esta serie experimental. En todas las experiencias se mantuvo una temperatura de 700 °C en el primer reactor, dado que estas condiciones fueron consideradas como óptimas en los estudios anteriores.

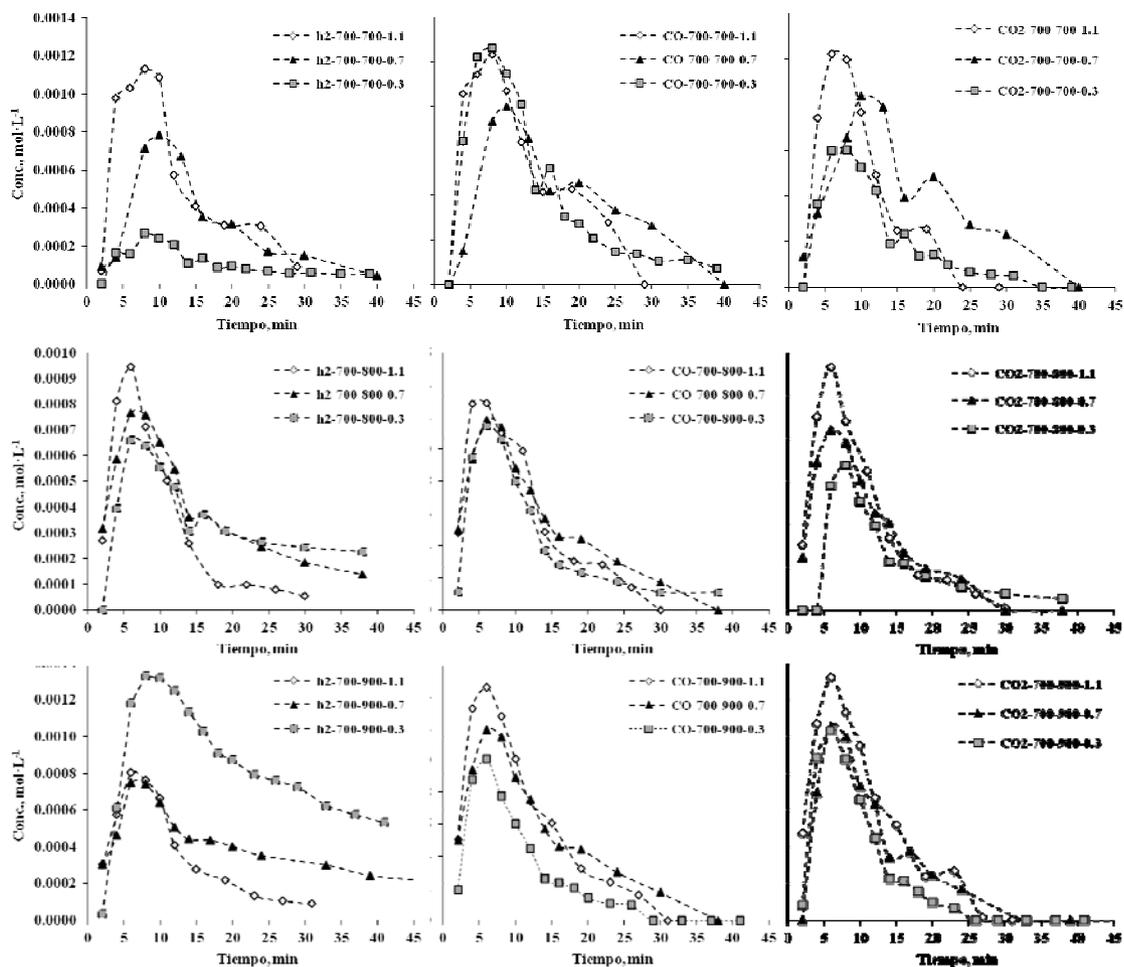


Figura 4.28. Concentración de gases (mol L⁻¹, para H₂, CO y CO₂).

Regeneración con craqueo térmico de los gases generados. Influencia de la temperatura para un caudal de a) 0,3, b) 0,7 y c) 1,1g min⁻¹.

A partir de los perfiles de gases de la Figura 4.28, pueden deducirse ciertas tendencias. En primer lugar, puede observarse que en general existe un ligero desplazamiento de los picos de máxima producción, hacia menores tiempos, para las experiencias con craqueo a mayor temperatura. Por otra parte se observa para ambas condiciones de caudal, que una mayor temperatura conlleva una mayor concentración de CO y CO₂. Este efecto puede asociarse con productos resultantes de la rotura de complejos oxigenados.

Asimismo, el aumento de la concentración de CO podría relacionarse con la participación del equilibrio water gas (ecuación 1), endotérmico.



A su vez, la mayor concentración de CO, con presencia de vapor de agua, puede dar lugar a un aumento de la producción de CO₂ mediante el equilibrio de Boudouard (ecuación 2) o la reacción water gas shift (ecuación 3).



La participación de los equilibrios (1) y (3) implicaría una mayor producción de H₂ a mayores temperaturas, que no se observa en todos los casos, pero hay que considerar que el H₂ generado también podría estar participando en reacciones de oxidación, de modo que es difícil establecer los mecanismos de conversión más probables.

4.3.2.2 Estudio de regeneración térmica con posterior activación

La activación de los carbones regenerados térmicamente (ISO-700) fue llevada a cabo en diferentes series experimentales, según el agente activante, como se indica a continuación:

- Activaciones con aire, en condiciones de temperatura de 360 y 400 °C, y con un caudal de 100 mL min⁻¹, durante periodos de tiempo en el rango 30-90 min.
- Activaciones con H₂O, a la temperatura de 850 °C y con un caudal de vapor de agua de 0,4 g min⁻¹, estudiando la influencia del tiempo de activación en el rango 30-90 min.
- Activaciones con CO₂, empleando un caudal de 40 mL min⁻¹, a la temperatura de activación de 850 °C, para tiempos de activación de entre 60-300 min.

Las mencionadas condiciones de temperatura, fueron definidas en base a estudios previos realizados en el grupo de investigación⁶². Además, se realizaron experiencias adicionales, no mostradas en esta memoria, que mostraron que la prolongación del tiempo de activación no conducía a mejores resultados.

Se analizará en primer lugar la porosidad de los carbones regenerados, para a continuación estudiar los gases generados en cada proceso, relacionando los resultados.

En las Figuras 4.29-4.31 se muestran las isotermas de adsorción de N₂ a 77 K para los carbones activados con aire, CO₂ y vapor de agua; las características texturales de los

mismos, determinadas a partir de los datos de adsorción, se han recogido en la Tabla 4.18.

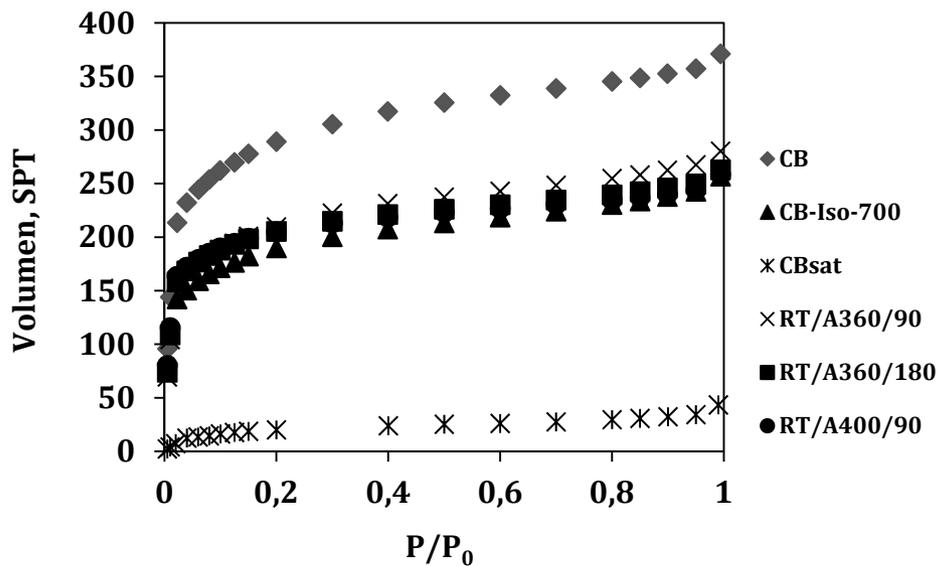


Figura 4.29. Isothermas de adsorción de N₂ de los carbones regenerados y activados con aire.

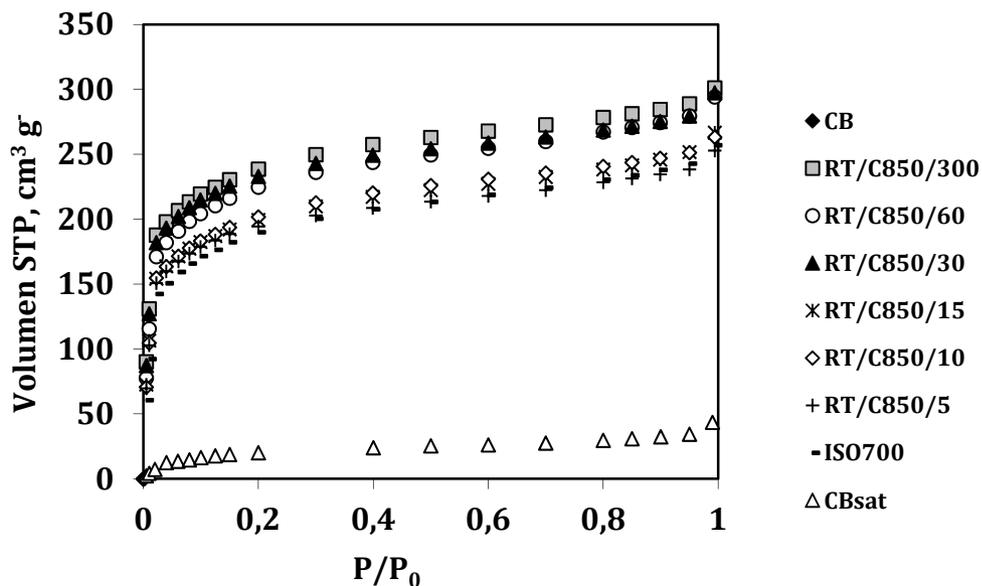


Figura 4.30. Isothermas de adsorción de N₂ de los carbones activados con dióxido de carbono.

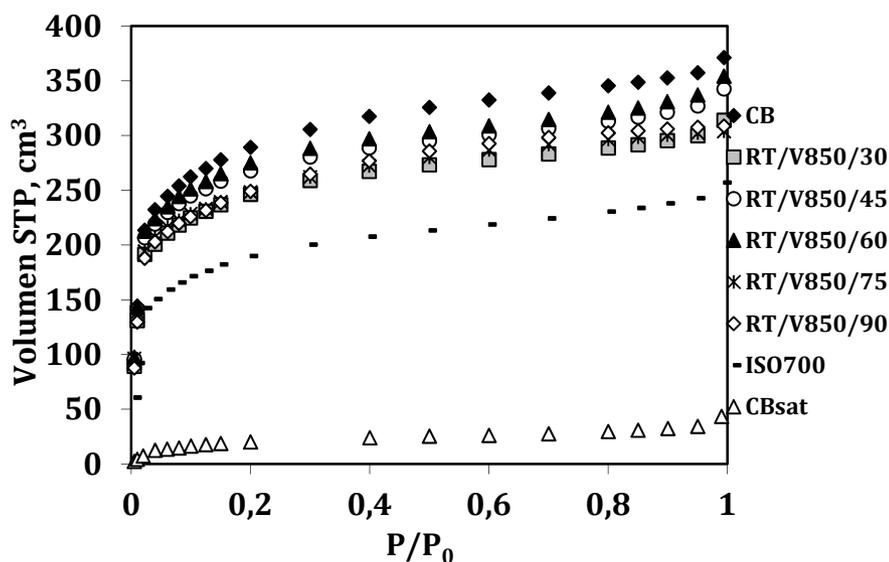


Figura 4.31. Isothermas de adsorción de N₂ de los carbones activados con vapor de agua.

Tabla 4.18. Parámetros texturales determinados a partir de los datos de adsorción de N₂.

	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _{mi(DR)} , (cm ³ g ⁻¹)	V _{me} (cm ³ g ⁻¹)	S _{EXT} (m ² g ⁻¹)	S _{INT} (%)
CB	930	0,490	0,063	78	97
RT/ISO700	611	0,312	0,049	67	96
RT/A360/90	678	0,356	0,058	74	89
RT/A360/180	651	0,343	0,043	58	91
RT/A400/90	644	0,340	0,062	50	92
RT/C850/5	615	0,325	0,044	63	90
RT/C850/10	646	0,340	0,049	61	91
RT/C850/15	636	0,335	0,055	69	89
RT/C850/30	735	0,387	0,045	62	92
RT/C850/60	718	0,378	0,055	75	90
RT/C850/300	756	0,398	0,049	64	92
RT/V850/30	786	0,413	0,051	65	92
RT/V850/45	850	0,448	0,058	77	91
RT/V850/60	875	0,461	0,060	80	91
RT/V850/75	793	0,416	0,051	58	93
RT/V850/90	805	0,422	0,054	75	91
CBsat	64	0,038	0,015	13	80

El empleo de CO₂, así como el de vapor de agua, ha mostrado ser efectivo en el desarrollo de la microporosidad de carbones previamente regenerados por tratamiento térmico en atmósfera inerte⁶³.

que mostraron que esta temperatura es adecuada para favorecer la oxidación de los productos de adsorción/craqueo⁶⁴.

A partir de los resultados obtenidos, puede deducirse que la incorporación de la etapa de activación con CO₂ en la regeneración del carbón saturado mejorar la capacidad de adsorción de nitrógeno, aunque de forma poco significativa. Según se desprende de las isotermas de adsorción de N₂ (Figura 4.31), el empleo de tiempos inferiores a 30 minutos no es suficiente para causar una eliminación apreciable de los productos retenidos en la superficie porosa del carbón. A partir de 30 minutos, y mostrando una ligera mejoría para tiempos mayores, se consigue aumentar el volumen de microporos del carbón en un 26-29%, con respecto al carbón que no ha sido sometido a oxidación (ISO-700).

Tabla 4.19. Parámetros texturales a partir de los datos de adsorción de N₂ a 77 K.

	S_{BET} (m²g⁻¹)	V_{mi(DR)} (cm³g⁻¹)	V_{me} (cm³g⁻¹)	S_{EXT} (m²g⁻¹)	S_{INT} (%)
CB	930	0,490	0,063	78	97
RT/ISO700	611	0,312	0,049	67	96
RT/C850/5	615	0,325	0,044	63	90
RT/C850/10	646	0,340	0,049	61	91
RT/C850/15	636	0,335	0,055	69	89
RT/C850/30	735	0,387	0,045	62	92
RT/C850/60	718	0,378	0,055	75	90
RT/C850/300	756	0,398	0,049	64	92
CBsat	64	0,038	0,015	13	80

Es interesante resaltar el hecho de que todos los carbones muestran una similar distribución de porosidad. En general, las tendencias encontradas describen el comportamiento del CO₂, en cuanto a que es un agente activante que tiende a dar lugar a carbones microporosos, y mostrar una baja reactividad⁶⁵. Sin embargo, el empleo de crecientes tiempos, durante la activación de carbonizados, suele dar lugar a un progresivo y lento ensanchamiento de porosidad^{66,67} que en este caso, no hemos observado. En cualquier caso, no se estimó conveniente aumentar por encima de 300

minutos el tratamiento de activación, por conllevar un excesivo y vano incremento en los costes.

A fin de obtener información acerca del proceso de activación con CO₂, se analizaron los gases (H₂, CO y CO₂) generados durante el proceso, mediante cromatografía de gases. En la Figura 4.32-4.34 se muestra la evolución de la concentración (mol L⁻¹) de estos gases frente al tiempo.

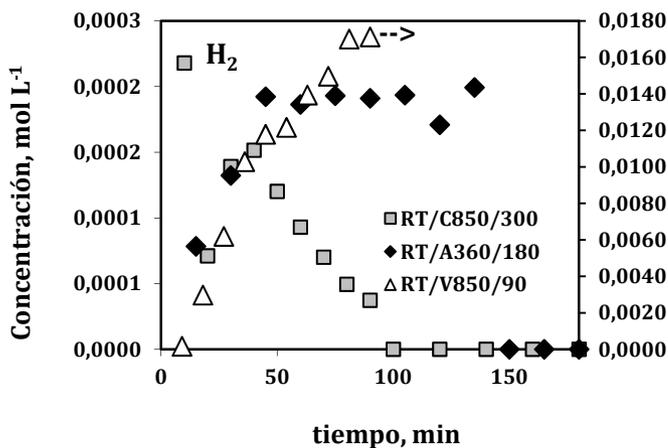


Figura 4.32. Evolución de la concentración de gases (H₂, CO y CO₂, mol L⁻¹) frente al tiempo, durante la activación con aire, H₂O_v y CO₂.

La activación con H₂O de los carbones saturados fue llevada a cabo a la temperatura de 850 °C y con un caudal de vapor de agua de 0,4 g min⁻¹, estudiando la influencia del tiempo de activación en el rango 30-90 min.

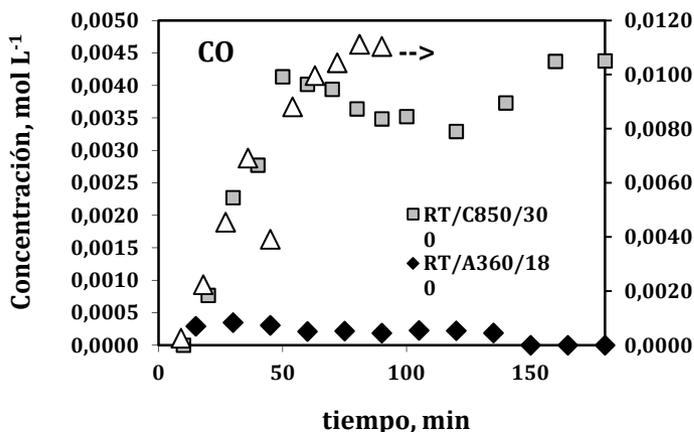


Figura 4.33. Evolución de la concentración de gases (H₂, CO y CO₂, mol L⁻¹) frente al tiempo, durante la activación con aire, H₂O_v y CO₂.

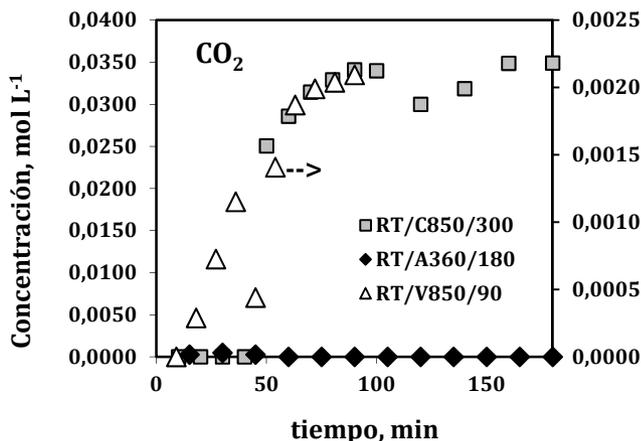


Figura 4.34. Evolución de la concentración de gases (H_2 , CO y CO_2 , $mol L^{-1}$) frente al tiempo, durante la activación con aire, H_2O_v y CO_2 .

A partir de las Figura 4.32-4.34, puede hacerse varias observaciones. En primer lugar, el hidrógeno exhibe un pico de eliminación al inicio del proceso, para decrecer a continuación, hasta desaparecer en torno a los 100 minutos. Por otra parte, el CO y el CO_2 muestran un patrón de eliminación muy parecido entre sí; en ambos casos su concentración es creciente desde el inicio del proceso, hasta alcanzar, en torno a los 75 minutos, un valor que se mantiene hasta el final del proceso, con un descenso entre los 100-150 min que parece indicar la existencia de dos etapas diferenciadas.

Establecer las causas que llevan a la existencia de estas etapas es complejo, teniendo en cuenta la variedad de procesos que pueden tener lugar.

4.3.2.2.1 Activación con vapor de agua

En la Figura 4.35 se muestran las isotermas de adsorción de N_2 a 77 K para los carbones regenerados en esta serie, y en la Tabla 4.20, los parámetros texturales correspondientes. En ambos casos se han incluido los carbones limpio y saturado.

Tabla 4.20. Parámetros texturales obtenidos a partir de la adsorción de N₂ a 77 K. Regeneración térmica con posterior activación.

	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _{mi} (DR), (cm ³ g ⁻¹)	V _{me} (cm ³ g ⁻¹)	S _{EXT} (m ² g ⁻¹)	S _{INT} (%)
CB	930	0,490	0,063	78	97
RT/ISO700	611	0,312	0,049	67	96
RT/V850/30	786	0,413	0,051	65	92
RT/V850/45	850	0,448	0,058	77	91
RT/V850/60	875	0,461	0,060	80	91
RT/V850/75	793	0,416	0,051	58	93
RT/V850/90	805	0,422	0,054	75	91
CBsat	64	0,038	0,015	13	80

La activación con vapor es, sin duda la q logra una mayor recuperación de porosidad.

Se aumenta el volumen de microporos hasta en un 55%, para la experiencia realizada a 60 minutos.

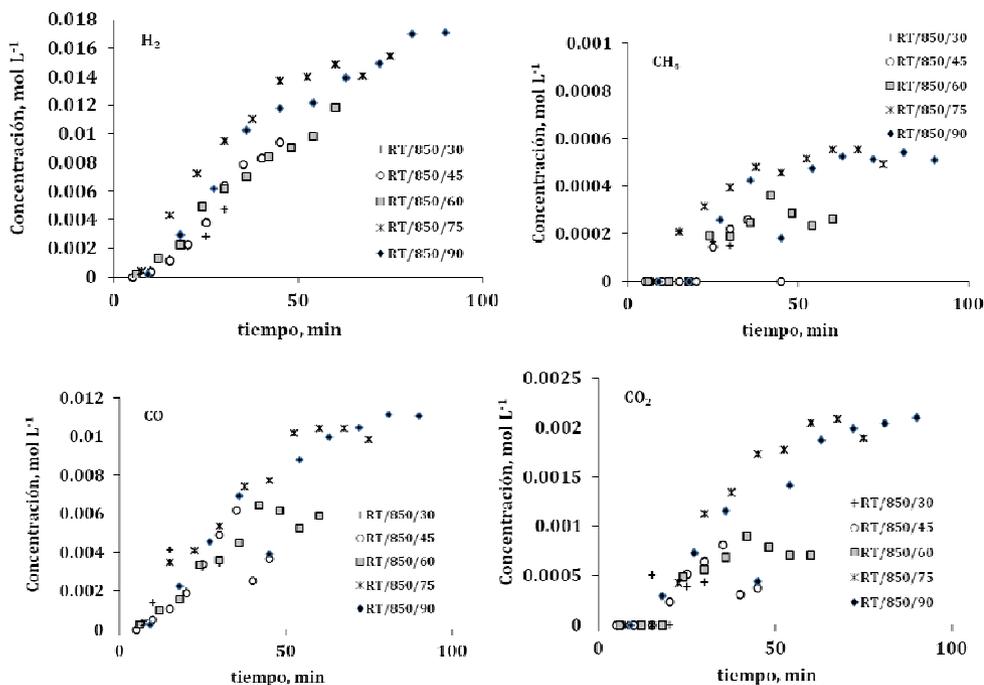


Figura 4.35. Evolución de la concentración de gases (H₂, CH₄, CO y CO₂, mol L⁻¹) frente al tiempo, durante la activación con CO₂.

Increíble diferencia del patrón seguido por el hidrógeno, en comparación con las activaciones con CO₂, el crecimiento es continuado, y las concentraciones 10 veces superiores o más.

Indudablemente, los equilibrios water gas y water gas shift están participando en estos procesos. Ello se manifiesta asimismo en mayores perfiles de CO y CO₂, e incluso aparición de metano.

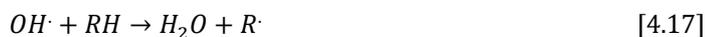
4.3.3 Regeneración mediante oxidación húmeda

El proceso de regeneración de carbones activados mediante oxidación húmeda es un sistema heterogéneo sólido-líquido-gas, que consiste en sumergir el carbón saturado de contaminante en agua destilada, y someterlo a moderadas presiones y temperaturas en presencia de oxígeno para que se descomponga el contaminante que se desorbe del carbón. Los ensayos se han realizado a las temperaturas de 140, 160, 180 y 200 °C. Las presiones parciales de oxígeno han sido 3, 6, 9 y 12 bar. Otros autores tales como Kolaczowski col.⁶⁸ utilizan condiciones más severas (125-300 °C y 5-200 bar). Asimismo, se ha variado la velocidad de agitación del reactor entre la mínima y máxima velocidad (100 y 600 rpm, respectivamente). Cabe destacar que los resultados obtenidos a la mínima velocidad de agitación no han sido los esperados y por ello no serán objeto de discusión en este estudio.

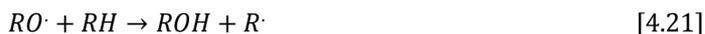
Como paso previo a la regeneración de carbones activados saturados con PNF es conveniente conocer el mecanismo de reacción que tiene lugar durante la descomposición del PNF. Los resultados indican una reacción autocatalizada por la formación de una cadena de radicales libres, supuestamente radicales OH como han sugerido otros autores^{69,70,71}.

El mecanismo implicado en tales reacciones sigue generalmente el siguiente esquema⁷²:

1) Iniciación:



2) Propagación:



3) Terminación:



La extracción de H en la reacción (4.17) está en concordancia con otros hallazgos encontrados para las reacciones en fase gas de hidrocarburos, a temperaturas por encima de 150 °C^{73,74}. También ha sido postulado que la extracción de H está implicada en la oxidación húmeda de acetamida y ácido acético, donde los radicales OH eran considerados las especies oxidantes dominantes⁷⁵. Puesto que los hidroperóxidos orgánicos formados son relativamente inestables, la descomposición de tales intermedios lleva a menudo a la descomposición molecular y formación de intermedios con números más bajos de carbonos⁷⁶. Sin embargo, cuando se usa oxígeno como el único agente oxidante corresponde a una reacción no catalizada, y el mayor problema que surge es cómo discutir el paso inicial en la reacción (4.16). Una simple argumentación para ello sería la posible influencia de las paredes del reactor. Los periodos de inducción son, la mayoría de las veces, explicados por el tiempo que se necesita para establecer una concentración estacionaria de radicales libres en la disolución⁷⁷ y han sido estudiados tanto para las oxidaciones de fenol catalizadas como no catalizadas^{57,58,59}. Sin embargo, las reacciones no catalizadas por Sadana y Katzer fueron llevadas a cabo en un reactor de vidrio recubierto y no se encontró una oxidación significativa sin añadir un catalizador (óxido de cobre) incluso a temperaturas altas (215 °C). Por el contrario, Willms et al. demostraron una significativa oxidación de fenol a 213 °C, en un reactor de acero inoxidable. Esto indica que las paredes del autoclave pueden influenciar la formación de radicales, lo cual fue también demostrado por la descomposición de ácido fórmico usando dos autoclaves de diferentes materiales de construcción⁷⁸. Además, Li et al. observaron que un sistema que contiene inicialmente sólo oxígeno produce peróxido de hidrógeno, mientras que un sistema que contiene al inicio sólo H₂O₂ produce oxígeno a través de una descomposición térmica. Esto implica que la efectividad del oxígeno y el peróxido de hidrógeno como oxidantes para la oxidación húmeda de compuestos orgánicos son comparables cinéticamente⁷⁶. Un ejemplo de la producción de radicales

OH del peróxido de hidrógeno en presencia de iones metálicos es la conocida reacción Fenton (4.23)⁷⁹.



Los efectos de la temperatura se apreciaron principalmente en los periodos de inducción, ya que a las temperaturas más altas los periodos de inducción eran mucho más cortos. Para una misma presión parcial de oxígeno, a 160 °C el periodo de inducción duró más que para el resto de temperaturas comenzando a eliminarse el PNF en los minutos posteriores a dicho periodo. El cambio remarcable en los periodos de inducción al pasar de la temperatura de 180 a 200 °C muestra que existe una temperatura crítica para la descomposición del PNF.

Todas las curvas tienen forma de S, correspondiendo en primer lugar a baja velocidad de reacción, seguida por una alta velocidad de reacción y terminar con baja velocidad de reacción. Tales reacciones son consideradas autocatalíticas, como ha sido comentado anteriormente, significando que algunos de los productos de la reacción actúan como catalizadores.

La degradación del PNF es más lenta que la de otros compuestos orgánicos de su clase, tales como el fenol o el 2-clorofenol, operando bajo las mismas condiciones de oxidación⁸⁰. Esto es debido a que el PNF contiene un grupo nitro sustituyente, el cual es un fuerte atraedor de electrones y desactiva el anillo bencénico de la molécula. Este hecho explica la alta resistencia a la oxidación del PNF⁸¹. Por otra parte, se conoce que algunos ácidos carboxílicos son refractorios a la oxidación húmeda. Por ejemplo, la energía de activación para la oxidación húmeda catalítica del ácido succínico es 124 kJ mol⁻¹⁸². Consecuentemente, es de esperar que la reacción no proseguirá hasta la completa mineralización bajo tales condiciones de reacción. No obstante, los ácidos carboxílicos típicos presentes en los efluentes de las oxidaciones húmedas realizadas a los compuestos fenólicos (es decir, ácido fómico, succínico y acético) son compuestos biodegradables, siendo apropiados para tratamientos biológicos⁸³.

Los radicales hidroxilo tienen mayor reactividad para atacar cualquier producto químico peligroso que cualquier otros oxidantes tales como el ozono^{84,85}.

Respecto al mecanismo de regeneración del carbón activado parece, que en primer lugar, ocurre la desorción de PNF y la descomposición del mismo tiene lugar en la fase acuosa.

La capacidad de adsorción del carbón activado regenerado se evaluó usando la técnica de adsorción física de N_2 a 77 K y mediante un solo punto de la isoterma puesto que la cantidad de carbón activado regenerado era escasa. Las capacidades de adsorción de los carbones regenerados fueron más bajas comparadas con el carbón CB original. Estos resultados también sugieren que la regeneración fue más efectiva a las mayores temperaturas de reacción.

Shende y Mahajani⁸⁶ mostraron que la capacidad de adsorción del carbón activado granular regenerado por oxidación húmeda para tintes es levemente más baja que para el carbón activado virgen. Además, el carbón activado oxidado por oxidantes tales como ozono y radicales hidróxido descende su capacidad de adsorción para dichos compuestos^{87,88,89}.

La resistencia en la fase gas podría ignorarse en los casos en los que la presión parcial de O_2 es alta, ya que aunque la solubilidad del O_2 es baja, el efecto podría ser contrarrestado. El resto de las resistencias difusionales dependen de la fase líquida. La velocidad de agitación puede ser utilizada como una medida del nivel de turbulencia. Si la velocidad de agitación no tuviese efecto en la velocidad, puede concluirse que la transferencia de masa de O_2 no es el paso controlante⁸⁶.

Las pérdidas de peso pueden ser fundamentalmente atribuidas a dos factores; por un lado, puesto que la regeneración es una reacción superficial, es probable que esté ocurriendo la oxidación del carbón, lo que ha sido comprobado con los resultados obtenidos en cuanto al efecto del oxígeno sobre el carbón virgen, y por otro lado, a la desintegración de las partículas. Si la regeneración hubiese ocurrido en la superficie del poro, el CO_2 producido habría llevado a una presión excesiva dentro de los poros, dando lugar a una desintegración de las partículas. También hay una repetitiva colisión de estas partículas con las paredes metálicas del reactor y el agitador^{86,90,91}.

El paso previo para realizar los cálculos cinéticos es conocer la composición de las fases dentro del reactor. Inicialmente, el sistema está compuesto por un volumen de agua líquida ($V_{H_2O \text{ líq } 25^\circ C}$) y un espacio de cabeza compuesto por aire, V_{g0} :

$$\rho_{H_2O_{25^\circ C}} = \frac{m_{H_2O_{Total}}}{V_{H_2O_{líq,25^\circ C}}} \rightarrow V_{H_2O_{líq,25^\circ C}} = \frac{m_{H_2O_{Total}}}{\rho_{H_2O_{25^\circ C}}} \quad [4.24]$$

$$V_{g0} = V_{reactor} - V_{H_2O_{líq,25^\circ C}} \quad [4.25]$$

donde, $\rho_{\text{H}_2\text{O}_{25^\circ\text{C}}}$ es la densidad del agua a 25 °C, $m_{\text{H}_2\text{O}_{\text{Total}}}$ es la cantidad de agua total dentro del sistema, $V_{\text{H}_2\text{O}_{\text{liq},25^\circ\text{C}}}$ es el volumen de agua líquida a 25 °C y V_{reactor} es el volumen total del reactor.

A medida que el sistema se calienta se produce una modificación de la composición de ambas fases debido, principalmente, a la vaporización de parte del agua líquida y a la variación de los volúmenes específicos del líquido y el vapor. La calidad de vapor a una temperatura dada (x_T), que corresponde a la fracción de agua en fase gaseosa (vapor saturado) en equilibrio con el agua líquida (líquido saturado) a esa temperatura, vendrá dada por la ecuación:

$$x_T = \frac{m_{gT}}{m_{\text{H}_2\text{O}_{\text{Total}}}} \quad [4.26]$$

Siendo:

$$m_{\text{H}_2\text{O}_{\text{Total}}} = m_{\text{liq}T} + m_{gT} \quad [4.27]$$

La fracción de líquido saturado será:

$$y_T = \frac{m_{\text{liq}T}}{m_{\text{H}_2\text{O}_{\text{Total}}}} = 1 - x_T \quad [4.28]$$

Teniendo en cuenta que se trata de un sistema cerrado, se cumplirá que el volumen específico de la muestra será constante y por tanto:

$$v_{\text{mezcla}} = v_{\text{liq}T} + x_T \cdot (v_{gT} - v_{\text{liq}T}) \quad [4.29]$$

donde los volúmenes específicos de las fases líquida y gaseosa son datos termodinámicos conocidos para cada temperatura (Tabla xx). Teniendo en cuenta que el volumen de la mezcla es:

$$v_{\text{mezcla}} = \frac{V_{\text{reactor}}}{m_{\text{H}_2\text{O}_{\text{Total}}}} \quad [4.30]$$

el título del vapor dentro del reactor vendrá dado por:

$$x_T = \frac{v_{\text{mezcla}} - v_{\text{liq}T}}{v_{gT} - v_{\text{liq}T}} \quad [4.31]$$

A partir de este dato se pueden calcular las masas y los volúmenes de la fase líquida y gaseosa a las temperaturas de trabajo:

$$m_{gT} = x_T \cdot m_{\text{H}_2\text{O}_{\text{Total}}} \quad [4.32]$$

$$m_{\text{liqT}} = m_{\text{H}_2\text{O}_{\text{Total}}} - m_{\text{gT}} \quad [4.33]$$

$$V_{\text{gT}} = m_{\text{gT}} \cdot v_{\text{gT}} \quad [4.34]$$

$$V_{\text{liqT}} = m_{\text{liqT}} \cdot v_{\text{liqT}} \quad [4.35]$$

Una vez alcanzada la temperatura fijada para el ensayo, se inyectaba la cantidad de oxígeno necesaria para alcanzar la presión parcial requerida. Teniendo en cuenta los cálculos anteriores puede determinarse la concentración de oxígeno y los moles correspondientes presentes en el espacio de cabeza (V_{gT}) del reactor:

$$p_{\text{O}_2} \cdot V_{\text{gT}} = n R T \rightarrow C_{\text{O}_2} = \frac{n}{V_{\text{gT}}} = \frac{p_{\text{O}_2}}{R T} (\text{mol m}^{-3}) \quad [4.36]$$

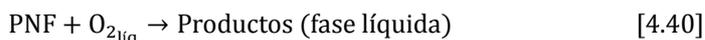
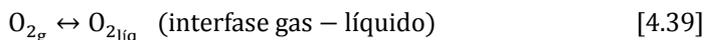
Cada vez que se sacaba una muestra se introducía oxígeno para recuperar la presión. En este caso hay que suponer 3 factores:

1. El volumen de agua a 25 °C es 1,5 mL, es decir 1,5 g.
2. El fluido que se saca es líquido a T.
3. El volumen de oxígeno a P_{O_2} será igual al que deja libre la masa de agua líquida extraída.

$$V_{\text{O}_2\text{introducido}} = 1,5 \cdot 10^{-3} v_{\text{liqT}} \quad [4.37]$$

$$n_{\text{O}_2\text{introducidos}} = \frac{p_{\text{O}_2} \cdot V_{\text{O}_2\text{introducido}}}{R T} \quad [4.38]$$

El oxígeno en fase gaseosa debe disolverse en el agua líquida para reaccionar con el PNF. Por tanto, el mecanismo de la reacción puede considerarse que consta de dos etapas:



Para calcular la concentración del oxígeno disuelto en el equilibrio se ha utilizado la ecuación propuesta por Tromans (cita), en la que dicha concentración es función de la presión parcial de oxígeno y la temperatura del sistema:

$$C_{\text{O}_2\text{dis.eq}} = P_{\text{O}_2} \cdot \exp \left[\frac{0,046 \cdot T^2 + 203,357 \cdot T \cdot \ln(T/298) - (299,378 + 0,092 \cdot T) \cdot (T - 298) - 20,591 \cdot 10^3}{(8,3144 \cdot T)} \right] [4.41]$$

Teniendo en cuenta este dato se ha calculado el flujo de moles de oxígeno que atraviesan la interfase gas-líquido a lo largo del proceso, considerando que la fuerza impulsora es proporcional a la diferencia entre la concentración de oxígeno en fase gaseosa y el disuelto (este último normalizado respecto a la concentración en el equilibrio):

$$\text{Flujo}_{\text{O}_2} = k_d \cdot \left(C_{\text{O}_2\text{g}} - \frac{C_{\text{O}_2\text{liq}}}{K_{\text{eq}}} \right) \quad [4.42]$$

Donde k_d es una constante relacionada con la velocidad de transferencia de masa y K_{eq} es la constante de equilibrio

$$K_{\text{eq}} = \left(\frac{C_{\text{O}_2\text{liq}}}{C_{\text{O}_2\text{g}}} \right)_{\text{eq}} \quad [4.43]$$

De esta forma, el flujo será máximo cuando no hay oxígeno disuelto (condiciones iniciales) y nulo en el caso hipotético de que se alcanzaran condiciones de equilibrio.

Antes de llevar a cabo el proceso de regeneración del carbón activado saturado de PNF, se consideró conveniente el estudio del efecto del O_2 sobre el carbón activado virgen. Es un paso importante puesto que el O_2 tiene tendencia a oxidar el carbón. Para ello se puso en contacto una suspensión de 0,5 g de CB con 433 mL de agua destilada en el autoclave utilizado para los procesos de regeneración mediante oxidación húmeda visto en el apartado 3.5.2.3 (Figura 3.4). Las condiciones fijadas en estas experiencias han sido las extremas ($T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$ y $P_{\text{O}_2} = 12 \text{ bar}$; $T = 140 \text{ }^\circ\text{C}$ y $P_{\text{O}_2} = 3 \text{ bar}$). Para verificar si la distribución de porosidad se ve modificada con el efecto del oxígeno se llevó a cabo el análisis textural de los carbones mediante isothermas de adsorción de N_2 a 77 K. Los resultados obtenidos pueden verse reflejados en la Figura 4.36, donde efectivamente se comprueba que la pérdida de porosidad accesible con el efecto del ataque del oxígeno, más acusado para las condiciones más severas.

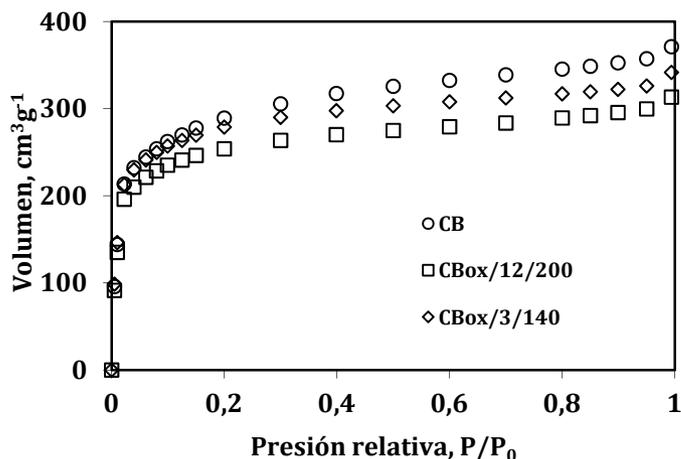


Figura 4.36. Comparación de las isoterma de adsorción de N₂ 77 K del carbón activado CB y de la oxidación del carbón activado CB a T = 200 °C y PO₂ = 12 bar; T = 140 °C y PO₂ = 3 bar.

En la siguiente Tabla se exponen los valores hallados a partir del análisis textural realizado, corroborándose las consecuencias mostradas en la Figura anterior.

Tabla 4.21. Parámetros texturales obtenidos a partir de la adsorción de N₂ a 77 K.

	S _{BET}	V _{miDR}	V _{me}	S _{EXT}	S _{int}
	(m ² g ⁻¹)	(cm ³ g ⁻¹)	(cm ³ g ⁻¹)	(m ² g ⁻¹)	(%)
CB	930	0,49	0,06	78	97
CB_{ox}/200/12	797	0,42	0,03	58	97
CB_{ox}/140/3	878	0,46	0,03	50	98

4.3.4 Regeneración mediante ciclos de adsorción/desorción

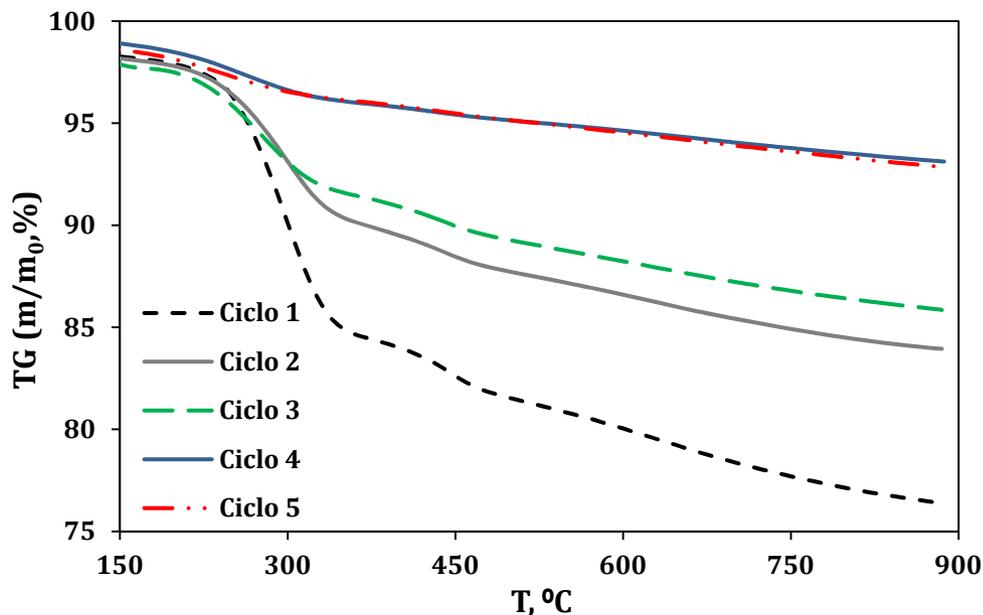
Desde el punto de vista económico, resulta esencial el estudio de la posibilidad de emplear un carbón activado en sucesivos ciclos de adsorción/desorción. De este modo, la elección del método de regeneración más interesante viene condicionada en gran medida por el número de usos posibles que cada proceso permite hacer del adsorbente. En este sentido, cada tratamiento puede afectar de forma diferente a la porosidad del carbón, así como a su química superficial, y la opción más atractiva vendrá dada por una situación de compromiso entre la eficiencia de regeneración lograda y el número de ciclos para los que el grado de recuperación de la capacidad adsorbente se considera aceptable.

A pesar de su importancia, el comportamiento cíclico de adsorción/desorción en la regeneración térmica de carbones activados, ha sido escasamente estudiado. En la bibliografía pueden citarse trabajos como los desarrollados como Amicarelli y col.⁹² en regeneración mediante pirólisis, o los estudios llevados a cabo por Carratalá y col.⁹³, de tratamiento térmico seguido de oxidación.

A continuación se describen los resultados obtenidos para las experiencias de regeneración en ciclos, mediante tratamiento térmico (termogravimetría), regeneración térmica con activación (mediante CO₂ y vapor), y por oxidación húmeda. En cada caso, se han seleccionado las condiciones experimentales que resultaron ser más interesantes en las series experimentales realizadas previamente.

4.3.4.1 Ciclos termogravimétricos de adsorción/desorción

Las regeneración cíclica del carbón CB saturado mediante tratamiento térmico fue analizada por termogravimetría, en las condiciones de calentamiento de 100 mL min⁻¹ de Ar, y rampa de calentamiento de 20 °C min⁻¹. El número de ciclos de adsorción/desorción se fijó en cinco, al encontrar que un tratamiento más prolongado no producía regeneración alguna de la porosidad del adsorbente saturado. Las curvas TG (a) y DTG (b) se han recogido en la Figura 4.37.



a)

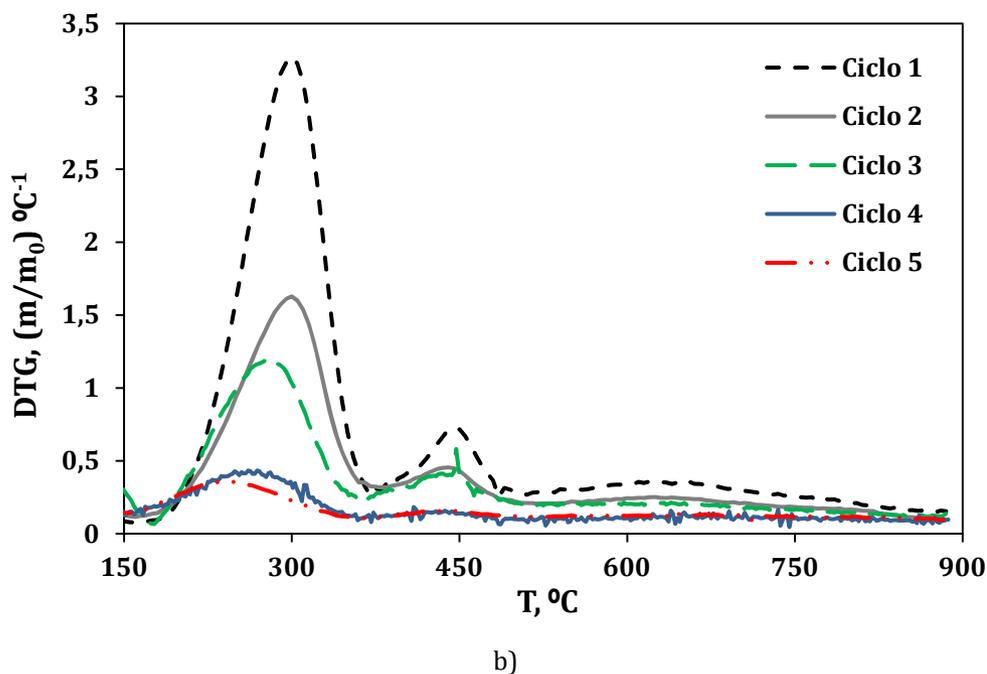


Figura 4.37. Curvas TG/DTG para los ciclos de adsorción/desorción del carbón CB_{sat} .

A partir de estas representaciones, puede deducirse que la pérdida de masa correspondiente a cada ciclo sigue un patrón similar, identificándose las etapas descritas en el subapartado 4.3.11. Sin embargo, si bien estos tramos aparecen en todos los ciclos, se encuentra que su intensidad se desvanece progresivamente, revelando que la eliminación de material del carbón se torna más difícil a medida que el carbón es reutilizado.

Estos resultados son consistentes con los estudios desarrollados por Amicarelly y col.⁹², quienes encontraron facilidad de desorción y el calor implicado en ésta mostraba una relación inversa con el número de ciclos utilizados. Estos autores relacionaron el decrecimiento de la energía asociada a cada etapa con el número de ciclos, con el hecho de que la desorción de compuestos como el NO_2 es menos energética en poros de mayor diámetro, los cuales, en su trabajo, eran más abundantes al aumentar el número de usos del carbón.

El análisis de los resultados obtenidos a partir del análisis textural de los carbones nos permitió verificar si la distribución de porosidad se ve modificada con el tratamiento cíclico del carbón. Las isotermas de adsorción de N_2 a 77 K, mostradas en la Figura 4.38, y los parámetros texturales determinados a partir de éstas, muestran que efectivamente

el volumen de poros accesible disminuye progresivamente, apreciándose una mayor contribución de poros de mayor diámetro, especialmente para los últimos ciclos.

Además de la desorción incompleta del adsorbato, otra razón primordial para el deterioro del comportamiento en estas condiciones, debe estar relacionado con las modificaciones físico-químicas de la superficie del carbón; en este sentido, Huang y Ostovic⁹⁴ relacionan esta pérdida en la capacidad de adsorción con la reducción de los poros más pequeños, y la erosión de ángulos y vértices, así como la modificación de grupos superficiales.

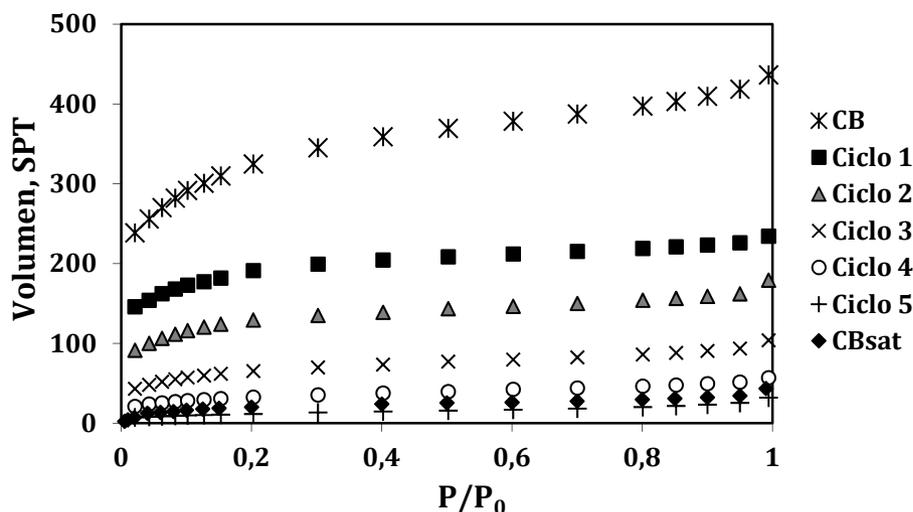


Figura 4.38. Isotermas de adsorción de N_2 77 K de los carbones regenerados en los ciclos de adsorción-desorción.

Tabla 4.22. Parámetros texturales obtenidos a partir de la adsorción de N_2 a 77 K. Regeneración térmica en ciclos de adsorción/desorción.

	S_{BET}	V_{miDR}	V_{me}	S_{EXT}	S_{int}
	($m^2 g^{-1}$)	($cm^3 g^{-1}$)	($cm^3 g^{-1}$)	($m^2 g^{-1}$)	(%)
CB	930	0,49	0,06	78	97
Ciclo 1	615	0,33	0,02	52	92
Ciclo 2	419	0,22	0,03	54	87
Ciclo 3	218	0,11	0,03	41	81
Ciclo 4	111	0,06	0,02	27	76
Ciclo 5	42	0,02	0,02	23	45
CB_{sat}	64	0,038	0,015	13	80

Con el fin de facilitar el análisis de las posibles modificaciones en la distribución porosa del carbón, en la Figura 4.39 se ha representado la evolución de los volúmenes de microporos, así como la de la contribución de la superficie interna respecto de la superficie BET, a lo largo de los ciclos.

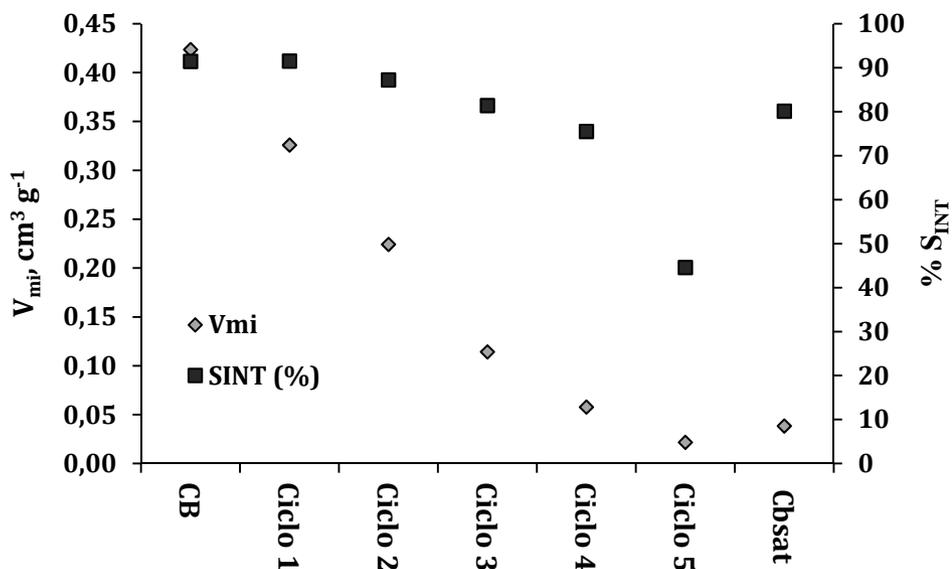


Figura 4.39. Evolución del volumen de microporos y la contribución de la superficie interna a lo largo de los ciclos de adsorción-desorción.

Como puede observarse, tanto de la Tabla 4.22 como de la Figura 4.39, un significativo descenso de la porosidad accesible transcurre durante los primeros ciclos. Ello puede relacionarse, como ha sido indicado, con la desaparición de los poros más pequeños, debido a la obstrucción irreversible por parte de los fragmentos pirolíticos, y a la existencia de fenómenos de nivelado (levelling-out), por fusión local de poros. Este último efecto se ha relacionado en trabajos previos con la desorción cíclica de compuestos nitrogenados, en los que la combustión local alrededor de centros de adsorción es probable. Si ello fuese cierto, sería de esperar un menor consumo energético en el proceso a medida que los poros son más grandes; en este sentido, los resultados de Amicarelli y col., que muestran un progresivo descenso de la curva DTA en sus estudios energéticos de desorción cíclica, sostienen dicha hipótesis.

Por otra parte, la permanencia de los productos de craqueo en la superficie del carbón tras los ciclos de regeneración térmica puede verificarse a partir de la observación micrográfica de la muestra regenerada a lo largo de los ciclos. En la Figura 12 se recogen las micrográficas SEM correspondientes al primer ciclo (a) y quinto ciclo (b), para esta serie.

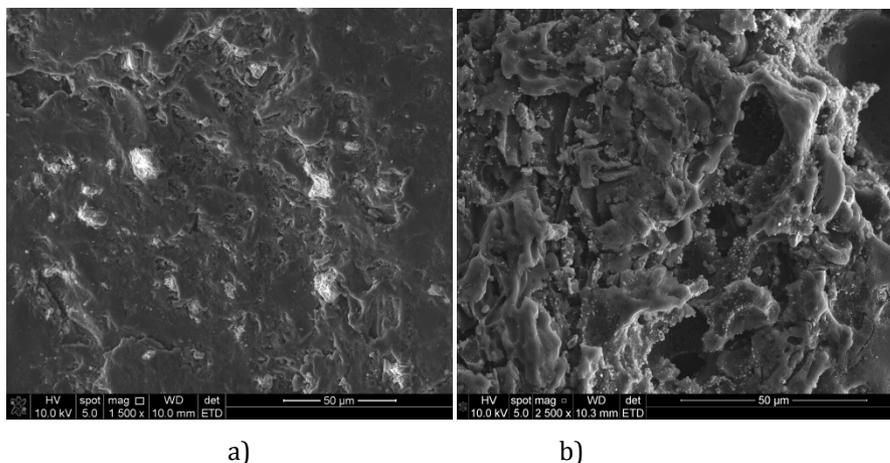


Figura 4.40. Micrográficas SEM para el carbón CB_{sat} correspondientes al ciclo 1 (a) y ciclo 5 (b).

A partir de la Figura 4.40 pueden inferirse diferencias significativas en la morfología superficial de los dos adsorbentes. En la primera de ellas (4.40.a), la superficie carbonosa es muy parecida a la del carbón CB original (Figura 4.2, apartado 4.1), exhibiendo cavidades y paredes lisas, en concordancia con el carácter microporoso, además de partículas blancas que pueden corresponder a la presencia de material inorgánico sinterizado durante la producción del carbón. De forma diferente, la Figura 4.40.b muestra un carbón cubierto de material superficial, que apenas deja ver la superficie del adsorbente. Este material puede relacionarse con los productos orgánicos craqueados en el carbón durante la etapa pirolítica a elevadas temperaturas.

Con el objeto de relacionar la existencia de esta capa superficial encontrada en el carbón correspondiente al ciclo 5, se realizó el análisis superficial de los carbones mediante electrodispersión por rayos X (EDX). Los resultados obtenidos se han recogido en la Tabla 4.23. De dicha Tabla, puede deducirse que en efecto, ambos carbones muestran una composición superficial diferente, presentando más carbono el que ha sido sometido a un solo uso, mientras que el carbón del ciclo 5, tiene una mayor proporción de oxígeno.

Tabla 4.23. Composición superficial (%) mediante análisis EDX para los Ciclos 1 y 5.

	C	O	Al	Si	S	Fe
Ciclo 1	88,39	6,32	0,29	4,19	0,41	1,95
Ciclo 5	75,49	15,45	0,38	1,01	0,79	3,01

4.3.4.2 Ciclos de regeneración térmica con posterior activación

4.3.4.2.1. Ciclos de activación con vapor de agua

Para el estudio de los ciclos de adsorción/desorción, en la serie de carbones regenerados mediante activación, se seleccionó, dentro de los experimentos con vapor de agua, el experimento RT/V850/60, por ser considerado el más interesante.

La Figura 4.41 muestra las isotermas de adsorción de N₂ correspondiente a los ciclos realizados. En dicha Figura, a fin de facilitar la comparación, se ha incluido la isoterma del carbón CB y CB_{sat}.

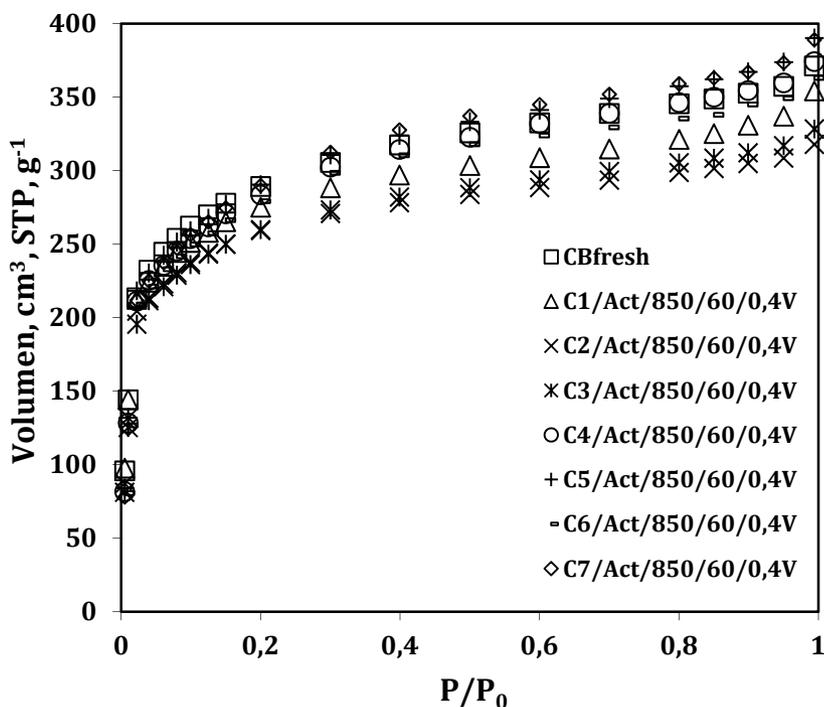


Figura 4.41. Isotermas de adsorción de N₂ a 77 K durante los ciclos de adsorción/desorción, en la activación con vapor de agua.

Tabla 4.23. Parámetros texturales obtenidos a partir de la adsorción de N₂ a 77 K. Regeneración térmica en ciclos de adsorción/desorción.

	S_{BET} (m² g⁻¹)	V_{miDR} (cm³ g⁻¹)	V_{me} (cm³ g⁻¹)	S_{EXT} (m² g⁻¹)	S_{int} (%)
CB	930	0,49	0,06	78	97
C1/Act/850/60/0,4V	875	0,473	0,069	88	90
C2/Act/850/60/0,4V	849	0,449	0,028	56	93
C3/Act/850/60/0,4V	864	0,456	0,035	65	92
C4/Act/850/60/0,4V	972	0,510	0,047	78	92
C5/Act/850/60/0,4V	1002	0,525	0,054	92	91
C6/Act/850/60/0,4V	960	0,503	0,038	72	92
C7/Act/850/60/0,4V	1019	0,532	0,045	79	92

4.3.4.3 Ciclos oxidación húmeda de adsorción/desorción

Al igual que en los dos casos anteriores, la regeneración mediante oxidación húmeda del carbón activado CB y adsorción de PNF en el mismo se repitió durante varios ciclos para evaluar el uso que puede hacerse de dicho carbón. Las condiciones que se han establecido en este caso han sido las óptimas obtenidas en el proceso de regeneración mediante oxidación húmeda propiamente dicho, es decir, T = 180 °C, P_{O₂} = 12 bar y la máxima velocidad de agitación que permitía el equipo (600 rpm). En la Figura Y se muestra la relación de la masa desorbida con respecto a la masa de carbón utilizado en cada uno de los ciclos. Como era de esperar, puede observarse que la cantidad de PNF desorbida del carbón activado disminuye al aumentar el número de ciclos, es decir, después de cada ciclo de adsorción/desorción/regeneración va quedando cantidad de PNF adsorbido en los centros activos del carbón que es más difícil de desprender.

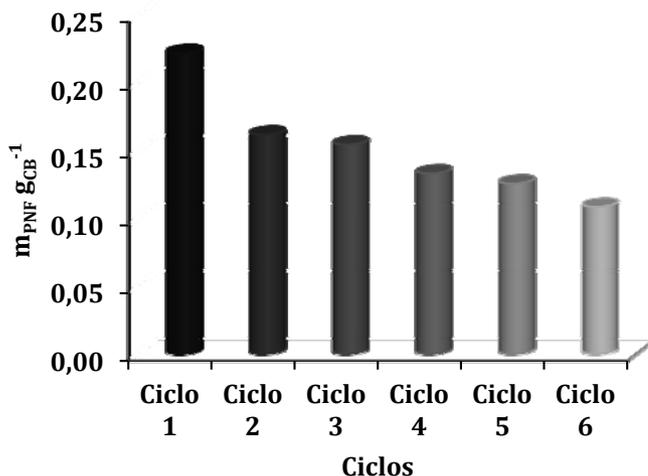


Figura 4.42. Relación de la masa de adsorbato desorbida con respecto a la masa de adsorbente en 4-cada ciclo.

A continuación, se realizó el análisis de las características texturales del carbón activado en cada ciclo, del mismo modo que en los tratamientos anteriores. En este caso puede observarse a la vista de la Figura 4.43 una disminución progresiva del volumen de poros accesible.

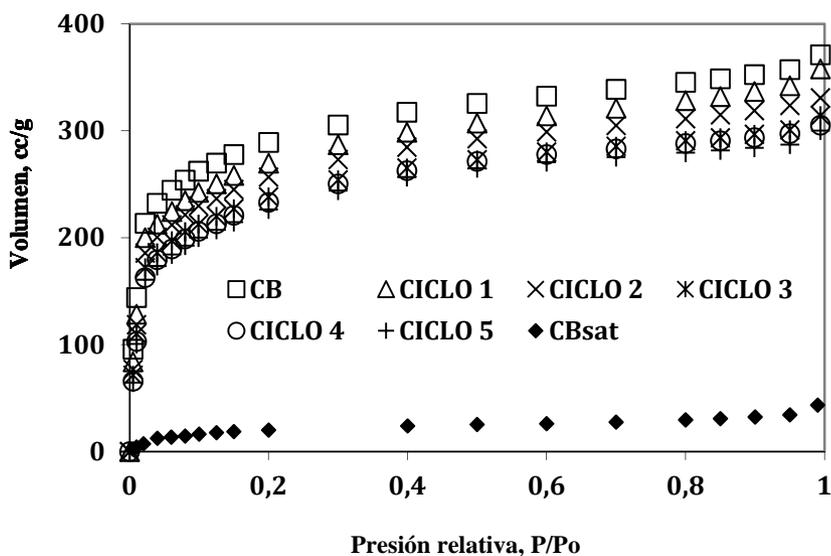


Figura 4.43. Isothermas de adsorción de N₂ 77 k de los carbones regenerados en los ciclos de adsorción-desorción.

La figura 4.44 muestra la superficie interna y el volumen de poro con respecto a cada ciclo realizado, indicando que ambos parámetros descienden levemente con respecto a cada ciclo, pudiendo concluir por tanto, que el daño físico que se causa al carbón activado durante la regeneración húmeda no es muy pronunciado. Por otro lado, la más baja capacidad de adsorción de los carbones regenerados puede ser debido a la acumulación de PNF en el carbón activado que es irreversiblemente adsorbido y apenas se oxida posteriormente, resultando en una leve pérdida de S_{BET} de 930 a 749 m^2g^{-1} . Otros autores han observado caídas más fuertes en el área específica BET de 980 a 250 m^2g^{-1} en la adsorción/oxidación de la mezcla fenol y ácido 4-hidroxibenzoico en un determinado carbón activado⁹⁵.

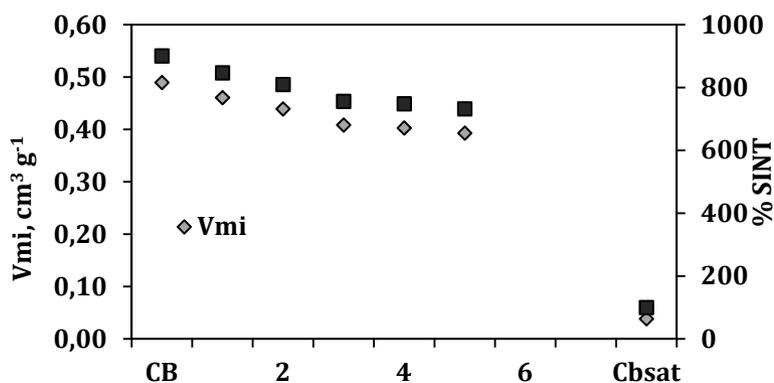


Figura 4.44. Evolución del volumen de microporos y la contribución de la superficie interna a lo largo de los ciclos de adsorción-desorción mediante oxidación húmeda.

Tabla 4.24. Parámetros texturales obtenidos a partir de la adsorción de N_2 a 77 K. Regeneración mediante oxidación húmeda en ciclos de adsorción/desorción.

	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	V_{miDR} ($cm^3 g^{-1}$)	V_{me} ($cm^3 g^{-1}$)	S_{EXT} ($m^2 g^{-1}$)	S_{int} (%)
CB	930	0,49	0,06	78	97
Ciclo 1	876	0,46	0,05	79	97
Ciclo 2	835	0,44	0,05	70	97
Ciclo 3	777	0,41	0,05	57	97
Ciclo 4	769	0,40	0,05	55	97
Ciclo 5	749	0,39	0,04	46	98
CB _{sat}	64	0,038	0,015	13	80

Durante los tratamientos de oxidación en fase líquida es posible que el carbón activado sufra varias modificaciones texturales^{96,97,98,99}. Además, hay evidencia en la literatura de que se producen cambios en los planos gráficos⁹⁹. Estos factores han motivado al estudio de la microestructura del carbón regenerado. Por tanto, como en los casos anteriores se ha realizado el estudio SEM al carbón regenerado en el último ciclo.

4.4 BIBLIOGRAFÍA

¹ S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming, E. Teller, 1940. On a theory of the Van der Waals adsorption of gases. *Journal of the American Chemical Society* 62, 1723-1729.

² S. J. Gregg, K. S. W. Sing. *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 1967. Ed. Academic Press, Londres.

³ F. Rodríguez-Reinoso, 2006. *Carbón Activado: Estructura, preparación y aplicaciones*. Publicaciones de la Universidad de Alicante.

⁴ Mittelmeijer-Hazeleger M. C., Martín-Martínez J. M., 1992. Microporosity development by CO₂ activation of an anthracite studied by physical adsorption of gases, mercury porosimetry, and scanning electron microscopy. *Carbon* 30, 695-709.

⁵ F. Rodríguez-Reinoso, H. Marsh. *Activated carbon*. Elsevier publications, 2006.

⁶ Cooney, D.O., 1999. *Adsorption Design for Wastewater Treatment*. CRC Press.

⁷ Moreno-Castilla, C., 2004. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon* 42, 83-94.

⁸ Nouri S., 2002. Adsorption of p-Nitrophenol in three different activated carbons at different pH. *Journal of Sciences, Islamic Republic of Iran* 13(3), 241-147.

⁹ Giles, C., MacEwan, T.H., Nakhwa, S.N., Smith, D., 1960. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurements of specific surface areas of solids. *Journal of Chemical Society* 786, 3973-3993.

¹⁰ Giles, C.H., Smith, D., Huitson, A., 1974. A general treatment and classification of the solute adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science* 47, 755-765.

¹¹ Radovic, L.R., Moreno-Castilla, C., and Rivera-Utrilla, J., 2001. Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions. In *Chemistry and Physics of Carbon 27* (L.R. Radovic, ed.), Marcel Dekker, 227-405.

¹² Mahajan, O.P., Moreno-Castilla, C., and Walker Jr, P.L., 1980. Surface-treated activated carbon for removal of phenol from water. *Separation Science and Technology* 15, 1733-1752.

¹³ F. Zamora, E. Sabio, S. Román, C.M. González-García, B. Ledesma, 2010. Modelling the Adsorption of *p*-Nitrophenol by the Boyd Method in Conjunction with the Finite Element Method. *Adsorption Science and Technology* 28 (8-9), 671-687.

¹⁴ J.M. Valente Nabais, J.A. Gomes, Suhas, P.J.M. Carrot, C. Laguinhas, S. Román, 2010. Phenol removal onto novel activated carbons made from lignocellulosic precursors: Influence of surface properties. *Journal of Hazardous Materials* 167, 904-910.

¹⁵ Coughlin, R. and Ezra, F.S., 1968. Role of surface acidity in the adsorption of organic pollutants on the surface of carbon. *Environmental Science Technology* 2, 291-297.

¹⁶ Mattson, J.S., Mark, H.B., Jr, Malbin, M.D., et al., 1969. Surface chemistry of active carbon: specific adsorption of phenols. *Journal of Colloid and Interface Science* 31, 116-130.

¹⁷ Magne, P. and Walker Jr, P.L., 1986. Phenol adsorption on activated carbons: application to the regeneration of activated carbons polluted with phenol. *Carbon* 24, 101-107.

¹⁸ Moreno-Castilla, C., Rivera-Utrilla, J., Joly, J.P., et al., 1995. Thermal regeneration of activated carbons exhausted with different substituted phenols. *Carbon* 33, 1417-1423.

¹⁹ J. Rivera-Utrilla; M.A. Ferro-García; C. Moreno-Castilla; J.P. Joly, 1994. Thermal desorption of chlorophenols from activated carbon. Influence of the treatment atmosphere. *Carbon* 32(4), 743-746.

²⁰ Grant, T.M., King, C.J., 1990. Mechanism of irreversible adsorption of phenolic compounds by activated carbons. *Industrial Engineering Chemistry Research* 29, 264-271.

-
- ²¹ Vidic, R.D., Tessmer, C.H., Uranowsky, L.J., 1997. Impact of surface properties of activated carbons on oxidative coupling of phenolic compounds. *Carbon* 35, 1349-1359.
- ²² Leng, C.C. and Pinto, N.G., 1997. Effects of surface properties of activated carbons on adsorption behavior of selected aromatics. *Carbon* 35, 1375-1385.
- ²³ Terzyk, A.P., 2003. Further insights into the role of carbon surface functionalities in the mechanism of phenol adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science* 268, 301-329.
- ²⁴ Salame, I.I., Bandosz, T.J., 2003. Role of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbons. *Journal of Colloid and Interface Science* 264, 307-312.
- ²⁵ Müller, G., Radke, C.J., and Prausnitz, J.M. (1985). Adsorption of weak electrolytes from dilute aqueous solution onto activated carbon. Part I. Single-solute systems. *Journal of Colloid and Interface Science* 307, 103, 466-83.
- ²⁶ Müller, G., Radke, C.J., Prausnitz, J.M. (1985). Adsorption of weak electrolytes from dilute aqueous solution onto activated carbon. Part II. Multisolute systems. *Journal of Colloid and Interface Science* 103, 483-492.
- ²⁷ Mazet, M. Farkhani, B., Baudu, M., 1994. Influence of heat or chemical treatment of activated carbon onto the adsorption of organic compounds. *Water Research* 28, 1609-1617.
- ²⁸ Moreno-Castilla, C., Rivera-Utrilla, J., López-Ramón, M.V., et al., 1995. Adsorption of some substituted phenols on activated carbons from a bituminous coal. *Carbon* 33, 845-851.
- ²⁹ Radovic, L.R., Silva, I.F., Ume, J.I., et al., 1997. An experimental and theoretical study of the adsorption of aromatics possessing electron-withdrawing and electron donating functional groups by chemically modified activated carbons. *Carbon* 35, 1339-1348.
- ³⁰ Stoeckli, F., López-Ramón, M.V., Moreno-Castilla, C., 2001. The adsorption of phenolic compounds from aqueous solutions by activated carbons described by the Dubinin-Astakhov equation. *Langmuir* 17, 3301-3306.

³¹ Wang, L., Zhang, J., Zhao, R., Li, C., Li, Y., Zhang, C., 2010. Adsorption of basic dyes on activated carbon prepared from polygonum orientale Linn: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Desalination* 254 (1-3), 68-74.

³² Liu, Q.-S., Zheng, T., Wang, P., Jiang, J.-P., Li, N., 2010. Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers. *Chemical Engineering Journal* 157 (2-3), 348-356.

³³ song Zhu, H., juan Yang, X., peng Mao, Y., Chen, Y., li Long, X., kang Yuan, W., 2011. Adsorption of edta on activated carbon from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* 185 (2-3), 951-957.

³⁴ Zamora, F. 2011. Utilización del Método de los Elementos Finitos para la Evaluación y diseño de filtros de carbón activado. Tesis Doctoral.

³⁵ Kumar, A., Kumar, S., Kumar, S., Gupta, D.V., 2007. Adsorption of phenol an 4-nitrophenol on granular activated carbon in basal salt médium: Equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials* 147, (1-2), 155-166.

³⁶ Weber, W. J., Morris, Jr., J. C., 1963. *Journal of Sanitary Engineering Div. ASCE*, 89 (SA2) (1963) 31-39.

³⁷ Mckay, G., Allen, S. J., McConvey, I. F., Otterburn, M. S., 1981. Transport process in the sorption of coloured ions by peat particles. *Colloid Interface Science* 80(2) 323-329.

³⁸ Ioannou, Z., Simitzis, J., 2009. Adsorption kinetics of phenol and 3-nitrophenol from aqueous solutions on conventional and novel carbons. *Journal of Hazardous Materials* 171 (1-3), 954-964.

³⁹ Allen,S.J., McKay,G., Khader,K.Y.H., 1989. Intraparticle diffusion of a basic dye during adsorption onto sphagnum peat. *Environmental Pollution* 56, 39-50.

⁴⁰ Hameed, B.H., Rahman, A.A., 2008. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material. *Journal of Hazardous Materials* 160, 576-581.

⁴¹ Tan, I.A.W., Ahmad, A.L., Hameed, B.H., 2008. Adsorption of basic dye on high-surface area activated carbon prepared from coconut husk: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Hazardous Materials* 154 (1-3), 337-346.

-
- ⁴² Karthikeyan, G., Sivallango, S., 2008. Adsorption of Cr (VI) onto activated carbons prepared from indigenous materials. *E-Journal of Chemistry* 5 (4), 666–678.
- ⁴³ Srihari, V., Das, A., 2008. The kinetic and thermodynamic studies of phenol-sorption onto three agro-based carbons. *Desalination* 225, 220–234.
- ⁴⁴ Vijayaraghavan, K., Yun, Y.S., 2008b. Polysulfone-immobilized *Coryne bacterium glutamicum*: a biosorbent for reactive black 5 from aqueous solution in an up-flow packed column. *Chemical Engineering Journal* 145, 44-49.
- ⁴⁵ Kumar, P.A., Chakraborty, S., 2009. Fixed-bed column study for hexavalent chromium removal and recovery by short-chain poly aniline synthesized on jute fiber. *Journal of Hazardous Materials* 162, 1086-1098.
- ⁴⁶ Ayooob Sulaiman, Ashok K. Gupta, Abi B. Basheer, 2009. A fixed bed sorption system for defluoridation of ground water. *Journal of Urban and Environmental Engineering* 3, 17-22.
- ⁴⁷ Aksu, Z, Gönen, F., 2004. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. *Process Biochemistry* 39 (5), 599-613.
- ⁴⁸ J.R. Rao, T. Viraraghavan, 2002. Biosorption of phenol from an aqueous solution by *Aspergillus niger* biomass. *Bioresource Technology* 85, 165-171.
- ⁴⁹ Ayooob Sulaiman, Ashok K. Gupta, 2007. Sorptive response profile of an adsorbent in the defluoridation of drinking water. *Chemical Engineering Journal* 133, 273-281.
- ⁵⁰ G. Yan, T. Viraraghavan, M. Chen, 2001. A new model for heavy metal removal in a biosorption column. *Adsorption Science and Technology* 19, 25-43.
- ⁵¹ Öztürk, N., Kavak, D., 2004. Boron removal from aqueous solutions by adsorption on waste sepiolite and activated sepiolite using full factorial desing. *Adsorption* 10 (3), 245-257.
- ⁵² Aksu, Z, Gönen, F., 2006. Binary biosorption of phenol and chromium (VI) onto immobilized activated sludge in a packed bed: prediction of kinetic parameters and breakthrough curves. *Separation and Purification Technology* 49 (3), 205-216.

⁵³ Senthilkumar, R.; Vijayaraghavan, K.; Thilakavathi, M.; Iyer, P.V.R. and Velan, M., 2006. Seaweeds for the remediation of wastewaters contaminated with zinc (II) ions, *Journal of Hazardous Materials* 136 (3), 791-799.

⁵⁴ R. Berenguer, J. P. Marco-Lozar, C. Quijada, D. Cazorla-Amorós, E. Morallón, 2010. Comparison among Chemical, Thermal, and Electrochemical Regeneration of Phenol-Saturated Activated Carbon. *Energy and Fuels* 24, 3366-3372.

⁵⁵ LM. Pastrana-Martínez, MV. López Ramón, C. Moreno-Castilla, 2009. Adsorption and thermal desorption of the herbicide fluoroxyppy on activated carbon fibers and cloth at different carbon fibers and cloth at different pH values. *Journal of Colloid and Interface Sciences* 331 (1), 2-7.

⁵⁶ J. Rivera-Utrilla, M.A. Ferro-García, C. Moreno-Castilla, J.P. Joly, 1994. Thermal desorption of chlorophenols from activated carbon. Influence of the treatment atmosphere. *Carbon* 32(4), 743-746.

⁵⁷ M. Suzuki, 1990. Chapter 9: Regeneration of Spent Adsorbent. In: *Adsorption Engineering*. Chemical Engineering Monographs 25, Elsevier, Kodansha, Tokio.

⁵⁸ M.A. Ferro-García, E. Utrera-Hidalgo, J. Rivera-Utrilla, C. Moreno-Castilla, 1993. Regeneration of activated carbons exhausted with chlorophenol. *Carbon* 31, 857-863.

⁵⁹ P.A. Redhead, 1962. Thermal desorption of gases. *Vacuum* 12, 203-211.

⁶⁰ J. S. Mattson, H.B. Mark, Jr., M. D. Malbin, W. J. Weber, Jr., J. C. Critenden, 1969. *Journal Colloids and Interface Science* 31, 116-130.

⁶¹ J. Werther, M. Saenger, E. U. Hartge, T. Ogada, Z. Siagi, 2000. Combustion of agricultural residues. *Progress in Energy Combustion Science* 26, 1-27.

⁶² S. Román, 2009. Preparación y caracterización de carbones activados para la preparación de efluentes en Centrales Nucleares. Tesis Doctoral, Universidad de Extremadura.

⁶³ E. Sabio, M.L. González-Martín, A. Ramiro, J.F. González, J.M. Bruque, L. Labajos-Broncano, J.M. Encinar, 2001. Influence of the Regeneration Temperature on the Phenols Adsorption on Activated Carbon. *Carbon*, 242, 31-35.

⁶⁴ M. Suzuki, D.M. Misik, O. Koyama, K. Kawazoe, 1978. Study of thermal regeneration of spent activated carbons thermogravimetric measurement of various single component organics loaded on activated carbons. *Chemical Engineering Science* 33, 271-279.

⁶⁵ B. Feng, S. K. Bathia, 2003. Variation of the pore structure of coal chars during gasification. *Carbon* 41, 507-523.

⁶⁶ J. F. González, S. Román, C. M. González-García, J. M. Valente Nabais, A. Luis Ortiz, 2009. Porosity development in activated carbons prepared by walnut shells by carbon dioxide or steam activation. *International Journal of Engineering Chemistry Research* 49, 7474-7481.

⁶⁷ S. Román, J.F. González, C.M. González-García, F. Zamora, 2008. Control of pore development during CO₂ and steam activation of olive stones. *Fuel Processing Technology* 89 (8), 715-720.

⁶⁸ S.T. Kolaczowski, P. Plucinski, F.J. Beltran, F. J. Rivas, D.B. McLurgh, 1999. Wet air oxidation: a review of process technologies and aspects in reactor design. *Chemical Engineering Journal* 73, 143-160.

⁶⁹ Sadana A., Katzer J.R., 1974. Catalytic oxidation of phenol in aqueous solution over copper oxid. *Industrial Engineering Chemistry Fundamentals* 13, 127-134.

⁷⁰ Willms S. R., Balinsky A. M., Reible D. D., Harrison D. P., 1987. Aqueous-phase oxidation: the kinetics of single organic compounds. *Industrial Engineering Chemistry Research* 26, 148-154.

⁷¹ Joglekar H. S., Samant S. D., Joshi J. B., 1991. Kinetics of wet air oxidation of phenol and substituted phenols. *Water Research* 25, 135-145.

⁷² Hutzinger O., 1980. *The Handbook of Environmental Chemistry 2A*, 77-105. Springer, Berlin.

⁷³ Lorenz K. and Zellner R., 1983. Kinetics of the reactions of OH-radicals with benzene, benzene-d₆ and naphthalene. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 87, 629-636.

⁷⁴ Perry R. A., Atkinson R. and Pitts J. N. Jr., 1977. Kinetics and mechanism of the gas phase reaction of OH radicals with aromatic hydrocarbons over the temperature range 296-473K. *Journal Physical Chemistry* 81, 296-303.

⁷⁵ Lee D. S., 1990. Superheated water oxidation of acetamide and acetic acid. PhD dissertation, Civil Engineering Department, University of Texas, Austin.

⁷⁶ Li L., Chen P., Gloyna E. F., 1991. Generalized kinetic model for wet oxidation of organic compounds. *AIChE Journal* 37, 1687-1697.

⁷⁷ Willms S.R., Balisky A.M., Reible D.D., Harrison D.P., 1985. Analysis of high-pressure, multiphase reactor design. *Environmental Progress* 4, 131-135.

⁷⁸ Bjerre A. B., Sorensen E., 1992. Thermal decomposition of dilute aqueous formic solution. *Industrial Engineering Chemistry Research* 31, 1574-1577.

⁷⁹ Walling C., 1975. Fenton's reagent revisited. *Accounts of Chemical Research* 8, 125-131.

⁸⁰ A. Pintar, J. Levec, 1994. *Chemical Engineering Science* 49, 4391-4407.

⁸¹ M.E. Suárez-Ojeda, F. Stüber, A. Fortuny, A. Fabregat, J. Carrera, J. Font, 2005. *Applied Catalysis B: Environmental* 58, 105-114.

⁸² J-C. Béziat, M. Besson, P. Gallezot, S. Durécu, 1999. *Journal of Catalysis* 182, 129-135.

⁸³ M.E. Suárez-Ojeda, A. Guisasola, J.A. Baeza, A. Fabregat, F. Stüber, A. Fortuny, J. Font, J. Carrera, 2007. *Chemosphere* 66, 2096-2105.

⁸⁴ Gunten, U.V., 2003. Ozonation of drinking water: part I. Oxidation kinetics and product formation. *Water Research* 37, 1443-1467.

⁸⁵ Jin, F., Cao, J., Zhou, Z., Moriya, T., Enomoto, H., 2004. Effect of lignin on acetic acid production in wet oxidation of lignocellulosic waste. *Chemistry Letters* 33, 910-911.

⁸⁶ Shende, R.V., Mahajani, V.V., 2002. Wet oxidative regeneration of activated carbon loaded with reactive dye. *Waste Management* 22, 73-83.

⁸⁷ Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., 2002. The role of dispersive and electrostatic interactions in the aqueous phase adsorption of naphthalensulphonic acids on ozone-treated activated carbons. *Carbon* 40, 2685-2691.

-
- ⁸⁸ Álvarez, P.M., Beltrán, F.J., Gómez-Serrano, V., Jaramillo, J., Rodríguez, E.M., 2004. Comparison between thermal and ozone regenerations of spent activated carbon exhausted with phenol. *Water Research* 38, 2155–2165.
- ⁸⁹ Rivas, F.J., Beltrán, F.J., Gimeno, O., Frades, J., 2004. Wet air and extractive ozone regeneration of chloro-2-methylphenoxyacetic acid saturated activated carbons. *Industrial Engineering Chemistry Research* 43, 4159–4165.
- ⁹⁰ Kálman J, Szabéni I., 1987. Wastewater treatment with powdered carbon and wet oxidation regeneration. *Water Science and Technology* 19, 1237-1238.
- ⁹¹ Salvador F, Jiménez SC., 1996. A new method for regenerating activated carbon by thermal desorption with liquid water under subcritical conditions. *Carbon* 34 (4), 511-516.
- ⁹² V. Amicarelli, G. Baldassarre, L. Liberti, 1980. Investigation of low-temperature regeneration of Activated Carbon. *Journal of Thermal Analysis* 18, 155- 160.
- ⁹³ J. Carratalá-Abril, M. A. Lillo-Ródenas, A. Linares-Solano, D. Cazorla-Amorós, 2010. *Chemical Engineering Science* 65, 2190-2198.
- ⁹⁴ C. P. Huang, F. B. Ostovic. A. C. S. 173rd National Meeting, Nueva Orleand, March, 1977.
- ⁹⁵ H. Delmas, C. Creanga, C. Julcour-Lebigue, A.-M. Wilhelm, 2009. AD-OX: A sequential process for water treatment-Adsorption and batch CWAO regeneration of activated carbon. *Chemical Engineering Journal* 152, 198-194.
- ⁹⁶ Gil A, de La Puente G, Grange P., 1997. Evidence of textural modification of an activated carbon on liquid-phase oxidation treatments. *Microporous Materials* 12 (1-3), 51-61.
- ⁹⁷ Serrano VG, Ramos MA, Peinado AJL, Calahorro CV., 1997. Treatment of activated carbon with H₂O₂. Effect on the porous texture. *Adsorption Science and Tecnology* 15 (2), 91-97.
- ⁹⁸ Figueiredo JL, Pereira MFR, Freitas MMA, Orfao JJM., 1999. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon* 37 (9), 1379-1389.

⁹⁹ Pradhan BK, Sandle NK, 1999. Effect of different oxidizing agent treatments on the surface properties of activated carbons. Carbon 37 (8), 1323-1332.

5 CONCLUSIONES

La presente Tesis Doctoral se ha centrado en el estudio de la regeneración de carbón activado, saturado con Paranitrofenol, mediante dos procesos diferentes: tratamiento térmico (con o sin adición de agente activante) y oxidación húmeda. A partir del desarrollo del trabajo experimental, de acuerdo a los procedimientos descritos en la presente memoria, y la discusión de los resultados obtenidos, ha sido posible obtener, entre otras, las siguientes conclusiones:

This Doctoral Thesis has focused on the study of the regeneration of activated carbon saturated with paranitrophenol, using two different processes: thermal treatment (with or without addition of activating agent) and wet oxidation. From the experimental development, according to the procedures described herein and the discussion of the results obtained, it was possible to obtain, among others, the following conclusions:

El proceso de adsorción del Paranitrofenol tiene lugar a partir de interacciones dispersivas, no específicas, así como a través de interacciones específicas. De acuerdo con el análisis bibliográfico realizado, así como con los resultados obtenidos mediante el estudio de adsorción realizado, puede afirmarse que las interacciones Π - Π dominan el proceso, justificando la conveniencia de disponer de una química superficial de carácter básico, como la que proporciona el carbón empleado, CB. Se establece la importancia en el proceso de fisi y quimisorción, cuya participación será contrastada a partir de las experiencias de regeneración.

The adsorption process occurs paranitrophenol from dispersive interactions, nonspecific and specific interactions through. According to the literature review conducted, and the results obtained by studying adsorption performed, it can be stated that Π - Π interactions dominate the process, justifying the convenience of having a basic surface chemistry of nature, such as that provided the carbon used, CB. It establishes the importance in the process of physicochemical and chemisorption, whose participation will be matched from the experiences of regeneration.

El estudio termogravimétrico del carbón CB saturado en atmósfera inerte, reveló que la degradación térmica del mismo transcurre mediante tres etapas, destacando la que tiene lugar a menor temperatura (DTG centrado a 295 °C) por su mayor intensidad, seguida de otra más leve, en torno a los 540 °C. Dicha etapas, cuyas energías asociadas fueron calculadas obteniendo valores de 5,5 y 14,7 kJ mol⁻¹, mostraron estar en los rangos asociados con la desorción del adsorbato por arrastre y simple desorción física, y

desorción química, respectivamente. Para el último caso, se atribuyen procesos de craqueo in situ de los productos formados entre el adsorbato y los compuestos superficiales del carbón, dando lugar a una importante e irreversible modificación de la química superficial del adsorbente, que fue conformada con análisis químicos y de observación por microscopía electrónica de barrido (SEM).

The study thermogravimetric carbon CB saturated inert atmosphere, revealed that thermal degradation of the same passes through three stages, highlighting takes place at lower temperatures (DTG centered at 295 °C) because of its higher intensity, followed by a milder in around 540 °C. Such steps, which were calculated energies associated obtaining values of 5.5 and 14.7 kJ mol⁻¹, were shown to be in the ranges associated with the desorption of adsorbate by drag and simple physical desorption and chemical desorption, respectively. For the latter case, cracking processes are attributed in situ of the products formed between the adsorbate and the surface of the carbon compounds, resulting in a significant and irreversible chemical modification of the surface of the adsorbent, which was formed by chemical analysis and observation scanning electron microscopy (SEM).

Para las experiencias con un reactor, el estudio de la temperatura empleada (500, 700 y 900 °C) en la regeneración térmica de los carbones sobre la capacidad adsorbente de éstos ha permitido definir las mejores condiciones en cuanto a capacidad de adsorción para la temperatura de 700 °C. En cuanto a los ensayos de regeneración térmica a distintas rampas de calentamiento, 15 °C min⁻¹, 20 °C min⁻¹, 25 °C min⁻¹ no se han encontrado diferencias significativas.

To experience with a reactor, the study on the temperature used (500, 700 and 900 °C) in the thermal regeneration of the carbon on the adsorptive capacity of these have helped to define the best conditions with regard to adsorption capacity for temperature 700 °C. As for thermal regeneration tests at different heating ramps, 15 °C min⁻¹, 20 °C min⁻¹, 25 °C min⁻¹ no significant differences were found.

El acoplamiento de un segundo reactor en los ensayos de regeneración térmica, en el que se inyectaba una alimentación de vapor de agua para favorecer la gasificación del gas generado, resultó beneficioso desde el punto de vista de la producción de hidrógeno. La evolución de los gases analizados (monóxido de carbono y dióxido de carbono) confirmó

la importancia de los equilibrios wáter gas y wáter-gas shift en la producción de hidrógeno, dada su mayor participación especialmente a las mayores temperaturas.

Coupling a second reactor in thermal regeneration tests in which a power injected steam to facilitate gasification gas generated was beneficial from the standpoint of the production of hydrogen. The evolution of the analyzed gases (carbon monoxide and carbon dioxide) confirmed the importance of the balance water gas and water-gas shift in hydrogen production, given their greater participation especially at higher temperatures.

Por otra parte, la adicional activación (con aire, CO₂ y vapor de agua) mostró ser muy interesante, exceptuando el aire, que apenas logró recuperar la porosidad con respecto al tratamiento térmico. En las activaciones con CO₂, a partir de 30 minutos, y mostrando una ligera mejoría para tiempos mayores, se consiguió aumentar el volumen de microporos del carbón en un 26-29%, con respecto al carbón que no ha sido sometido a oxidación. La activación con vapor es, sin duda la q logró una mayor recuperación de porosidad. Se aumenta el volumen de microporos hasta en un 55%, para la experiencia realizada a 60 minutos. El análisis de los gases generados en estos procesos fue consistente con los procesos químicos implicados en las respectivas activaciones. Se observó una importante diferencia del patrón seguido por el hidrógeno en la activación con vapor, en comparación con las activaciones con CO₂ y aire; en la primera, el crecimiento es continuado, y las concentraciones diez veces superiores. Indudablemente, los equilibrios water gas y water gas shift están participando en estos procesos; ello se manifiesta asimismo en mayores perfiles de CO y CO₂.

Moreover, the additional activation (air, CO₂ and water vapor) showed to be very interesting, except for air, barely able to recover the porosity with respect to heat treatment. In activations with CO₂, after 30 minutes, and showing a slight improvement for longer times, resulting in increased volume in micropores of carbon 26-29%, relative to the coal that has not been subjected to oxidation. Steam activation is certainly which recovery achieved greater porosity. It increases the micropore volume up to 55%, for the experiment carried out at 60 minutes. The analysis of gases in these processes was consistent with the chemical processes involved in the respective activations. There was a significant difference in the pattern followed by the activation with hydrogen in the vapor activations compared with CO₂ and air in the first one, growth is continued and ten

times higher concentrations. Undoubtedly, water balances and water gas shift gas are participating in these processes, it is also evident in higher CO and CO₂ profiles.

Tras cada ciclo con vapor a 850 °C durante 60 min con un caudal de 0,4 ml min⁻¹ se ha recuperado la capacidad de adsorción, quedando ésta cercana a la inicial o incluso superándola en algunos ciclos, mejorando así las condiciones iniciales del carbón; por lo tanto la única limitación para la reutilización en ciclos del carbón no es más que la pérdida másica que se produce tras cada regeneración.

After each cycle with steam at 850 °C for 60 min with a flow rate of 0.4 ml min⁻¹ recovered the adsorption capacity, leaving it close to the original or even surpassed it in some cycles, thus improving the initial conditions of the coal and therefore the only limitation for reuse in coal cycles is not more than the mass loss that occurs after each regeneration.

Finalmente, la regeneración por oxidación húmeda produce un desgaste del carbón y por tanto una disminución de su capacidad de adsorción, por lo que los métodos de regeneración no prolongan la vida del carbón hasta el infinito.

Finally, the regeneration by wet oxidation of carbon produces wear and thus a reduction in its adsorption capacity and therefore regeneration methods do not prolong the life of the carbon to infinity.