

Prov. T/20/181

UNIVERSIDAD DE GRANADA

FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE QUIMICA INORGANICA



**Carbones activados a partir de carbones subbituminosos españoles.
Estudio de su comportamiento como adsorbentes de compuestos
fenólicos en disolución acuosa y de su regeneración.**

**María Victoria López Ramón
Granada 1994**

UNIVERSIDAD DE GRANADA

Facultad de Ciencias

Fecha 22-2-94

ENTRADA NUM. 1110

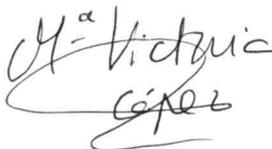
T
15
125

**Carbones activados a partir de carbones subbituminosos españoles.
Estudio de su comportamiento como adsorbentes de compuestos
fenólicos en disolución acuosa y de su regeneración.**

Por

MARIA VICTORIA LOPEZ RAMON

Memoria presentada para aspirar al grado de Doctora en Ciencias. Sección Químicas



Fdo.: María Victoria López Ramón
Lcda. en Ciencias, Sección Químicas

Los Directores de la Tesis

BIBLIOTECA	UNIVERSITARIA
GRANADA	
Nº Documento	519683765
Nº Copia	21234243



Prof. Dr. D. Carlos Moreno Castilla.
Profesor Titular del Departamento
de Química Inorgánica de la
Universidad de Granada.



Prof. Dr. D. José Rivera Utrilla.
Profesor Titular del Departamento
de Química Inorgánica de la
Universidad de Granada.

A mis Padres

A mis hermanos

A Javier e Ignacio

A Sébastien

Deseo expresar mi agradecimiento:

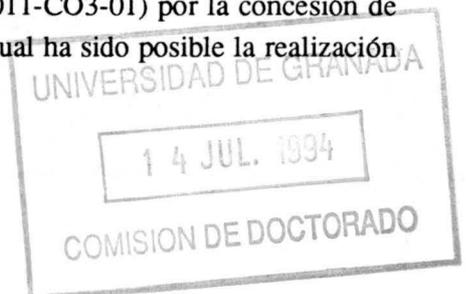
A los Profesores: Dr. D. Carlos Moreno Castilla y Dr. D. José Rivera Utrilla por haberme dado la posibilidad de realizar este trabajo, por su acertada dirección, contínuos consejos, y atención durante la realización de esta Tesis Doctoral. Han sido y son unos Directores que me han apoyado en todo momento haciendo del trabajo algo ameno y muy productivo.

A todos mis compañeros del Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada y en especial a los del Grupo de Investigación en Carbones. Me gustaría hacer especial mención de aquellos con los que he trabajado más estrechamente y cuya ayuda y apoyo han sido muy valiosos en mi trabajo diario: al Dr. D. Francisco Carrasco Marín por su inestimable ayuda sobre el aprendizaje y manejo de los programas de cálculo empleados para el tratamiento numérico de los datos experimentales que se recogen en esta Memoria, al Dr. D. Francisco José Maldonado Hódar y al Dr. D. Miguel Angel Salas Peregrín por su gran ayuda durante mi inicio en las técnicas experimentales. Todos ellos, más que compañeros han sido buenos amigos y su ayuda siempre ha sido desinteresada.

A la Profa. Dra. D^a M. Angeles Ferro García por su colaboración en la realización e interpretación de los espectros de Desorción Térmica Programada de las muestras objeto del presente estudio.

Al Prof. Dr. D. Roque Hidalgo Alvarez, del Dpto. de Física Aplicada de la Universidad de Granada, por haberme permitido la utilización del equipo de medida de movilidades electroforéticas, así como, su colaboración en la discusión de los resultados obtenidos.

A la Unión Europea (Proyecto CECA 7220-EC/758), OCICARBON (Proyecto C23-275) y DGYCIT (Proyecto CE91-0011-CO3-01) por la concesión de la beca predoctoral que he disfrutado, gracias a la cual ha sido posible la realización de este trabajo de investigación.



INDICE

CAPITULO 1. INTRODUCCION GENERAL A LA MEMORIA DE TESIS DOCTORAL	1
CAPITULO 2. CARBONES ACTIVADOS A PARTIR DE UN CARBON SUBBITUMINOSO: TEXTURA POROSA Y PROPIEDADES ELECTROKINETICAS	3
2.1.- INTRODUCCION	5
2.2.- EXPERIMENTAL	6
2.3.- RESULTADOS Y DISCUSION	11
2.3.1.- Propiedades texturales	11
2.3.2.- Propiedades electrocinéticas	13
2.4.- CONCLUSIONES	16
2.5.- BIBLIOGRAFIA	17
APENDICE	19
CAPITULO 3. APLICABILIDAD DE LA ECUACION DE DUBININ-RADUSHKEVICH A LA ADSORCION DE CO₂ SOBRE CARBONES ACTIVADOS	31
3.1.- INTRODUCCION	33
3.2.- EXPERIMENTAL	36
3.3.- RESULTADOS Y DISCUSION	37
3.4.- BIBLIOGRAFIA	43

**CAPITULO 4. ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA MICROPOROSA
DE LOS CARBONES ACTIVADOS MEDIANTE
ADSORCION DE BENCENO Y CICLOHEXANO . . . 47**

4.1.- INTRODUCCION 49
4.2.- EXPERIMENTAL 49
4.3.- RESULTADOS Y DISCUSION 50
4.4.- CONCLUSIONES 65
4.5.- BIBLIOGRAFIA 66

**CAPITULO 5. ADSORCION DE COMPUESTOS FENOLICOS EN
DISOLUCION ACUOSA SOBRE CARBONES
ACTIVADOS 69**

5.1.- INTRODUCCION 71
5.2.- EXPERIMENTAL 74
5.3.- RESULTADOS Y DISCUSION 76
 5.3.1.- Isotermas de adsorción de fenoles en los
 carbones activados 76
 5.3.2.- Efecto del pH del medio sobre la adsorción
 de fenoles en los carbones activados 84
5.4.- CONCLUSIONES 91
5.5.- BIBLIOGRAFIA 93

APENDICE 97

**CAPITULO 6. REGENERACION TERMICA DE UN CARBON
ACTIVADO SATURADO CON FENOLES
SUSTITUIDOS 105**

6.1.- INTRODUCCION 107
6.2.- EXPERIMENTAL 108

6.3.- RESULTADOS Y DISCUSION	110
6.3.1.- Sistema AP-10-fenol	117
6.3.2.- Sistema AP-10-p-cresol	118
6.3.3.- Sistema AP-10-m-aminofenol	120
6.3.4.- Sistema AP-10-p-nitrofenol	121
6.3.5.- Ciclos de adsorción-regeneración	123
6.4.- CONCLUSIONES	126
6.5.- BIBLIOGRAFIA	127

CAPITULO 7. DESMINERALIZACION DE CARBONES

MINERALES MEDIANTE FLOTACION	129
7.1.- INTRODUCCION	131
7.2.- EXPERIMENTAL	134
7.3.- RESULTADOS Y DISCUSION	136
7.4.- CONCLUSIONES	143
7.5.- BIBLIOGRAFIA	144

CAPITULO 1

**INTRODUCCION GENERAL A LA MEMORIA DE
TESIS DOCTORAL**

En la presente Memoria se estudia la preparación y caracterización textural y electrocinética de carbones activados preparados a partir de un carbón subbituminoso español, así como la aplicación de estos carbones activados como adsorbentes para la eliminación de compuestos fenólicos en disolución acuosa. Por último, también se ha estudiado el proceso de regeneración de los carbones activados una vez que se había agotado su capacidad para adsorber fenoles.

A la hora de confeccionar esta Memoria y con objeto de ordenar y facilitar su lectura, las ideas básicas de este trabajo de investigación se han desarrollado en seis Capítulos con entidad propia que contienen las secciones clásicas de: Introducción, Experimental, Resultados y Discusión, Conclusiones y Apéndice.

El desarrollo por Capítulos es como sigue: en el Capítulo 2 se recoge la preparación de los carbones activados, a partir de un carbón subbituminoso español original y desmineralizado mediante tratamientos ácidos, y la caracterización superficial y textural de los carbones obtenidos. Con objeto de usar los carbones activados como adsorbentes en disolución acuosa se han llevado a cabo experiencias encaminadas a conocer el potencial ζ de las partículas de todas las muestras obtenidas en función del pH de la disolución. Este Capítulo ha sido publicado en Carbon **1993**, 31, 815.

Los Capítulos 3 y 4 están dedicados a realizar un estudio más profundo acerca de la estructura microporosa de las muestras de carbón obtenidas, estudiando las isotermas de adsorción física de gases y vapores mediante la aplicación de una serie de ecuaciones de la teoría del llenado del volumen de microporos. El Capítulo 3 ha sido publicado en Langmuir **1993**, 9, 2758 y el Capítulo 4 se ha enviado a publicar a la misma revista.

El Capítulo 5 se dedica al estudio del comportamiento de dichos carbones en la eliminación de diferentes compuestos fenólicos (fenol, clorofenol, aminofenol, nitrofenol y cresol) en disolución acuosa. El comportamiento de estos carbones, en los procesos de adsorción, se ha relacionado con su textura porosa, naturaleza química de su superficie y con el pH del medio.

El Capítulo 6 se refiere al estudio de los procesos de regeneración de los carbones activados, mediante métodos térmicos, una vez saturados con los distintos compuestos fenólicos. Con objeto de estudiar la degradación de las moléculas de los diferentes fenoles, durante el proceso de regeneración térmica, se han llevado a cabo algunas experiencias seleccionadas mediante desorción térmica programada.

El Capítulo 7 está dedicado al estudio de la efectividad del proceso de flotación en la desmineralización de los carbones. Estos procesos deben ser más efectivos desde un punto de vista industrial que los llevados a cabo mediante tratamientos ácidos, más frecuentemente usados a nivel de laboratorio. Así, se han estudiado entre otros factores la influencia del colector, espumante, pH del medio, flujo de aire y tamaño de partícula del carbón a tratar, sobre el rendimiento de la operación en lo que se refiere a porcentaje flotado y su contenido en materia mineral.

Por último hay que indicar que el trabajo recogido en esta Memoria forma parte de un Proyecto de Investigación titulado: "Activated carbons from Spanish subbituminous coals" realizado conjuntamente con los Dptos de Química Inorgánica e Ingeniería Química de la Universidad de Alicante y el Dpto de Ingeniería Química de la Universidad de Málaga y subvencionado por la UE (CECA 7220-EC/758), Ocicarbón (proyecto C23-275) y DGICYT (proyecto CE91-0011).

CAPITULO 2

**CARBONES ACTIVADOS A PARTIR DE UN CARBON
SUBBITUMINOSO: TEXTURA POROSA
Y PROPIEDADES ELECTROKINETICAS**

2.1. INTRODUCCION

En un trabajo reciente (1) se ha puesto de manifiesto que los carbones minerales españoles de bajo rango son buenos precursores para la preparación de carbones activados mediante pirólisis de los mismos en atmósfera inerte y posterior activación con CO₂. Además, en el anterior trabajo se observó que el efecto de la materia mineral del carbón sobre el desarrollo de la porosidad del carbón activado es despreciable.

El tratamiento de aguas es una de las aplicaciones más importantes de los carbones activados y, en este caso, la presencia de impurezas inorgánicas puede influir en su comportamiento como adsorbentes en disolución acuosa, ya que pueden afectar a sus propiedades electrocinéticas. Así, se ha demostrado (2) que las impurezas inorgánicas de algunos carbones minerales les transfieren su carga superficial. Fuerstenau y colaboradores (3) han demostrado también que la carga superficial en los carbones minerales está controlada por la disociación-ionización de los grupos funcionales oxigenados presentes en la matriz carbonosa y por la presencia de impurezas inorgánicas.

Para el estudio de las interfases sólido-líquido cargadas eléctricamente es de gran interés la electrocinética o potencial zeta (ζ). El potencial zeta es el potencial en el plano de deslizamiento, es decir donde debe ocurrir el deslizamiento cuando el sólido se mueve con respecto a la fase líquida, estando la estabilidad, reología y propiedades de adsorción de las partículas sólidas en un líquido gobernadas, en gran medida, por la densidad de carga en el plano de deslizamiento.

La determinación del potencial zeta es relativamente fácil a partir de las medidas de movilidad electroforética o de potencial de flujo. La conversión de los datos electrocinéticos en potenciales zeta puede llevarse a cabo mediante la teoría clásica de la doble capa eléctrica, ya que usualmente el radio electrocinético es mucho mayor que la unidad. Un parámetro importante para caracterizar el comportamiento electrocinético de una interfase sólido-líquido es el pH del punto isoeléctrico de la interfase (PIE) en el cual el potencial ζ es igual a cero.

En el presente estudio, los carbones activados fueron preparados a partir de un carbón mineral subbituminoso español (original y desmineralizado) mediante dos etapas, pirólisis en atmósfera inerte y activación en vapor de agua. El objetivo de este trabajo es estudiar el efecto de los procesos de desmineralización, pirólisis y activación en la evolución del área superficial específica, textura porosa y potencial ζ de los carbones activados obtenidos. También se ha aplicado un método para la evaluación del pK_a de la superficie de los carbones activados a partir de las determinaciones de los potenciales ζ .

2.2. EXPERIMENTAL

El carbón original utilizado fue un subbituminoso español (A), de Puertollano (Ciudad Real), con un análisis inmediato (% en peso sobre base seca) de:

Humedad = 14,6 %

Materia volátil = 21,6 %

Cenizas = 11,5 %

Carbono fijo = 67 %

Este carbón mineral se morturó y tamizó, seleccionándose la fracción correspondiente entre 1 y 2 mm para llevar a cabo este estudio.

Varias porciones del carbón original se desmineralizaron usando HCl o HCl y HF siguiendo el método propuesto por Bishop y Ward (4). La Tabla 2.1 muestra la denominación, tratamientos y contenido en cenizas de las muestras.

Las muestras A, B y C fueron pirolizadas a 1123 K (10 K/min) en un flujo de N_2 durante 1 hora. Las muestras así obtenidas incluyen en su denominación la letra P. Las tres muestras pirolizadas se activaron en vapor de agua a 1113 K, durante diferentes períodos de tiempo (2,5, 5 y 10 horas). La corriente de vapor de agua se obtuvo mediante el bombeo de agua destilada, con una bomba peristáltica ($1,64 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$), hasta un matraz calentado a 473 K y situado a la entrada del

homo. La Tabla 2.2 muestra la denominación, tiempos de activación, porcentajes de quemado y contenido en cenizas de las muestras de carbón activado.

Para estudiar el efecto de la desmineralización después del proceso de activación sobre las características de los carbones activados, una fracción de cada carbón activado de la serie A fue desmineralizada siguiendo los dos métodos antes mencionados. Estas muestras se denominan en el texto colocando los caracteres correspondientes (Cl o Cl-F) después del tiempo de activación.

Tabla 2.1.- Muestras de carbón mineral usadas como materiales de partida para obtener los carbones activados.

Muestra	Tratamiento	% Cenizas
A	Carbón original	11,5
B	Carbón original desmineralizado	8,2
C	Carbón original desmineralizado	1,2

Tabla 2.2.- Tiempos de activación, porcentajes de quemado y contenido en cenizas de los carbones activados.

Muestra	t activación (h)	% quemado	% cenizas
AP-2,5	2,5	16	13,6
AP-5	5	30	16,7
AP-10	10	48	24,7
BP-5	5	39	19,4
BP-10	10	57	26,1
CP-5	5	40	1,7
CP-10	10	55	2,2

Todas las muestras de carbón activado se caracterizaron por medio de las siguientes técnicas: adsorción de N₂ y CO₂, porosimetría de mercurio, densidades

con mercurio y agua, y movilidades electroforéticas de las partículas.

Las áreas superficiales específicas de los carbones activados se determinaron aplicando la ecuación de BET a las correspondientes isotermas de adsorción de N_2 a 77 K (S_{N_2}) y la ecuación de DR a las isotermas de adsorción de CO_2 a 273 K (S_{CO_2}). Los valores de las áreas de las moléculas de N_2 y CO_2 a las temperaturas de adsorción se tomaron como $0,162 \text{ nm}^2$ y $0,187 \text{ nm}^2$, respectivamente. La distribución del tamaño de poros se obtuvo mediante la técnica de porosimetría de mercurio, empleando un rango de presiones comprendido entre $1-4.200 \text{ kg/cm}^2$, usando un equipo Quantachrome, Autoscan-60. A partir de estas experiencias, se calcularon el volumen de poros con diámetro comprendido entre $3,7-50 \text{ nm}$ (V_2), el volumen de poros con diámetro superior a 50 nm (V_3), y el área superficial específica correspondiente a poros con diámetro mayor a $3,7 \text{ nm}$ (S_{ext}).

Por último, a partir de los valores de densidad con mercurio y agua se determinó el volumen de poros accesible al agua (V_{H_2O}).

Los valores de todos los parámetros texturales, antes mencionados, están tabulados en la Tablas 2.3 (serie A), 2.4 (serie B), 2.5 (serie C) y 2.6 (serie A desmineralizada después de la activación). El contenido en cenizas de estas últimas muestras ha sido también incluido. Los gráficos correspondientes al volumen acumulado de poros obtenido mediante porosimetría de mercurio se encuentran en el Apéndice, Figuras A2.1. a A2.19.

Tabla 2.3.- Características texturales de los carbones activados obtenidos a partir del carbón mineral original A

Muestra	S_{N_2}	S_{CO_2}	S_{ext}	V_2	V_3	V_{H_2O}
	$(\text{m}^2.\text{g}^{-1})$					
A	34	167	32,0	0,02	0,04	0,10
AP	18	316	1,7	0,01	0,06	0,14
AP-2,5	490	530	7,9	0,02	0,10	0,31
AP-5	633	587	32,2	0,06	0,13	0,39
AP-10	828	593	46,9	0,09	0,15	0,52

Tabla 2.4.- Características texturales de los carbones activados obtenidos a partir del carbón mineral original desmineralizado con HCl

Muestra	SN ₂	SCO ₂	Sext	V ₂	V ₃	V _{H₂O}
	(m ² .g ⁻¹)			(cm ³ .g ⁻¹)		
B	40	204	29,4	0,05	0,00	0,04
BP	10	386	1,2	0,01	0,06	0,15
BP-5	770	682	32,3	0,06	0,06	0,30
BP-10	998	750	65,7	0,12	0,12	0,54

Tabla 2.5.- Características texturales de los carbones activados obtenidos a partir del carbón mineral original desmineralizado con HCl y HF

Muestra	SN ₂	SCO ₂	Sext	V ₂	V ₃	V _{H₂O}
	(m ² .g ⁻¹)			(cm ³ .g ⁻¹)		
C	29	199	34,7	0,06	0,02	0,13
CP	< 1	426	6,3	0,01	0,06	0,16
CP-5	905	694	52,3	0,10	0,12	0,50
CP-10	1114	744	65,3	0,13	0,14	0,65

Tabla 2.6.- Características texturales de los carbones activados, desmineralizados con HCl y con HCl y HF después de ser activados

Muestra	Cenizas (%)	SN ₂	SCO ₂	Sext	V ₂	V ₃	V _{H₂O}
		(m ² .g ⁻¹)			(cm ³ .g ⁻¹)		
AP2,5-Cl	13,7	405	476	7,7	0,03	0,06	0,26
AP5-Cl	14,2	661	584	20,2	0,05	0,07	0,32
AP10-Cl	21,8	854	626	55,9	0,11	0,09	0,46
AP2,5-CIF	0,4	492	570	13,3	0,04	0,12	0,31
AP5-CIF	0,2	731	687	31,1	0,07	0,18	0,46
AP10-CIF	0,2	1090	744	70,0	0,16	0,30	0,70

Las medidas electroforéticas fueron llevadas a cabo en un equipo Zeta-Sizer IIc (de Malvern Instruments, Inglaterra), diseñado para hacer medidas rápidas y precisas de la movilidad electroforética de los coloides. Las medidas están basadas en un análisis del espectro de frecuencia de la luz láser dispersada por la suspensión de partículas usando un detector fotón-contador y un correlador digital. El equipo puede medir la movilidad electroforética de las muestras en medio acuoso en función del pH y determinar así el pH del punto isoeléctrico (PIE).

Estas experiencias se realizaron a 298 K en una célula cilíndrica. En cada caso, 150 mg de muestra seca con un tamaño menor de 0,063 mm se añadieron a unos botes de plástico que contenían 65 ml de agua destilada. Cada bote fue agitado manual y periódicamente durante un día, antes de determinar la movilidad electroforética de las partículas. El pH de dichas suspensiones se ajustó añadiendo HCl o NaOH. Cada punto de pH fue medido con diferentes porciones de la misma muestra (150 mg). La movilidad electroforética se midió en función del pH, sin añadir un electrolito soporte. Sin embargo, en algunas muestras seleccionadas las mismas medidas fueron realizadas en presencia de KNO_3 , 10^{-3} M.

Los valores de movilidad electroforética, μ_e , fueron transformados en valores de potencial zeta, ζ , de acuerdo con la ecuación de Smoluchowski:

$$\mu_e = \frac{D\xi}{4\pi\eta} \quad [2.1]$$

donde D es la constante dieléctrica y η es la viscosidad del líquido. Para agua, a 298 K, la ecuación [2.1] se convierte en:

$$\zeta \text{ (mV)} = 12,8 \times \mu_e \quad (10^8 \text{m}^2/\text{s.V}) \quad [2.2]$$

Un procedimiento simplificado para la determinación de los valores de pK_a ha sido desarrollado por Jacobasch (5). A partir de este procedimiento se puede demostrar que:

$$\text{pK}_a = (\text{pH})_{\zeta = \zeta_{\text{plato}/2}} + 0,4343 \frac{F\zeta_{\text{plato}}}{2RT} \quad [2.3]$$

donde ζ_{plato} es el potencial ζ correspondiente al plato, F es la constante de Faraday, R la constante de los gases y T la temperatura (298 K).

2.3. RESULTADOS Y DISCUSION

2.3.1. Propiedades texturales

Los resultados del contenido en cenizas dados en la Tabla 2.1 muestran que el tratamiento con HF es el más efectivo para reducir el contenido en materia mineral del carbón original, lo cual sugiere que la sílice o los silicatos son los componentes mayoritarios. Así, el espectro de FTIR de la materia mineral del carbón mineral A, obtenido mediante la técnica de LTA, muestra que está compuesto fundamentalmente de kaolinita. Como se esperaba, los carbones activados obtenidos de las muestras A y B tienen una gran cantidad de cenizas (Tabla 2.2). Es de destacar el bajo contenido en cenizas de las muestras de la serie C (Tabla 2.2), así como el muy bajo contenido en cenizas de los carbones activados de la serie A desmineralizada con HCl y HF, tras la activación (Tabla 2.6).

El carbón original (A) y los desmineralizados (B y C) tienen unos valores de S_{CO_2} mayores que los de S_{N_2} (Tablas 2.3 a 2.5), lo cual indica que las moléculas de N_2 a 77 K no son accesibles a una gran fracción de la superficie del carbón localizada en el interior de los microporos debido a la presencia de constricciones a la entrada de los mismos (6).

El proceso de pirólisis (muestras AP, BP y CP) produce: (i) un aumento en el valor de S_{CO_2} a consecuencia de la creación de nuevos microporos como resultado de la eliminación de la materia volátil. Este resultado se encontró previamente en carbones minerales de bajo rango de diferentes orígenes (1, 7-9); (ii) una disminución en S_{N_2} y S_{ext} debida a una contracción sufrida por el carbón durante el proceso de pirólisis, lo cual origina una disminución de la accesibilidad de las moléculas de N_2 y Hg a la cavidad porosa (10,11); y (iii) un aumento en S_{CO_2} y una disminución en S_{N_2} a medida que disminuye el contenido en cenizas de la muestra original.

Durante el proceso de activación en vapor de agua se produce, como se esperaba, un aumento en las áreas superficiales específicas. Excepto en el caso de

la muestra AP-2,5, S_{N_2} es mayor que S_{CO_2} aumentando la diferencia entre estos dos parámetros con el tiempo de activación, lo que puede explicarse como resultado de la eliminación de contricciones a la entrada de los microporos y al ensanchamiento de los mismos (6). Durante la activación también se desarrolla la meso y macroporosidad (7) tal y como indican los valores de V_2 , V_3 , S_{ext} y V_{H_2O} .

Cuando se comparan los carbones activados de las series AP y BP, se observa que el efecto de la desmineralización con HCl sobre los parámetros texturales (Tablas 2.2 a 2.4) es un aumento en el porcentaje de quemado para un mismo tiempo de activación, lo cual conduce a mayores valores de S_{N_2} y S_{CO_2} . El aumento del porcentaje de quemado con la desmineralización indica un aumento en la reactividad de las muestras pirolizadas; este comportamiento ha sido observado anteriormente (1). El tratamiento con HCl y HF (carbones activados de la serie C, Tabla 2.5) no afecta significativamente al porcentaje de quemado con respecto al tratamiento con HCl, pero tiene una gran influencia sobre los valores de S_{N_2} y V_{H_2O} , los cuales aumentan. Por tanto, la desmineralización con HCl y HF de los carbones minerales de partida produce, con la activación con vapor de agua en dos etapas, carbones activados con un mayor desarrollo de la meso y macroporosidad, mientras que la microporosidad no resulta significativamente afectada.

Cuando los carbones activados AP-2,5, AP-5 y AP-10 son desmineralizados con HCl (Tabla 2.6) no se modifica apreciablemente su área superficial específica; sin embargo, cuando se usa HCl y HF en los procesos de desmineralización, la materia mineral se elimina casi por completo, y aumenta el área superficial específica, S_{CO_2} , hasta unos valores similares a los de los carbones activados desmineralizados con HCl y HF antes de ser activados (serie C, Tabla 2.5). Estos resultados indican que la materia mineral presente en los carbones activados de la serie A bloquea parte de la porosidad, siendo este fenómeno más pronunciado en el caso de la muestra más activada, AP-10.

Finalmente, resulta interesante comparar las características texturales de las muestras CP-10 (Tabla 2.5) y AP-10-CIF (Tabla 2.6). Como puede observarse son bastante similares, aunque la muestra AP-10-CIF tiene un menor contenido en

cenizas. Por consiguiente, para producir un carbón activado con un alto grado de activación a partir del carbón mineral A es preferible desmineralizar después de pirolizar y activar, porque en estas condiciones la cantidad de muestra tratada será menor.

2.3.2. Propiedades electrocinéticas

Las curvas de Potencial ζ -pH de las muestras de las series A y C están representadas, como ejemplos, en las Figuras 2.1 y 2.2 respectivamente. Los valores del pK_a de la superficie de las muestras se obtuvieron de estas Figuras aplicando la ecuación [2.3]. Estos valores y los del pH_{PTE} están recopilados en la Tabla 2.7.

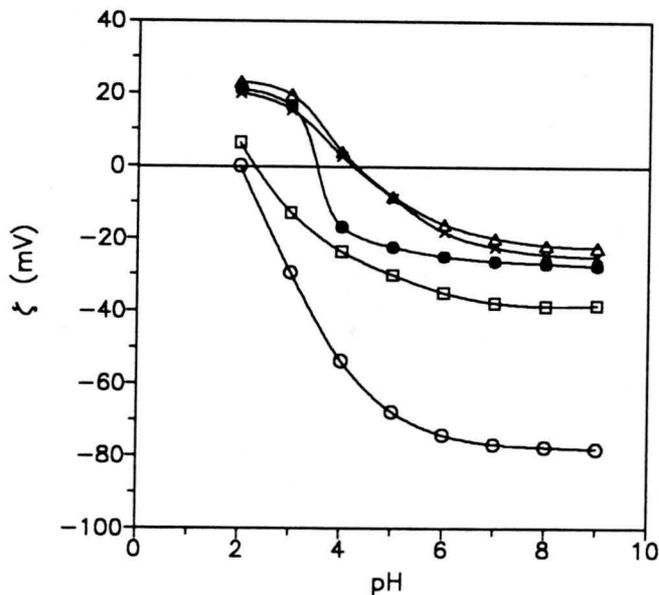


Figura 2.1.- Comportamiento electrocinético de los carbones de la serie A en función del pH. (o) A, (□) AP, (●) AP-2,5, (x) AP-5, (Δ) AP-10.

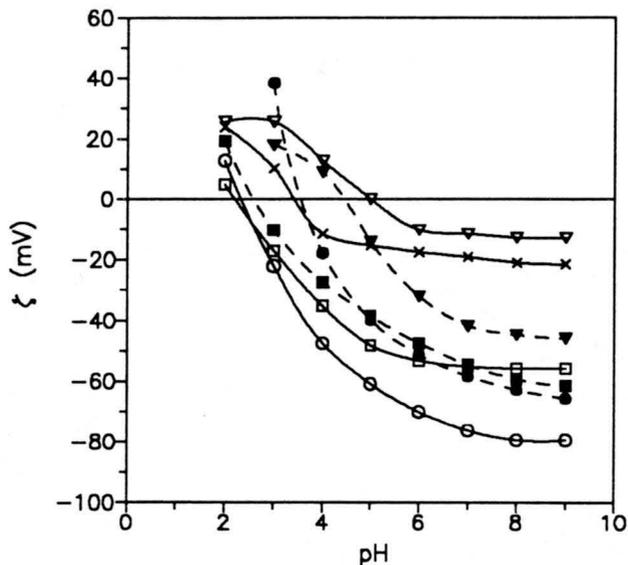


Figura 2.2.- Comportamiento electrocinético de los carbonos de la serie C en función del pH. (o) C, (□) CP, (x) CP-5, (∇) CP-10. Símbolos abiertos, sin electrolito soporte. Símbolos cerrados, en presencia de KNO_3 10^{-3}M .

Tabla 2.7.- Valores del pK_a y del pH_{PIE} de los carbonos activados.

Muestra	pH_{PIE}	pK_a
A	2,0	2,7
AP	2,3	3,2
AP-2,5	3,5	3,5
AP-5	4,3	4,3
AP-10	4,3	4,2
C	2,3	2,9
CP	2,1	3,0
CP-5	3,4	3,4
CP-10	5,0	4,6
AP-2,5-CIF	4,5	4,4
AP-5-CIF	5,5	5,7
AP-10-CIF	5,8	5,8

La desmineralización del carbón mineral A para obtener la muestra C no afecta prácticamente ni al valor del pK_a ni a la forma y posición de la curva de potencial ζ -pH. Este resultado parece indicar que la materia mineral no juega un papel importante en el comportamiento electrocinético de este carbón mineral, probablemente porque está ocluida en la superficie interna de las partículas del mismo.

La etapa de pirólisis a 1123 K en N_2 de las muestras A y C para obtener las muestras AP y CP, respectivamente, produce una superficie con carga negativa menor en el rango medio de la escala de pH y aumenta ligeramente el pK_a en el caso de la muestra A. Estos resultados confirman lo encontrado anteriormente por otros investigadores (12,13), y ello es debido a la pérdida de grupos funcionales superficiales de carácter ácido, durante esta etapa.

La etapa de activación en vapor de agua a 1113 K, de las muestras pirolizadas, produce un cambio sistemático del PIE a pH más alto, excepto para las muestras AP-5 y AP-10, las cuales tienen un comportamiento electrocinético similar. Además la etapa de activación produce carbones activados con una menor carga negativa superficial. Estos resultados muestran claramente que la etapa de activación en vapor de agua aumenta la basicidad de la superficie de las muestras. Radovic y colaboradores (14) han indicado recientemente que estas propiedades básicas de la superficie son el resultado de dos tipos de interacciones: (i) formación de un complejo electrón-donor-aceptor (EDA), el cual predomina en carbones de bajo contenido en oxígeno; y (ii) formación de grupos tipo pirona, los cuales prevalecen en muestras de alto contenido en oxígeno. En nuestro caso, el aumento en basicidad de la superficie con la activación en vapor de agua es debido probablemente a la formación de grupos tipo pirona durante el tratamiento, ya que el contenido en oxígeno de los carbones activados se encuentra comprendido entre 6 y 8 %.

Cuando se comparan las muestras AP-2,5-CIF, AP-5-CIF y AP-10-CIF con los carbones activados de las series A y C, se puede ver que el PIE se desplaza hacia valores más altos de pH y que el pK_a de las muestras también incrementa. Es decir, la desmineralización después de las etapas de pirólisis y activación en

vapor de agua incrementan la basicidad de la superficie de los carbones activados, lo cual puede ser atribuible a la mejor desmineralización de las muestras, como puede deducirse de las Tablas 2.2 y 2.6.

El comportamiento electrocinético del carbón mineral y de las dispersiones de carbón pueden cambiar cuando se añade un electrolito soporte al medio acuoso (3,13). La Figura 2.2 muestra también los valores del potencial ζ en función del pH para una concentración constante de KNO_3 (10^{-3} M) en el caso de algunas de las muestras de la serie C. Se observa que la interfase carbón-agua se muestra sensible tanto al catión como al anión de ese electrolito simple 1:1. Así, las muestras C y CP adsorben específicamente iones K^+ , puesto que se encuentran valores menos negativos del potencial ζ y el PIE se mueve hacia valores más altos del pH. Este fenómeno aparece más acusado en el caso de la muestra C, ya que esta muestra tiene una carga negativa superficial más alta que la muestra CP (cuando no se ha añadido KNO_3). Sin embargo, el efecto opuesto se encuentra con el carbón activado CP-10, es decir, esta muestra específicamente adsorbe iones NO_3^- ya que se obtienen valores más negativos del potencial ζ y el valor del PIE se mueve hacia un valor más bajo del pH.

2.4. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha analizado el uso de carbones minerales subbituminosos como precursores de carbones activados obtenidos por pirólisis y activación en vapor de agua.

Durante la etapa de pirólisis de los carbones original y desmineralizados se produjo un incremento del volumen de microporos, así como una carga superficial menos negativa debido a la eliminación de materia volátil y a la pérdida de grupos funcionales superficiales de carácter ácido. La disminución del contenido en cenizas del carbón mineral produce un aumento del volumen de microporos en el pirolizado. La etapa de activación en vapor de agua aumenta el área superficial específica y, en general, los valores de S_{CO_2} fueron mayores que los de S_{N_2} . Los carbones activados así obtenidos fueron fundamentalmente meso y macroporosos.

Las medidas del potencial ζ frente al pH, muestran claramente que la activación en vapor de agua aumenta la basicidad de la superficie de las muestras.

La desmineralización de las muestras con HCl y HF después de las etapas de pirólisis y activación en vapor de agua fue más efectiva que si la desmineralización se realizaba antes de las anteriores etapas, ya que las cenizas fueron prácticamente eliminadas y la cantidad de muestra tratada con ácido fue menor. Este tratamiento produjo también una mayor basicidad en la superficie de los carbones activados, lo cual indica que el comportamiento electrocinético de estos carbones activados está influenciado por su contenido en cenizas.

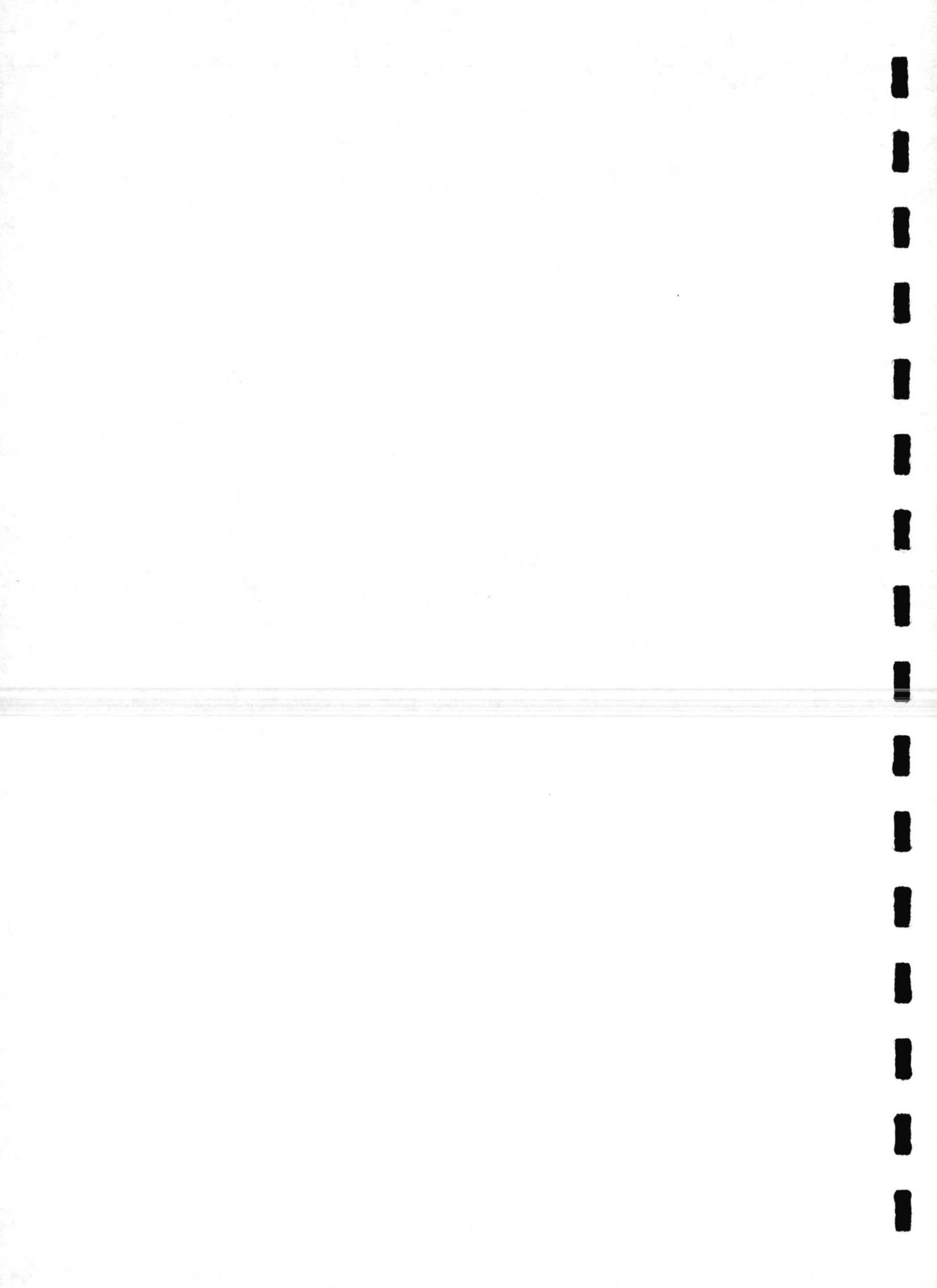
Finalmente, el comportamiento electrocinético de los carbones se ve afectado cuando las curvas de potencial ζ -pH se obtienen en presencia de KNO_3 , debido a la adsorción específica de iones K^+ y NO_3^- , dependiendo de la muestra.

2.5. BIBLIOGRAFIA

- (1) Muñoz-Guillena, M.J.; Illán-Gómez, M.J.; Martín-Martínez, J.M., Linares-Solano, A.; Salinas-Martínez de Lecea, C. *Energy Fuels* **1992**, 6, 9
- (2) Siffert, B.; Hamich, T. *Coll. Surf.* **1989**, 35, 27
- (3) Fuerstenau, D.W.; Rosenbaum, J.M.; Yon, Y.S. *Energy Fuels* **1988**, 2, 241
- (4) Bishop, M.; Ward, D.L. *Fuel* **1958**, 37, 191
- (5) Jacobasch, H.J. *Prog. Org. Coat.* **1989**, 17, 115
- (6) Rodríguez-Reinoso, F.; Linares-Solano, A. *Chemistry and Physics of Carbon* (Edited by P.A. Thrower), Marcel Dekker, N. Y. **1988**, 21, pp. 1-134
- (7) Mahajan, O.P.; Walker, P.L., Jr., *Analytical Methods for Coal and Coal Products* (Edited by C.E. Karr), Academic Press, N. Y. **1978**, 1, pp. 125-162

- (8) Mahajan, O.P.; Walker, P.L., Jr., *Fuel* **1979**, 58, 333
- (9) Walker, P.L., Jr., *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **1981**, 65, A300
- (10) Jenkins, R.G.; Nandi, S.P.; Walker, P.L.; Jr., *Fuel* **1973**, 52, 288
- (11) López-Peinado, A.; Rivera-Utrilla, J.; López-González, J.D.; Mata-Arjona, A. *Ads. Sci. Technol.* **1985**, 2, 31
- (12) Puri, B.R.; Singh, K.; Sandle, N.K. *J. Indian Chem. Soc.* **1964**, 41, 573
- (13) Lau, A.C.; Furlong, D.N.; Healy, T.W.; Grieser, F. *Coll. Surf.* **1986**, 18, 93
- (14) León y León, C.A.; Solar, J.M.; Calemma, V.; Radovic, L.R. *Carbon* **1992**, 30, 797

APENDICE



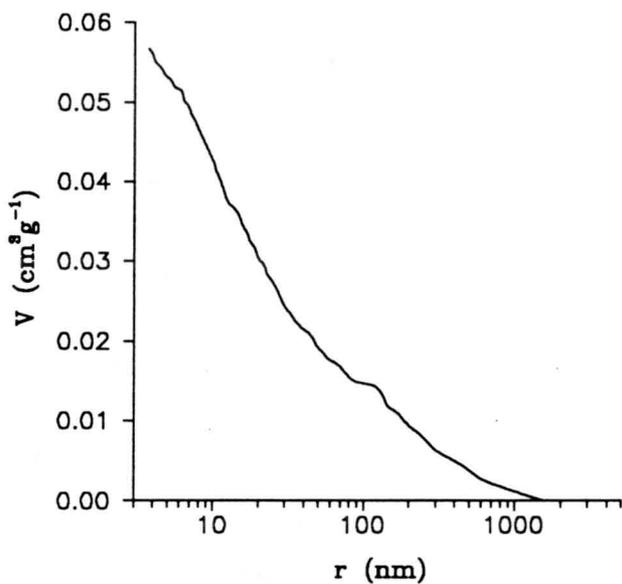


Figura A2.1.- Volumen acumulado de poros del carbón A.

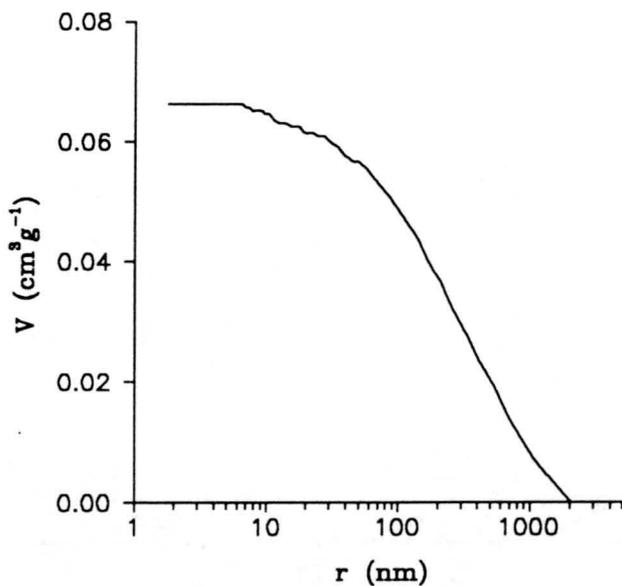


Figura A2.2.- Volumen acumulado de poros del carbón AP.

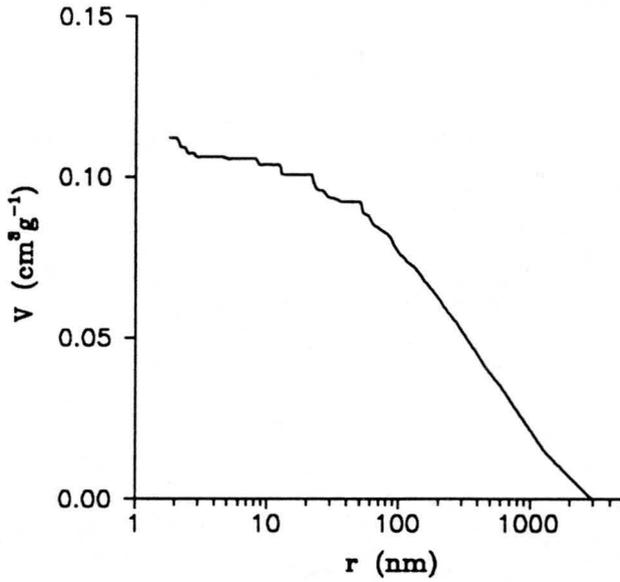


Figura A2.3.- Volumen acumulado de poros del carbón AP-2,5.

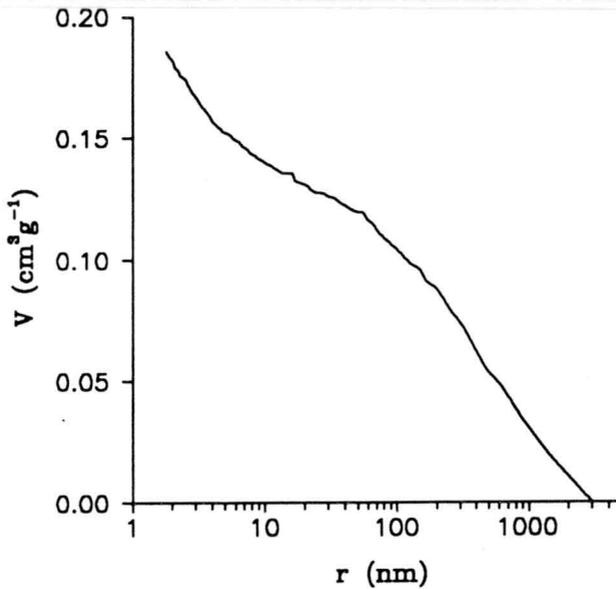


Figura A2.4.- Volumen acumulado de poros del carbón AP-5.

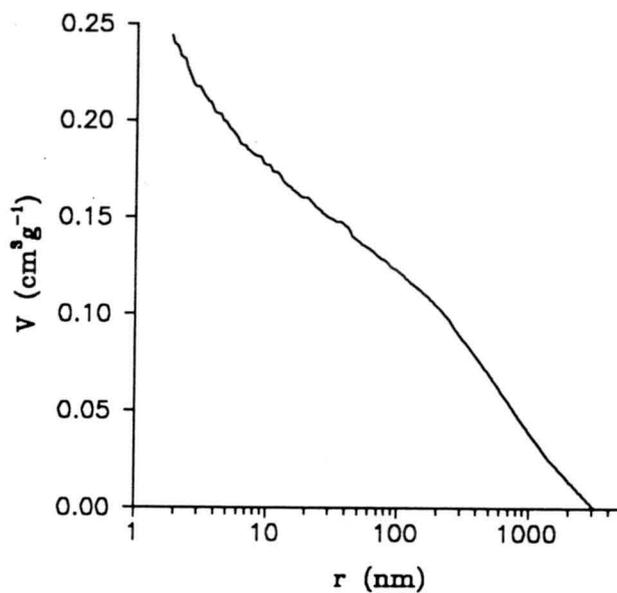


Figura A2.5.- Volumen acumulado de poros del carbón AP-10.

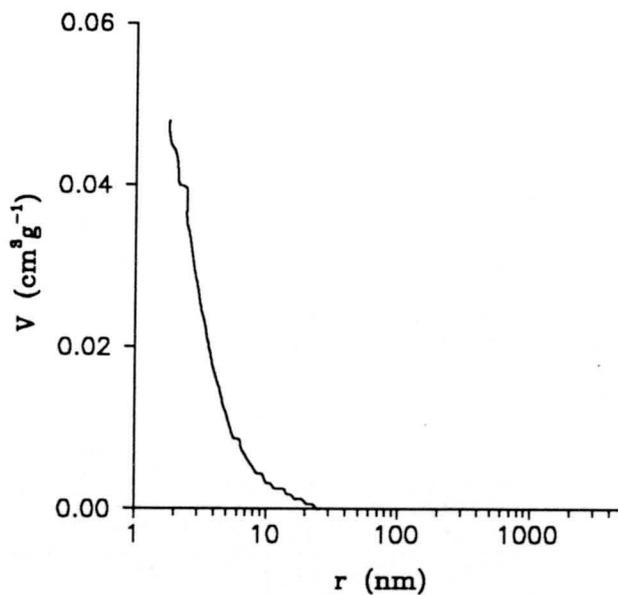


Figura A2.6.- Volumen acumulado de poros del carbón B.

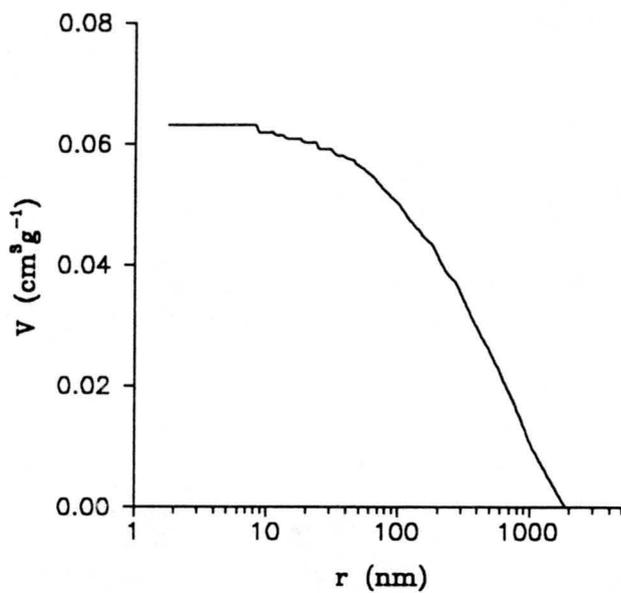


Figura A2.7.- Volumen acumulado de poros del carbón BP.

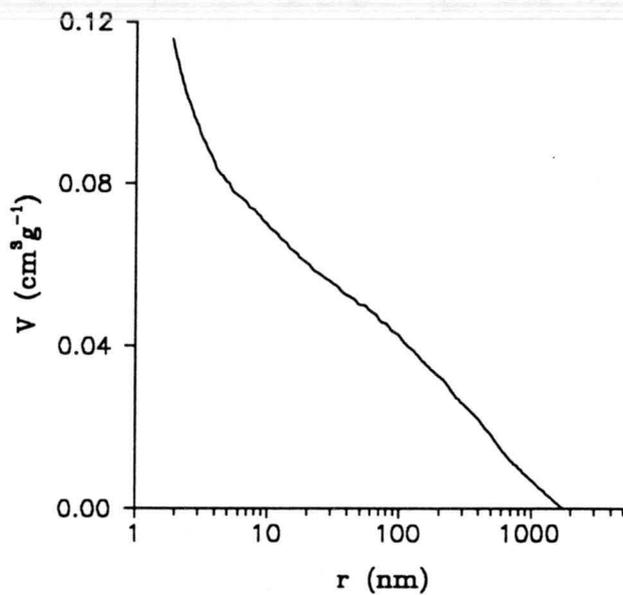


Figura A2.8.- Volumen acumulado de poros del carbón BP-5.

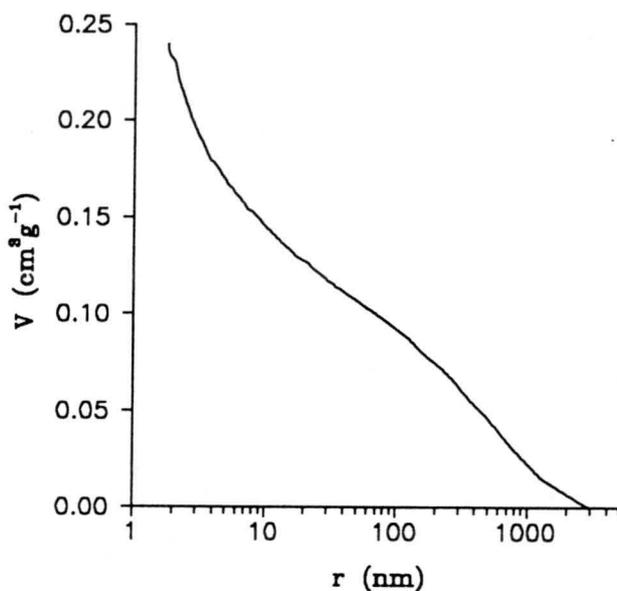


Figura A2.9.- Volumen acumulado de poros del carbón BP-10.

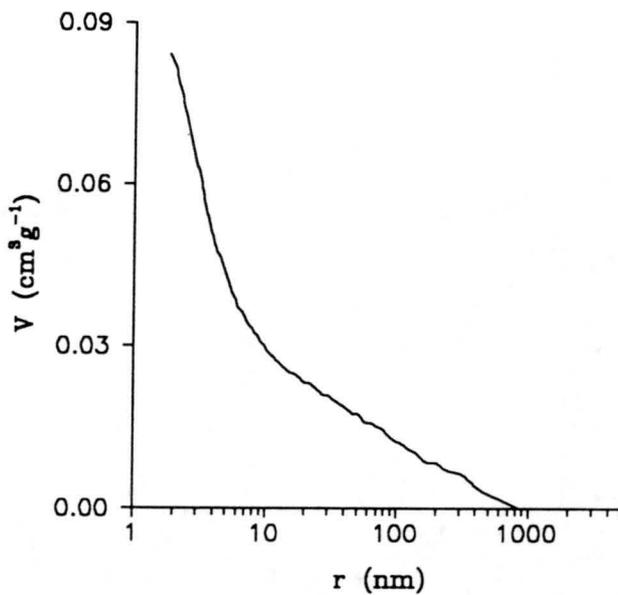


Figura A2.10.- Volumen acumulado de poros del carbón C.

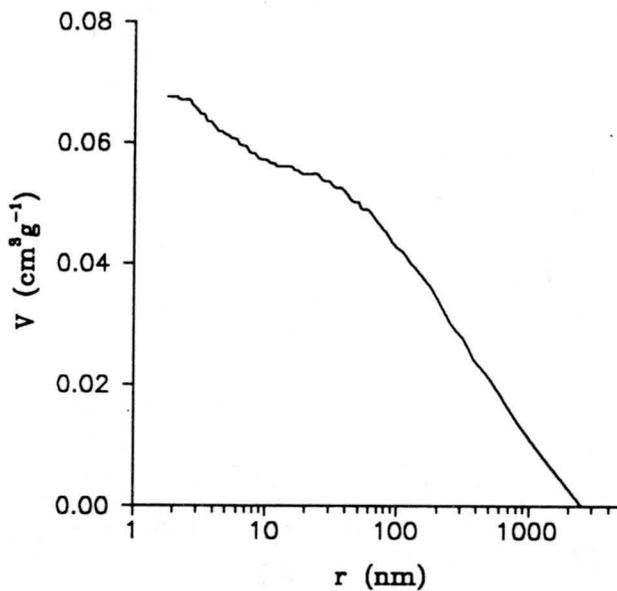


Figura A2.11.- Volumen acumulado de poros del carbón CP.

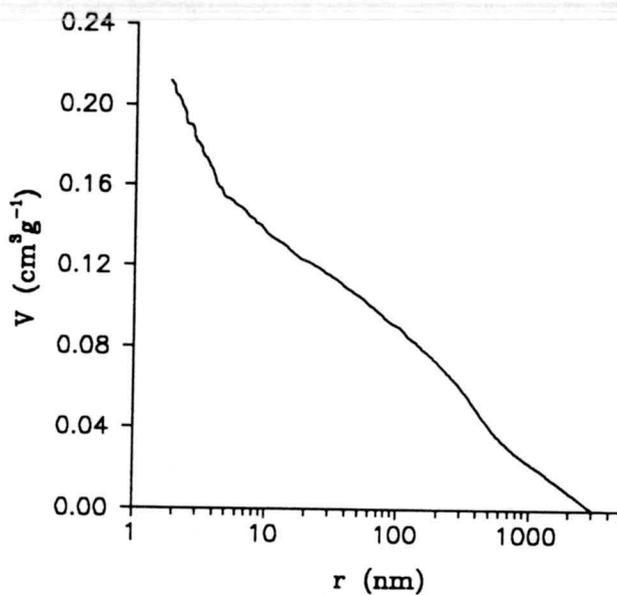


Figura A2.12.- Volumen acumulado de poros del carbón CP-5.

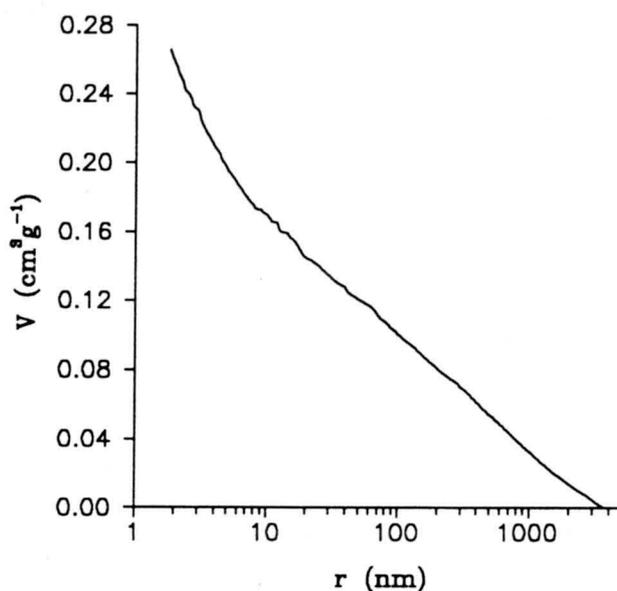


Figura A2.13.- Volumen acumulado de poros del carbón CP-10.

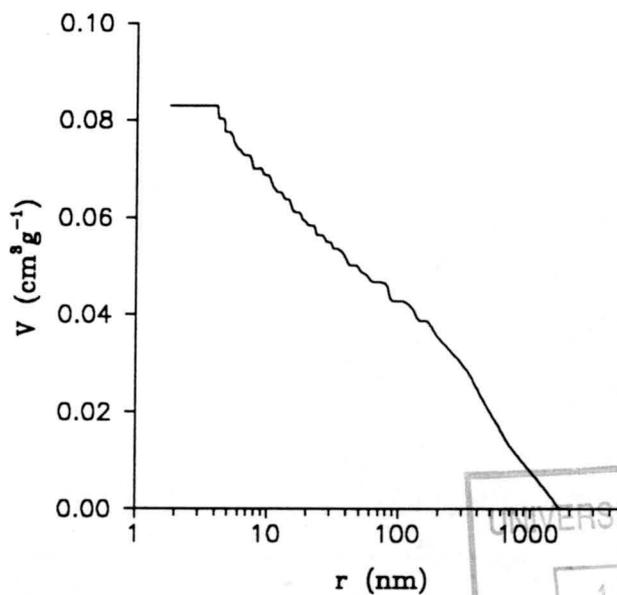


Figura A2.14.- Volumen acumulado de poros del carbón AP-2,5-Cl.

UNIVERSIDAD DE GRANADA
14 JUL. 1994
COMISION DE DOCTORADO

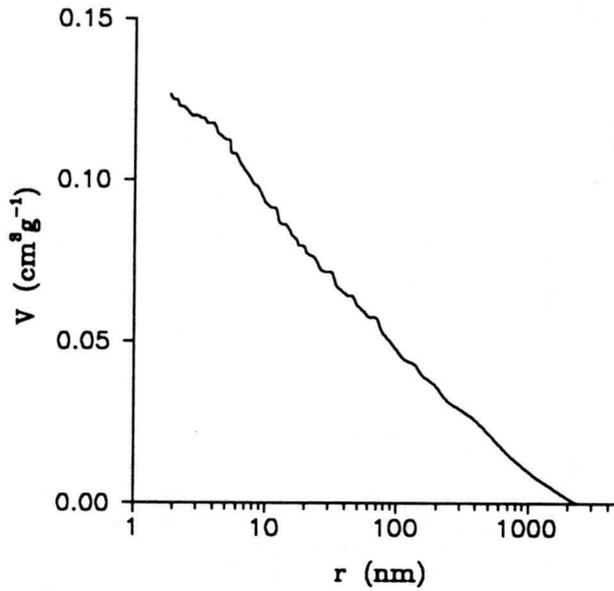


Figura A2.15.- Volumen acumulado de poros del carbón AP-5-Cl.

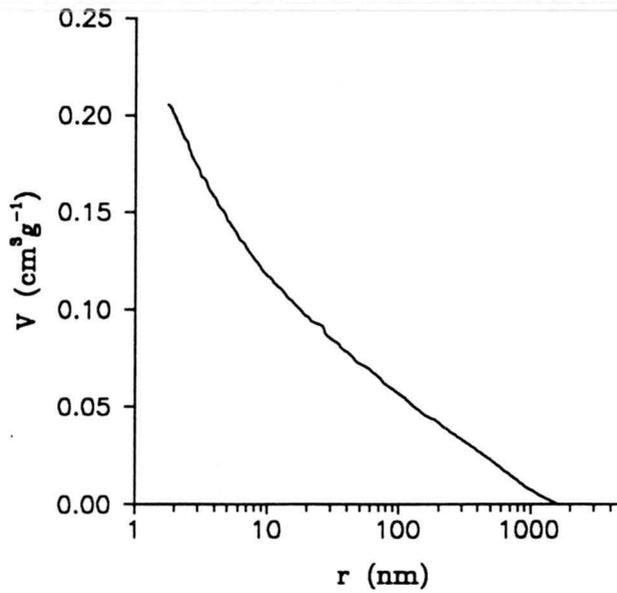


Figura A2.16.- Volumen acumulado de poros del carbón AP-10-Cl.

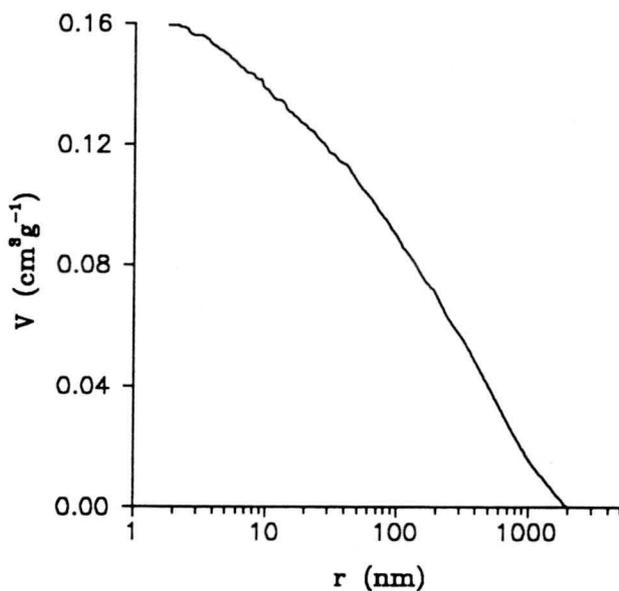


Figura A2.17.- Volumen acumulado de poros del carbón AP-2,5-CIF.

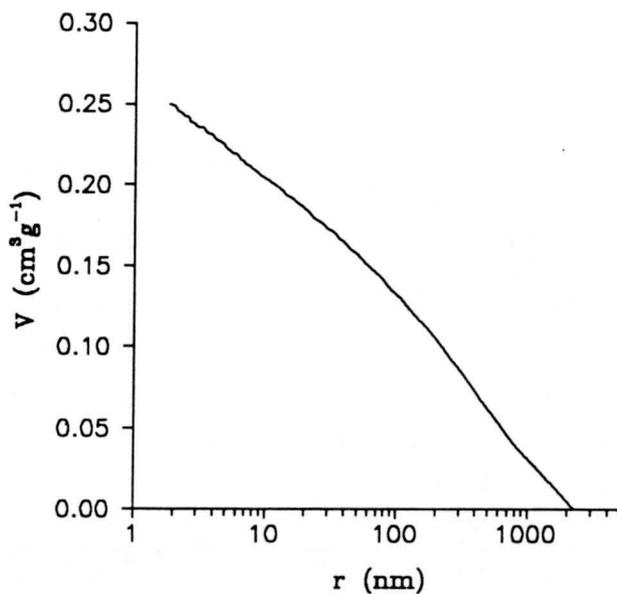


Figura A2.18.- Volumen acumulado de poros del carbón AP-5-CIF.

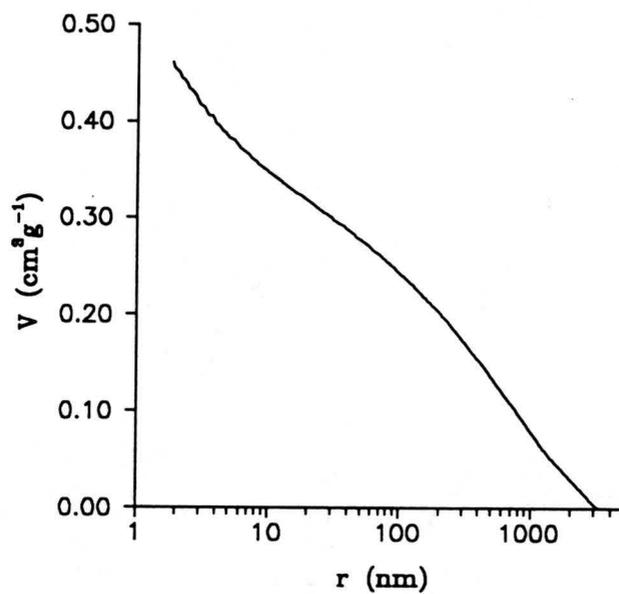
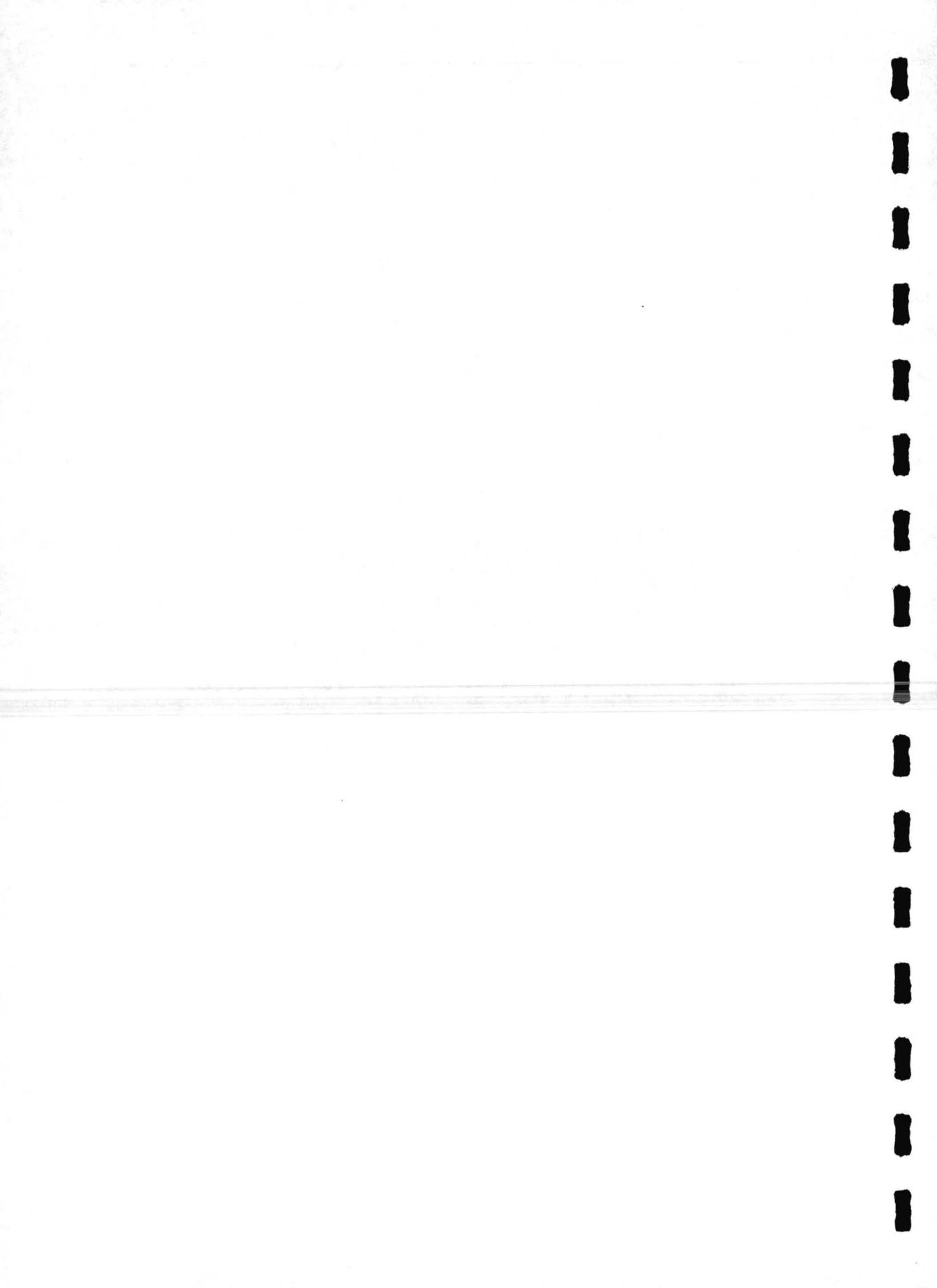


Figura A2.19.- Volumen acumulado de poros del carbón AP-10-CIF.

CAPITULO 3

**APLICABILIDAD DE LA ECUACION DE DUBININ-
RADUSHKEVICH A LA ADSORCION DE CO₂ SOBRE
CARBONES ACTIVADOS**



3.1. INTRODUCCION

La adsorción física de gases y vapores es una técnica muy usada para la caracterización de sólidos porosos tales como los carbones activados. Así, muchas moléculas con diferentes tamaños y polaridades pueden ser usadas como adsorbtivos, pudiéndose obtener información acerca del area superficial y textura porosa del sólido mediante la aplicación de la ecuación o método adecuado a las isothermas de adsorción.

El uso complementario de N_2 a 77 K y CO_2 a 273 o 298 K, aplicando la ecuación de BET a la isoterma de N_2 y la ecuación de Dubinin-Radushkevich (DR) para la de CO_2 , ha sido recomendado (1-3) para caracterizar los materiales carbonosos, y actualmente, estos métodos son usados rutinariamente. Cuando la adsorción de N_2 a 77 K se compara con la adsorción de CO_2 a 273 o 298 K para las series de carbones activados obtenidas a partir de la misma materia prima, después de la carbonización y activación a diferentes grados de quemado (BO), pueden ocurrir una de las tres situaciones siguientes (3):

(i) El área superficial aparente con N_2 , S_{N_2} , es menor que el área superficial aparente con CO_2 , S_{CO_2} . Este es el caso para materiales carbonizados y para carbones activados con bajo grado de BO. Esto ocurre porque la microporosidad es muy estrecha o porque hay constricciones en la entrada de los microporos, de tal forma que está restringida la difusión de N_2 a 77 K.

(ii) S_{N_2} es bastante similar a S_{CO_2} . Este es el caso de carbones activados con bajo a medio grado de BO, porque las contricciones anteriores son eliminadas y la microporosidad es igualmente accesible a ambos adsorbatos.

(iii) S_{N_2} es mayor que S_{CO_2} . Esto ocurre, generalmente, para carbones activados con medio a alto grado de BO, y esta situación se ha explicado como debido a la existencia de una microporosidad muy heterogénea con una amplia variabilidad en tamaños. Por tanto, el CO_2 a 273 K no detectaría el mismo tipo de microporosidad que el N_2 a 77 K cuando la distribución del tamaño de microporos

es amplia. Así, mientras que el N_2 a 77 K puede llenar microporos anchos y estrechos (super y ultramicroporos, respectivamente) el CO_2 a 273 o 298 K llena únicamente microporos estrechos, debido a la temperatura de adsorción más alta y el menor rango de presiones relativas cubierto.

Estas explicaciones son generalmente aceptadas y usadas, a pesar del hecho de que la ecuación DR tiene una validez limitada cuando se aplica a la caracterización de carbones activados (4-9), puesto que sólo puede ser aplicada a carbones con una microporosidad homogénea, como es el caso de algunos carbones activados con bajo a medio grado de BO. Para carbones activados con una estructura microporosa heterogénea, Dubinin propone (10) tres formas para describir las isothermas de adsorción de acuerdo con la teoría del llenado del volumen de microporos (TVFM). El primero está basado en la suposición de la formación al azar de microporos de diferentes dimensiones y una distribución normal de tamaños. La ecuación de adsorción obtenida es conocida como la ecuación de Dubinin-Stoeckli (10,11). La segunda forma es mediante la aplicación de la ecuación de DR, con dos términos, la cual sólo puede ser usada en el caso de que los microporos sean de dos tipos en tamaño. Finalmente, la tercera forma incluye el uso de la ecuación de Dubinin-Astakhov (DA), (10-12).

Por tanto, alguna de las tres situaciones anteriores puede ser el resultado de la aplicación incorrecta de una ecuación o modelo determinado a las isothermas experimentales de adsorción.

La ecuación DR (13,14) se puede expresar en la forma:

$$W = W_0 \exp \left[- \left(\frac{A}{\beta E_0} \right)^2 \right] \quad [3.1]$$

Esta ecuación [3.1] es un caso particular de la expresión más general propuesta por Dubinin y Astakhov (11,12), conocida como la ecuación DA:

$$W = W_0 \exp \left[- \left(\frac{A}{\beta E_0} \right)^n \right] \quad [3.2]$$

donde W es la cantidad adsorbida a una presión relativa P/P_0 ; W_0 es el volumen de microporos; A es el trabajo molar diferencial, definido por [3.3], β es el coeficiente de afinidad y E_0 es la energía de adsorción característica.

$$A = RT \ln \left(\frac{P_0}{P} \right) \quad [3.3]$$

Se ha demostrado (11, 15-17) que la ecuación [3.2] podría estar basada en un modelo teórico que incluye las energías de adsorción y su distribución. En esta aproximación, n refleja la anchura de la distribución de energía, la cual está relacionada con la distribución del tamaño de poros. Se han observado valores de n entre 1 y 4 para un gran número de adsorbentes carbonosos, con un valor de $n > 2$ para carbones con características de tamiz molecular o carbones con microporos muy pequeños y homogéneos (9,18,19), mientras que valores de $n < 2$ se han encontrado para carbones con alto grado de activación y microporosidad heterogénea. Así, Rand (7) ha usado la ecuación DA con valores de n entre 1 y 2, en el caso de carbones activados con una amplia distribución del tamaño de microporos, y Dubinin y Stoeckli (11) han demostrado que existe una relación lineal entre el parámetro n y la heterogeneidad de la microporosidad cuando n varía entre 1 y 2.

Es bien conocido que un aumento en el grado de BO de un carbón activado da lugar a una distribución del tamaño de microporos más ancha, y por tanto más heterogénea. Por tanto, en estas muestras la ecuación de DR, es decir la ecuación de DA con $n=2$, aplicada a los datos de adsorción puede conducir a resultados erróneos (4-9,16) y, por tanto, a conclusiones erróneas.

Así, el objetivo de este trabajo es estudiar la validez de las tres situaciones expuestas anteriormente cuando se comparan para distintas series de carbones activados, el área específica obtenida con N_2 a partir del método de BET con el

área específica obtenida con CO_2 a partir de la ecuación de DA con el valor de n que mejor ajusta los datos experimentales de adsorción de CO_2 .

3.2. EXPERIMENTAL

En este trabajo se han utilizado cuatro series de carbones activados. La serie HA fue obtenida a partir de hueso de aceituna, después de su carbonización en N_2 a 1273 K y posterior activación en CO_2 a 1263 K durante diferentes períodos de tiempo, como fue descrito con anterioridad (20). La serie B fue preparada a partir de un lignito carbonizado por activación en CO_2 a 1113 K, como se describió con anterioridad (21,22). Las series AP y CP fueron preparadas a partir de un carbón subbituminoso carbonizado y activado a 1113 K como se describió anteriormente (23) en el Capítulo 2 de esta memoria. La serie AP procede de un carbón subbituminoso y la serie CP de un carbón subbituminoso desmineralizado.

Todos los carbones activados han sido caracterizados por adsorción de N_2 y CO_2 a 77 y 273 o 298 K, respectivamente, porosimetría de mercurio y densidad con helio. El tiempo de equilibrio que se tomó para medir la adsorción de N_2 y CO_2 fue de 1 hora. En todos los casos, el tiempo fue el suficiente para alcanzar el equilibrio. Se aplicó la ecuación de BET a las isotermas de adsorción de N_2 en un rango de presión relativa, P/P_0 , comprendido entre 10^{-2} y $1,8 \times 10^{-1}$; las líneas rectas obtenidas en las representaciones gráficas de BET tenían un coeficiente de correlación lineal mayor que 0,999. Para las isotermas de adsorción de CO_2 se aplicaron las ecuaciones de DR y DA. La ecuación de DA tiene tres parámetros desconocidos: W_0 , E_0 y n . Con el fin de calcularlos, fue necesario utilizar un programa de ordenador que aplicaba un método iterativo a los resultados experimentales. El método iterativo utiliza una aproximación basada en la minimización de la suma de los cuadrados residuales. Con objeto de iniciar el programa de ordenador se usaron los valores de W_0 y E_0 obtenidos a partir de la ecuación de DR, tomando para n el valor de 2. Los valores finales de W_0 , E_0 y n fueron aquellos que mejor ajustaban los valores experimentales a la ecuación DA. En todos los casos, la suma de los cuadrados residuales fue mejor de 10^{-5} . Ambas ecuaciones, DR y DA, fueron aplicadas para el mismo rango de presiones relativas.

Para el caso de la adsorción de CO₂ a 273 K el rango de presión relativa, P/P₀, estaba comprendido entre 2x10⁻⁴ y 2x10⁻², y en el caso de la adsorción de CO₂ a 298 K entre 1x10⁻⁴ y 1x10⁻².

Los valores de V₁ y V₂ fueron obtenidos a partir de las medidas de densidad con helio y porosimetrías de mercurio hasta una presión de 4200 kg/cm². V₁ es el volumen de poros con diámetro menor de 3,6 nm, es decir, el volumen de microporos más el volumen del límite inferior de los mesoporos (de 2 a 3,6 nm en diámetro). V₂ es el volumen de poros con diámetro mayor de 3,6 nm.

Puesto que en carbones activados microporosos el término área superficial específica no tiene mucho significado físico, es mejor referirse al volumen de poros (24). Sin embargo, a pesar de sus limitaciones en estos casos, los datos de área superficial específica son ampliamente usados (3), denominándose como área superficial aparente. Este término significa el área que resultaría si la cantidad de adsorbtivo requerido para llenar los microporos fuese extendida como una monocapa de empaquetamiento compacto de moléculas, tal y como fue sugerido por Barrer (25). Así, para calcular las áreas superficiales aparentes de las muestras, el área para la molécula de N₂ se tomó como 0,162 nm², y para el CO₂ a 273 o 298 K fue de 0,187 ó 0,195 nm², respectivamente (3). El valor del coeficiente de afinidad, β, en las ecuaciones [3.1] y [3.2] para el CO₂ fue tomado como 0,46 (26). La densidad del CO₂ líquido a 273 y 298 K se tomó como 1,03 y 0,97 g.cm⁻³ (3,26), respectivamente.

3.3. RESULTADOS Y DISCUSION

Algunos de las características de las muestras usadas en este trabajo están recogidas en las Tablas 3.1 a 3.3. En todas las series de carbones activados, el valor de n de la ecuación de DA disminuye cuando aumenta el % de quemado; esta tendencia se encontró anteriormente, y está bien documentada en la bibliografía (7,16). Esta variación ha sido relacionada con un aumento en la heterogeneidad de la microporosidad al aumentar progresivamente el porcentaje de BO.

Tabla 3.1.- Características de los carbones activados de las Series^a AP y CP.

Muestra	BO	S_{N_2}	$S_{CO_2(DR)}$	$S_{CO_2(DA)}$	W_0	V_1	V_2	$E_0(DA)$	n
	(%)	$m^2 \cdot g^{-1}$			$cm^3 \cdot g^{-1}$			$kJ \cdot mol^{-1}$	
AP-2,5	16	490	530	530	0,20	0,25	0,11	22,6	2,00
AP-5	30	633	587	633	0,24	0,29	0,19	19,8	1,85
AP-10	48	828	593	920	0,35	0,34	0,25	15,2	1,55
CP-5	40	905	694	1081	0,41	0,40	0,22	17,0	1,55
CP-10	55	1114	744	1423	0,55	0,46	0,27	13,9	1,38

^a La isoterma de adsorción de CO_2 se obtuvo a 273 K

Tabla 3.2.- Características de los carbones activados de las Serie^a BC.

Muestra	BO (%)	S _{N₂}	S _{CO₂} (DR) S _{CO₂} (DA)		W ₀	V ₁ V ₂		E ₀ (DA)	n
			m ² .g ⁻¹			cm ³ .g ⁻¹			
BC-1	1	210	408	368	0,14	0,15	0,05	27,7	2,32
BC-7	7	310	478	422	0,16	0,17	0,05	27,6	2,30
BC-14	14	432	527	475	0,18	0,18	0,06	26,5	2,32
BC-18	18	533	660	527	0,20	0,21	0,07	24,5	2,21
BC-23	23	540	674	681	0,26	0,27	0,05	22,7	1,98
BC-32	32	700	736	711	0,27	0,32	0,08	21,8	1,91

^a La isoterma de adsorción de CO₂ se obtuvo a 273 K

Tabla 3.3.- Características de los carbones activados de las Serie^b HA.

Muestra	BO	S_{N_2}	$S_{CO_2(DR)}$	$S_{CO_2(DA)}$	W_0	V_1	V_2	$E_0(DA)$	n
	(%)								
HA1	0	333	671	580	0,22	0,28	0,15	22,8	2,22
HA2	5	412	709	751	0,29	0,30	0,15	22,0	1,93
HA3	8	424	717	764	0,30	0,30	0,20	21,9	1,91
HA4	17	594	821	834	0,32	0,35	0,27	21,4	1,88
HA5	27	790	886	1025	0,40	0,40	0,29	20,5	1,84
HA6	44	1171	930	1419	0,55	0,50	0,40	17,6	1,64

^b La isoterma de adsorción de CO_2 se obtuvo a 298 K

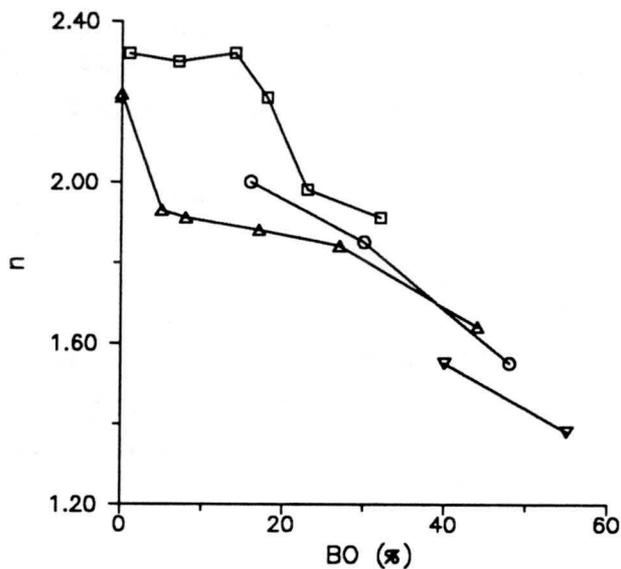


Figura 3.1.- Variación de n con el grado de BO de las diferentes series de carbonos activados: (□) BC, (Δ) HA, (o) AP, (∇) CP.

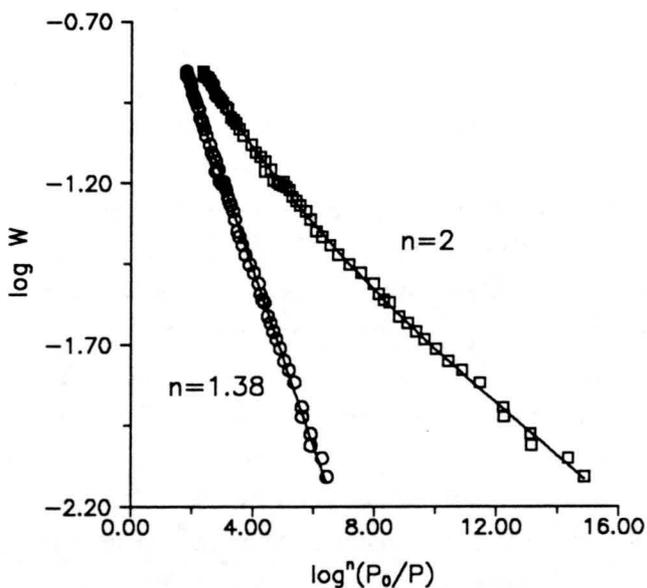


Figura 3.2.- Aplicación de las ecuaciones de DR y DA (con n = 1.38) a la adsorción de CO₂ a 273 K sobre la muestra CP-10.

La variación de n con el grado de BO parece depender de la materia prima y del método de preparación del carbón activado, como se muestra en la Figura 3.1. Sin embargo, puede decirse que para carbones activados con bajo a medio grado de BO (serie AP hasta aproximadamente el 16% de BO, serie BC hasta aproximadamente un 32% de BO y serie HA hasta un 17% de BO) $n \geq 2$. Esto es indicativo de que la microporosidad es bastante homogénea dentro de este rango. Los valores de $SCO_2(DA)$ son bastante cercanos o similares a los de $SCO_2(DR)$, y mayores que, o parecidos a, los de SN_2 , dependiendo de si está o no restringida la accesibilidad del N_2 a 77 K a la microporosidad de la muestra, como se indicó antes en los puntos (i) e (ii). El valor del volumen de microporos, $W_0(DA)$, en estos casos, es cercano a, o coincidente con, el volumen de poros V_1 , lo cual podría indicar que la ecuación DA aplicada a la isoterma de adsorción de CO_2 da el volumen de microporos de las muestras.

Para carbones activados con medio a alto grado de BO, $n < 2$. Así, la Figura 3.2 muestra, por ejemplo, como la ecuación DR ajusta los datos de adsorción de CO_2 en la muestra CP-10. La representación de la ecuación DR es curvada en todo el rango de $\log^2(P_0/P)$, lo que de acuerdo con Marsh y Rand (4), es un tipo de desviación B, y por tanto la aplicación de esta ecuación es dependiente de la presión (9). La Figura 3.2 también muestra que la ecuación que mejor ajusta los datos experimentales, sobre todo el rango de presiones relativas, es la ecuación DA con un valor de $n = 1,38$. En estos casos, $SCO_2(DA)$ es siempre mayor que $SCO_2(DR)$, y si la ecuación DR se aplica a los datos de adsorción de CO_2 en muestras con valores del grado de BO de medio a alto, se obtendrán conclusiones erróneas. Así, si SN_2 y $SCO_2(DR)$ se comparan para las muestras AP-5, AP-10, CP-5, CP-10 y HA6, se puede decir que para estas muestras el CO_2 sólo llena los ultramicroporos, mientras que el N_2 llena los ultra y supermicroporos (lo mismo que se dijo en el punto iii de la Introducción); es decir, el N_2 y el CO_2 no detectan el mismo tipo de microporosidad (3) , y por tanto, $SN_2 > SCO_2(DR)$. Sin embargo, si la ecuación DA se usa con el valor apropiado de n , que mejor ajuste a los datos experimentales de adsorción, se puede encontrar que $SCO_2(DA)$ es igual o mayor que SN_2 , lo cual demuestra que el CO_2 puede llenar los ultra y supermicroporos, e incluso en algunas muestras con meso y macroporosidad bien desarrolladas, como es el caso de las muestras AP-10, CP-5, CP-10 y HA6, el CO_2 se adsorbe en la

superficie externa a los microporos, como es evidente cuando se comparan los valores de W_0 y V_1 y de los bajos valores de E_0 .

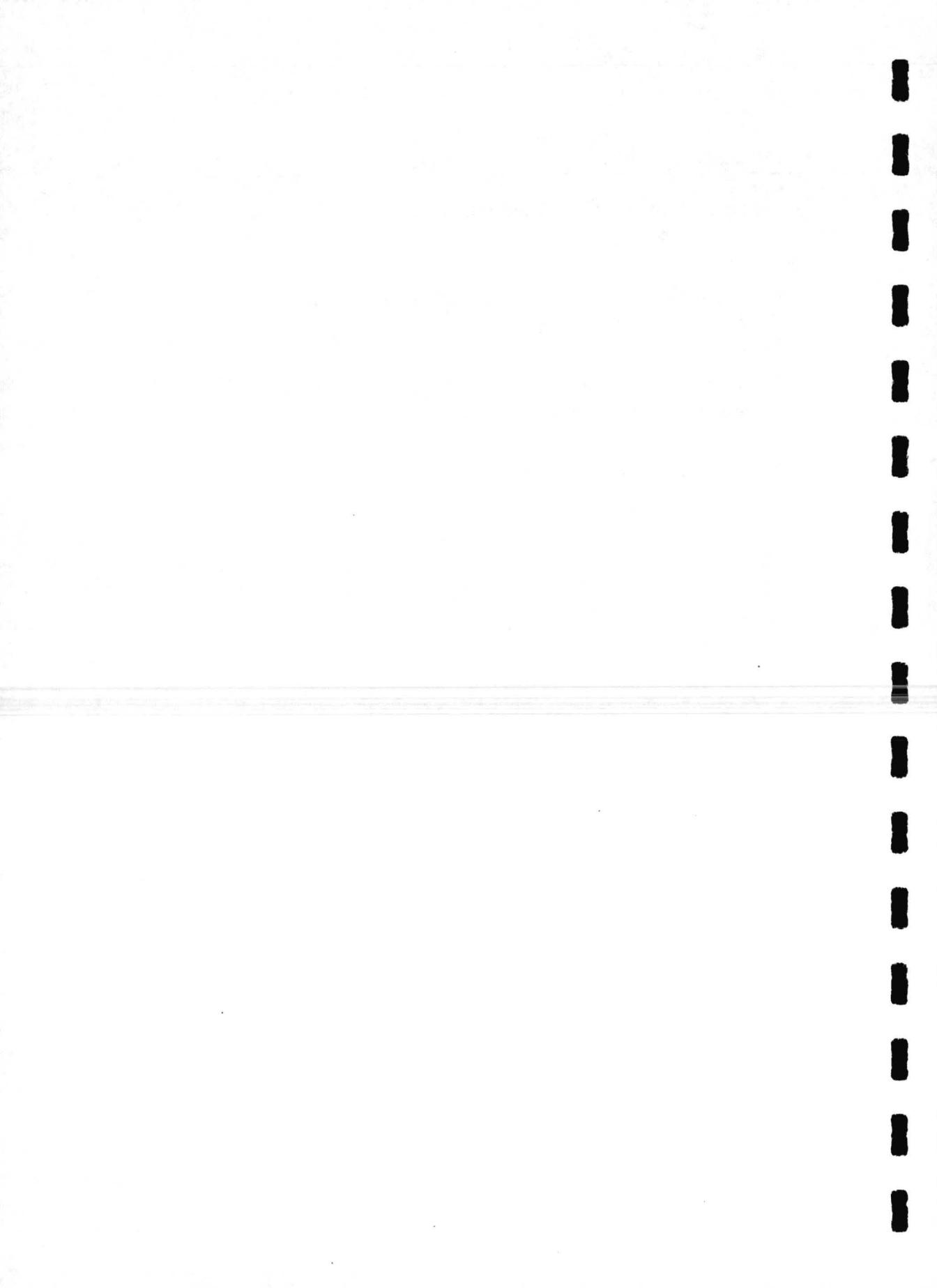
En conclusión, estos datos muestran claramente que para carbones activados con valores medios a altos del grado de BO la ecuación DR aplicada a las isothermas de adsorción de CO_2 conduce a conclusiones erróneas, ya que no es la ecuación que mejor ajusta los datos experimentales debido a su dependencia con la presión. Así, en estos casos, es mejor el uso de la ecuación DA con el apropiado valor de n aplicada a un gran número de datos experimentales de adsorción obtenidos en un extenso rango de presiones relativas.

3.4. BIBLIOGRAFIA

- (1) Marsh, H.; Wynne-Jones, W.T.K. *Carbon* **1964**, *1*, 269
- (2) Mahajan, O.P.; Walker, P.L., Jr. In *Analytical methods for Coal and Coal Products*; Karr, C., Jr., Ed.; Academic Press: New York, **1978**; *vol. 1*, p. 125
- (3) Rodríguez-Reinoso, F.; Linares-Solano, A. In *Chemistry and Physics of Carbon*; Thrower, P.A. Ed.; Marcel Dekker, Inc.: New York, **1989**; *vol. 21*, p.1
- (4) Marsh, H.; Rand, B.J. *J. Colloid Interface Sci.* **1970**, *33*, 101
- (5) Freeman, E.M.; Siemieniewska, T.; Marsh, H.; Rand, B. *Carbon* **1970**, *8*, 7
- (6) Mahajan, O.P.; Morishita, M.; Walker, P.L., Jr. *Carbon* **1970**, *8*, 167
- (7) Rand, B.J. *J. Colloid Interface Sci.* **1976**, *56*, 337
- (8) Huber, U.; Stoeckli, F.; Hourier, J.P. *J. Colloid Interface Sci.* **1978**, *67*, 195
- (9) Finger, G.; Bülow, M. *Carbon* **1979**, *17*, 87

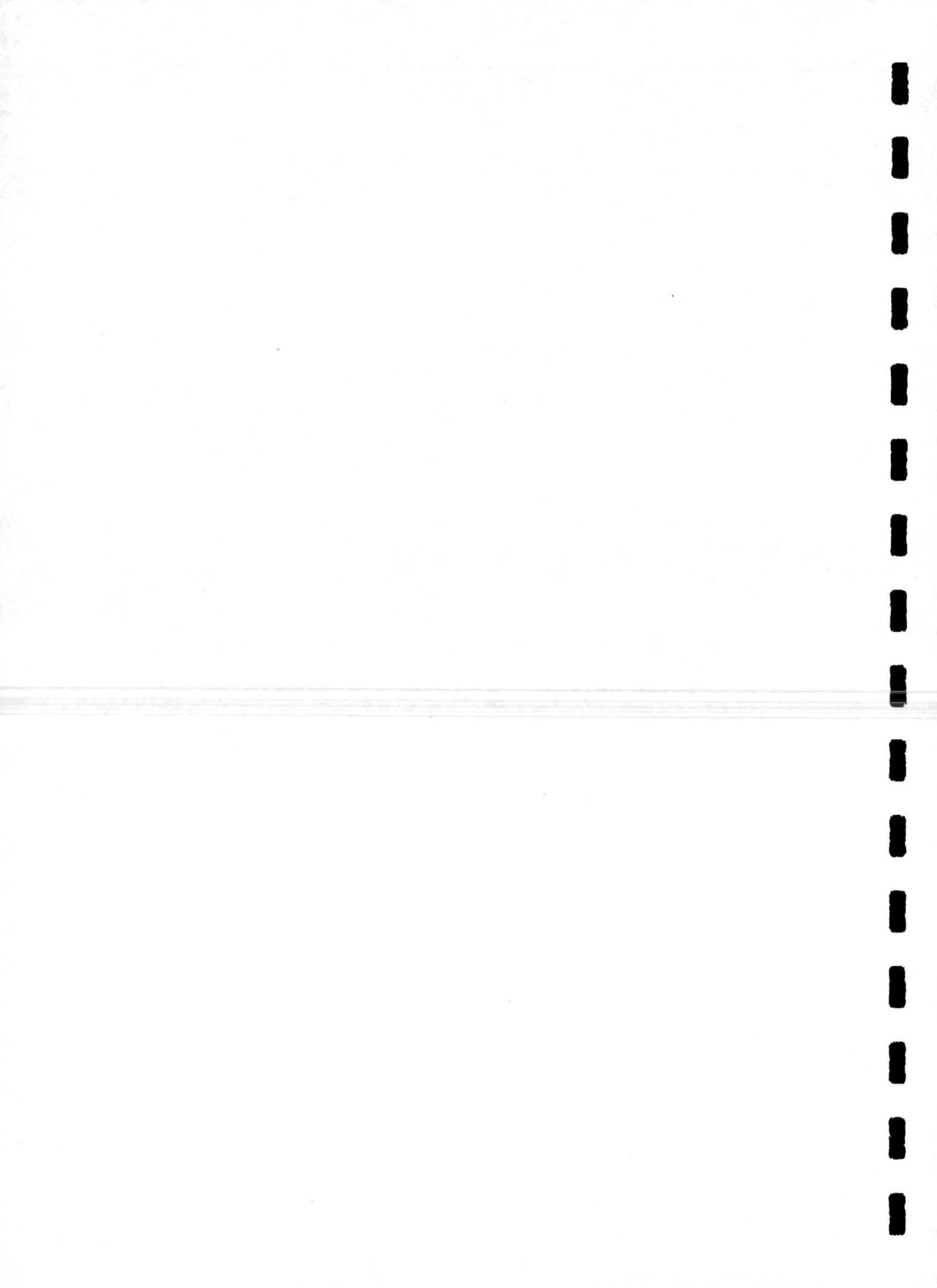
- (10) Dubinin, M.M. *Carbon* **1989**, 27, 457
- (11) Dubinin, M.M.; Stoeckli, H.F. *J. Colloid Interface Sci.* **1980**, 75, 34
- (12) Dubinin, M.M.; Astakhov, V.A. *Adv. Chem. Ser.* **1970**, 102, 69
- (13) Dubinin, M.M.; Zaverina, E.D.; Radushkevich, L.V. *Zh. Fiz. Khim.* **1947**, 21, 1351
- (14) Dubinin, M.M. In *Progress in Surface and Membrane Science*; Cadenhead, D.A.; Danielli, J.F.; Rosenberg, M.D., Ed.; Academic Press: New York, **1975**, vol.9, p. 1
- (15) Stoeckli, H.F. *Carbon* **1981**, 19, 325
- (16) Bansal, R.C.; Donnet, J.B.; Stoeckli, H.F. *Active Carbons*; Marcel Dekker, Inc.: New York, **1988**
- (17) Stoeckli, H.F. *Carbon* **1990**, 28, 1
- (18) Kraehenbuehl, F.; Stoeckli, H.F.; Addoun, A.; Ehrburger, P.; Donnet, J.B. *Carbon* **1986**, 24, 483
- (19) Dubinin, M.M.; Astakhov, V.A. *Izv. Akad. Nauk SSSR. Ser. Khim.* **1971**, 1,5
- (20) Moreno-Castilla, C.; Carrasco-Marín, F.; Rivera-Utrilla, J. *Fuel* **1990**, 69, 354
- (21) Rivera-Utrilla, J.; Utrera-Hidalgo, E.; Ferro-García, M.A.; Moreno-Castilla, C. *Carbon* **1991**, 29, 613
- (22) Moreno-Castilla, C.; Carrasco-Marín, F.; Utrera-Hidalgo, E.; Rivera-Utrilla, J. *Langmuir* **1993**, 9, 1378

- (23) López-Ramón, M.V.; Moreno-Castilla, C.; Rivera-Utrilla, J.; Hidalgo-Alvarez, R. *Carbon* **1993**, *31*, 815
- (24) Gregg, S.J.; Sing, K.S.W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2nd ed.; Academic Press: London, **1982**
- (25) Barrer, R.M. In *Structure and Properties of Porous Materials*; Everett, D.H., Stone, F.S., Eds.; Butterworths: London, **1958**
- (26) Ismail, I. M. K. *Carbon* **1991**, *29*, 119



CAPITULO 4

**ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA MICROPOROSA DE
LOS CARBONES ACTIVADOS MEDIANTE
ADSORCION DE BENCENO Y CICLOHEXANO**



4.1. INTRODUCCION

Como es bien conocido la mayoría de los carbones activados son esencialmente microporosos habiéndose desarrollado varios métodos de análisis para la caracterización de la estructura microporosa de dichos carbones (1-4).

Uno de los métodos más frecuentemente usados (4) es la aplicación de la ecuación de Dubinin-Radushkevich a las isotermas de adsorción de CO₂ obtenidas a 273 o 298 K en los carbones activados (Capítulo 3). Sin embargo, para carbones activados con medio a alto grado de activación (o porcentaje de quemado) se ha demostrado (5), y se ha visto en el Capítulo 3, que la ecuación de Dubinin-Astakhov (6,7) ajusta mejor los datos experimentales de adsorción de CO₂. Además en estos casos, debido a que hay un amplio desarrollo de la superficie de mesoporos, los resultados obtenidos a partir de la ecuación DA pueden verse afectados, en parte, por la adsorción en mesoporos. Así, en este trabajo se intenta realizar la caracterización de la estructura microporosa de dos series de carbones activados, usando para ello las isotermas de adsorción de, benceno y ciclohexano, y aplicando diferentes métodos de análisis a los resultados obtenidos.

4.2. EXPERIMENTAL

Se han usado las dos series de carbones activados: AP y CP, cuya obtención y caracterización se describieron en los Capítulos 2 y 3 de esta Memoria.

La adsorción de benceno y ciclohexano fue llevada a cabo a 303 K en un equipo gravimétrico (8,9), el cual consta de cuatro cámaras de adsorción, en cuyo interior hay suspendida, por un capilar de vidrio, una espiral de cuarzo de la cual cuelga un pequeño cubilete construido en papel de aluminio, en el que se coloca la muestra objeto de estudio. Estas espirales de cuarzo tienen una sensibilidad de 0,25 mm/mg.

Las cámaras de adsorción van conectadas a un sistema de alto vacío y a

una serie de bulbos que contienen los líquidos cuyos vapores se van a adsorber.

Para la medida de las presiones de equilibrio de cada uno de los puntos de la isoterma se utilizó un baratrón de la casa Balzers.

Antes de llevar a cabo el proceso de adsorción, las muestras fueron desgasificadas durante la noche a 383 K y con un vacío dinámico de 10^{-3} . Las isotermas de adsorción de ambos adsorbtivos se obtuvieron sobre diferentes porciones de la misma muestra.

4.3. RESULTADOS Y DISCUSION

Las isotermas de adsorción de benceno y ciclohexano a 303 K están representadas en las Figuras 4.1 y 4.2, respectivamente. Las isotermas de adsorción son próximas a las del tipo I de la clasificación de BDDT, en la cual la parte inicial del tramo de adsorción representa el llenado de microporos y la pendiente del plato a media y alta presión relativa es debida a la adsorción en multicapa en la superficie no microporosa, es decir, en mesoporos, macroporos y superficie externa. La forma de las isotermas de adsorción de benceno y ciclohexano, en ambas series de carbones activados, varía con el tanto por ciento de quemado (% BO). Así, hay una apertura del codo y un aumento de la pendiente del tramo lineal, lo cual indica que hay un desarrollo progresivo de la micro y mesoporosidad con el grado de activación (4).

Las isotermas de adsorción-desorción de benceno y ciclohexano en todos los carbones activados, excepto el AP-10 y CP-10, muestran un ciclo de histéresis que es del tipo H4 (2), característico de poros en forma de rendija; las ramas de adsorción-desorción son paralelas. Es de destacar que la muestra menos activada, AP-2,5, presenta histéresis a baja presión, es decir, la histéresis se mantiene incluso a bajas presiones relativas. Este fenómeno se ha encontrado en muchos carbones activados microporosos (4, 10-14) y usando diferentes hidrocarburos como adsorbtivos.

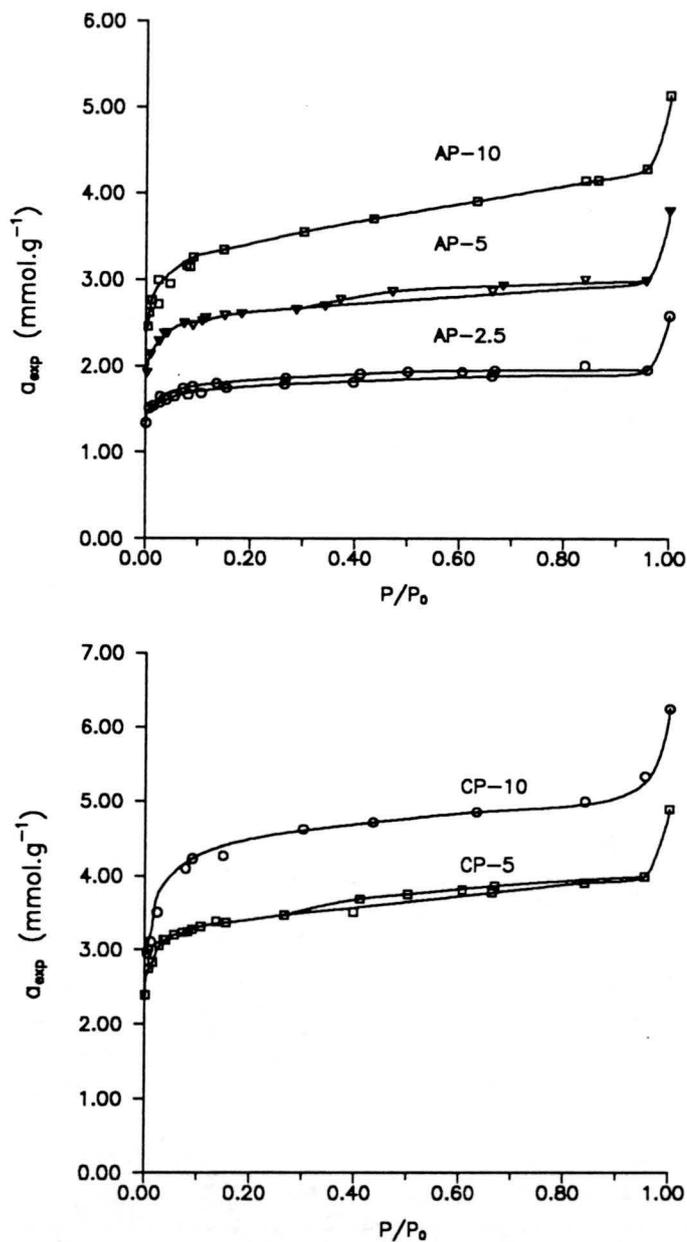


Figura 4.1.- Isothermas de adsorción-desorción de benceno en los carbones activados a 303 K.

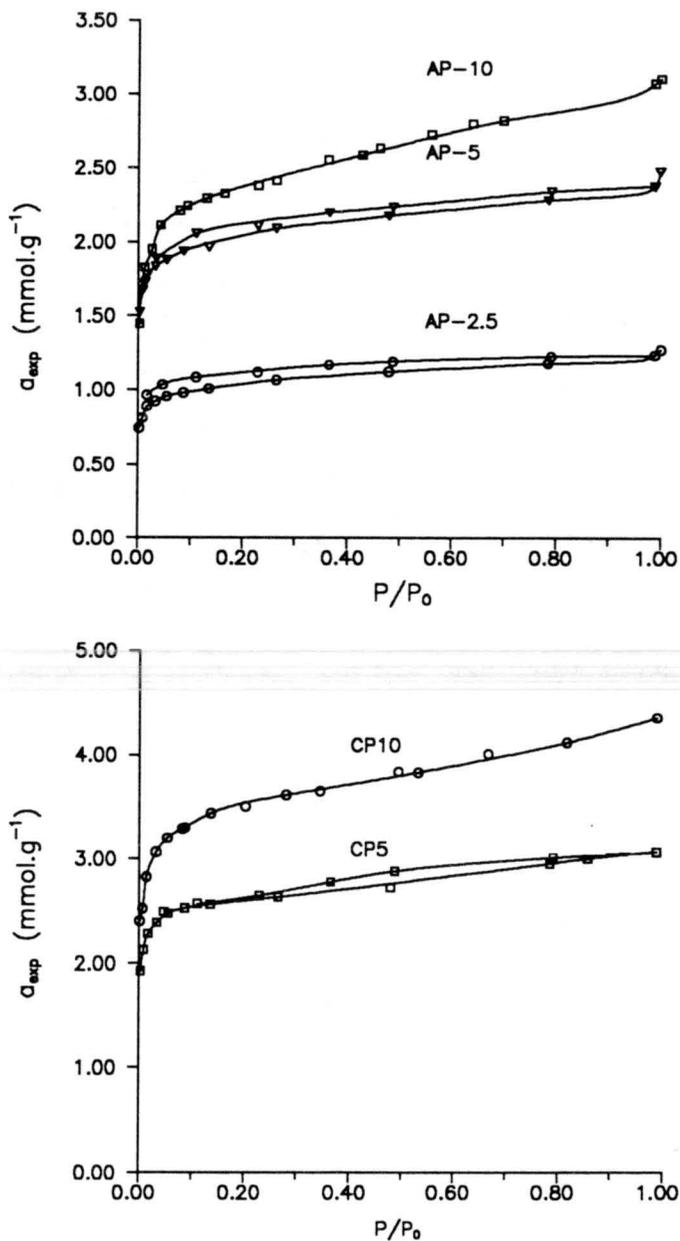


Figura 4.2.- Isothermas de adsorción-desorción de ciclohexano en los carbones activados a 303 K.

La histéresis a baja presión (HBP) ha sido atribuida a la intercalación irreversible del adsorbtivo en poros a los cuales no es normalmente accesible, debido a la mayor o menor distorsión o deformación elástica de la textura porosa, producida durante el proceso de adsorción. Tal deformación sería el resultado de una apertura a las moléculas de adsorbtivo de espacios previamente inaccesibles, en los cuales permanecen durante el proceso de desorción, a menos que la temperatura de desgasificación se incremente.

Esta histéresis a baja presión sería más pronunciada cuanto más estrecha es la porosidad y mayor es el volumen molecular del adsorbtivo. Por tanto, en la existencia de esta HBP juega un papel importante la textura microporosa de los carbones activados y el tamaño molecular del adsorbtivo. Así, el ciclo de HBP es mayor en tamaño en el caso de la desorción del ciclohexano para la muestra AP-2,5 (Figura 4.2) que en el caso de la desorción de benceno para la misma muestra (Figura 4.1). Esto es debido al diferente tamaño molecular de ambos adsorbtivos, ya que la dimensión mínima para el benceno es de 0,37 nm y para el ciclohexano 0,48 nm (9).

El aumento en el grado de activación, muestra AP-5 (con 30 % de quemado), hace que desaparezca la HBP para el benceno (Figura 4.1) presentando la rama de desorción de la isoterma un punto de cierre a una presión relativa próxima a 0,25. Este fenómeno también lo encontró McEnaney (11) con carbones activados preparados a partir de celulosa y activados en vapor de agua, en los que la HBP desaparecía para porcentajes de quemado mayores del 25 %. Sin embargo, la HBP, permanece para el ciclohexano (Figura 4.2) en el caso de la muestra AP-5, lo cual es de nuevo debido a la mayor dimensión mínima del ciclohexano.

Finalmente, el carbón activado CP-5, con un 40 % de quemado presenta histéresis a alta presión para benceno y ciclohexano y las muestras AP-10 y CP-10 con 48 % y 55 % de quemado, respectivamente, no presentan un ciclo de histéresis, lo que indica una apertura de la porosidad cuando aumenta el grado de activación de las muestras.

Es bien conocido que la teoría del llenado del volumen de microporos es

mundialmente aceptada para describir la estructura porosa de los carbones activados microporosos (2-4, 15-21). Usando esta teoría se pueden obtener tres parámetros de la estructura microporosa de los carbones activados: el volumen de microporos, W_0 ; la energía característica de adsorción, E_0 , o anchura del microporo correspondiente al máximo de la curva de distribución, L_0 ; y la dispersión, δ , que caracteriza el rango de la distribución de microporos. Estos tres parámetros pueden determinarse a partir de las isothermas de adsorción experimentales de los diferentes vapores, aplicando la ecuación de Dubinin-Stoeckli (DS) (2-4, 15-21) [4.1]

$$W = \frac{W_0}{\sqrt{1+2m\delta^2A^2}} \exp \left[-\frac{mL_0^2A^2}{4(1+2m\delta^2A^2)} \right] \times \left[1 + \operatorname{erf} \left(\frac{L_0}{2\delta\sqrt{2}\sqrt{1+2m\delta^2A^2}} \right) \right] \quad [4.1]$$

donde W y W_0 son los valores de adsorción y están expresados en mmol/g o volúmenes de adsorbato en cm^3/g , de acuerdo con las necesidades. A está definida por la ecuación [4.2]; $m = (1/\beta k)^2$; $k = L_0E_0/2$ y β es el coeficiente de afinidad, constante para un vapor dado.

$$A = RT \ln \left(\frac{P_0}{P} \right) \quad [4.2]$$

Sin embargo, cuando el carbón activado tiene una superficie de mesoporos suficientemente desarrollada, la contribución de la adsorción en mesoporos al total de la adsorción es considerable. En este caso, la aplicación de la ecuación de DS a las isothermas de adsorción de vapores, da los valores efectivos de los parámetros: W_0 , L_0 y δ . Estos parámetros efectivos (17) pueden usarse para describir cuantitativamente las isothermas de adsorción, pero no pueden usarse para el cálculo de la distribución del volumen de microporos con el tamaño, por lo que las isothermas experimentales deben, en este caso, corregirse para eliminar la parte correspondiente a la adsorción en mesoporos. Así, de acuerdo con Dubinin (17) los valores experimentales de las isothermas de adsorción, a_{exp} , están compuestos por la adsorción en microporos, a_{mi} , y en mesoporos, a_{me} :

$$a_{\text{exp}} = a_{\text{mi}} + a_{\text{me}} \quad [4.3]$$

La Ecuación [4.3] puede convertirse en la Ecuación [4.4]

$$a_{\text{exp}} = a_{\text{mi}} + \gamma S_{\text{me}} \quad [4.4]$$

donde γ es la cantidad adsorbida del vapor a una temperatura dada por unidad de área superficial mesoporosa del adsorbente y S_{me} es el área superficial específica de los mesoporos.

Para adsorbentes carbonosos, Dubinin y Zaverina (17, 21-23) obtuvieron experimentalmente el valor de γ a partir de la isoterma de adsorción de benceno en un negro de carbón no poroso calentado a 1223 K, los resultados obtenidos fueron extendidos posteriormente a otros adsorbtivos orgánicos, y esta ecuación más general es conocida como la ecuación modificada de Dubinin-Zaverina [4.5]

$$\gamma = \frac{8.14 \times 10^{-4}}{v} \times \exp \left[-\frac{A}{\beta \times 6.35} \right] \frac{\text{mmol}}{\text{m}^2} \quad [4.5]$$

donde v , es el volumen milimolar del adsorbtivo y se ha tomado como 0,0898 y 0,1094 para benceno y ciclohexano (9), respectivamente. El número 6,35 es el valor de la energía de adsorción característica, en kJ/mol, en una superficie mesoporosa. De acuerdo con los autores (17, 19), esta ecuación es válida en un rango de presiones relativas comprendido entre 1×10^{-5} y 0,3. Usando las ecuaciones [4.4] y [4.5] la representación gráfica de a_{exp} frente a γ debe ser una línea recta cuya pendiente sería el valor del área superficial específica de mesoporos, S_{me} . Así, la Figura 4.3 muestra un ejemplo de la aplicación de las anteriores ecuaciones para la isoterma de adsorción de ciclohexano obtenida para el carbón activado CP-10, representaciones similares se han obtenido para los demás carbones activados y adsorbtivos.

Una vez conocida la S_{me} , las isotermas de adsorción experimentales fueron

corregidas en cada punto de adsorción para la adsorción en mesoporos, de acuerdo con las ecuaciones [4.4] y [4.5], aplicando la ecuación de DS [4.1], de nuevo, a las isotermas de adsorción corregidas así obtenidas, lo que dará los parámetros reales W_0 , L_0 y δ de la estructura microporosa de los carbones activados.

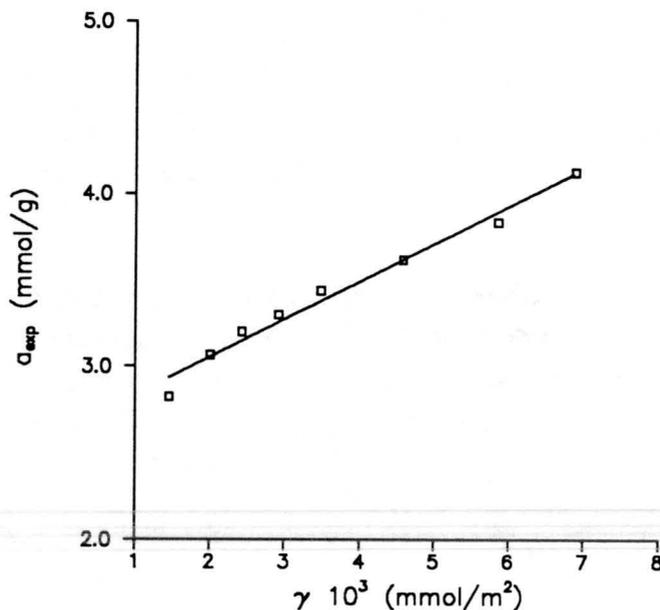


Figura 4.3.- Aplicación de las ecuaciones [5] y [6] a la isoterma de adsorción de ciclohexano en el carbón activado CP-10.

Los valores de los parámetros reales y efectivos obtenidos a partir de la ecuación de DS aplicada a las isotermas de adsorción, corregidas y no corregidas, de benceno y ciclohexano están recopilados en las Tablas 4.1 y 4.2, en las cuales también están incluidos los valores de S_{me} . Para calcular los parámetros de la ecuación de DS, aplicada a las isotermas de adsorción, fue necesario usar un programa de ordenador con un método iterativo, que utiliza una aproximación basada en la minimización de la suma de los cuadrados residuales (5,24).

Tabla 4.1.- Parámetros obtenidos a partir de la ecuación de Dubinin-Stoeckli aplicada a la isoterma de adsorción de benceno.

Muestra	Parámetros efectivos				Parámetros reales		
	W_0 $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$	L_0 nm	δ nm	S_{me} $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$	W_0 $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$	L_0 nm	δ nm
AP-2.5	0.17	1.20	0.144	58	0.13	0.71	0.107
AP-5	0.25	1.36	0.145	94	0.20	1.14	0.11
AP-10	0.36	1.77	0.242	183	0.23	1.37	0.136
CP-5	0.33	1.32	0.118	124	0.26	1.11	0.116
CP-10	0.45	1.55	0.160	208	0.31	1.34	0.139

Table 4.2.- Parámetros obtenidos a partir de la ecuación de Dubinin-Stoeckli aplicada a la isoterma de adsorción de ciclohexano

Muestra	Parámetros efectivos				Parámetros reales		
	W_0 $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$	L_0 nm	δ nm	S_{me} $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$	W_0 $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$	L_0 nm	δ nm
AP-2.5	0.12	1.19	0.201	55	0.09	0.92	0.112
AP-5	0.23	1.32	0.211	96	0.19	1.18	0.111
AP-10	0.27	1.49	0.231	194	0.21	1.37	0.146
CP-5	0.31	1.38	0.235	117	0.24	1.20	0.139
CP-10	0.41	1.54	0.252	217	0.29	1.34	0.140

Finalmente, la distribución del tamaño de microporos se obtuvo a partir de los parámetros reales: W_0 , L_0 y δ por la aplicación de la ecuación de distribución [4.6] (17,19)

$$\frac{dW}{dL} = \frac{W_0}{2\delta\sqrt{2\pi}} \exp\left[\frac{-(L_0-L)^2}{8\delta^2}\right] \quad [4.6]$$

La distribución de tamaño de microporos de los carbones activados de las series AP y CP, obtenidas con benceno y ciclohexano, está representada en las Figuras 4.4 y 4.5 , respectivamente.

Los datos de las Tablas 4.1 y 4.2 muestran que los valores de los parámetros reales son menores que los de los parámetros efectivos, lo cual es una consecuencia del aumento del área de mesoporos con el porcentaje de quemado. Para ambas series de carbones activados, AP y CP, la activación aumenta el volumen de microporos, W_0 , la anchura media de microporos, L_0 , y la dispersión de la distribución del tamaño de microporos, δ , lo cual también se muestra en las Figuras 4.4 y 4.5. El área superficial específica de mesoporos, S_{mc} , aumenta linealmente con el grado de activación o porcentaje de quemado dado de los carbones activados, como se ve en la Figura 4.6 y además, para un determinado carbón activado los valores de S_{mc} obtenidos a partir de la adsorción de benceno y ciclohexano coinciden, lo cual indica que ambos adortivos, como se esperaba, miden el mismo tipo de mesoporos.

Estos resultados indican que la activación en vapor de agua de los carbones activados con un 50 % de quemado, aproximadamente, produce un ensanchamiento de la microporosidad y un importante desarrollo de la mesoporosidad, lo cual está en concordancia con lo encontrado por otros autores (4) con carbones activados obtenidos a partir de diferentes precursores y activados también en vapor de agua. Si se comparan los valores de W_0 (parámetro real) para benceno y ciclohexano veremos que en el caso de la muestra AP-2,5 (con 16 % de quemado) el valor obtenido para benceno es algo mayor que el obtenido para ciclohexano, ello indica que los carbones activados presentan cierto efecto de tamiz molecular para esta última molécula, debido a su mayor dimensión molecular mínima. Para un mayor % de quemado, este efecto de tamiz molecular se pierde como consecuencia del ensanchamiento de la microporosidad, lo que hace que los valores de W_0 medidos con benceno y ciclohexano sean bastante similares.

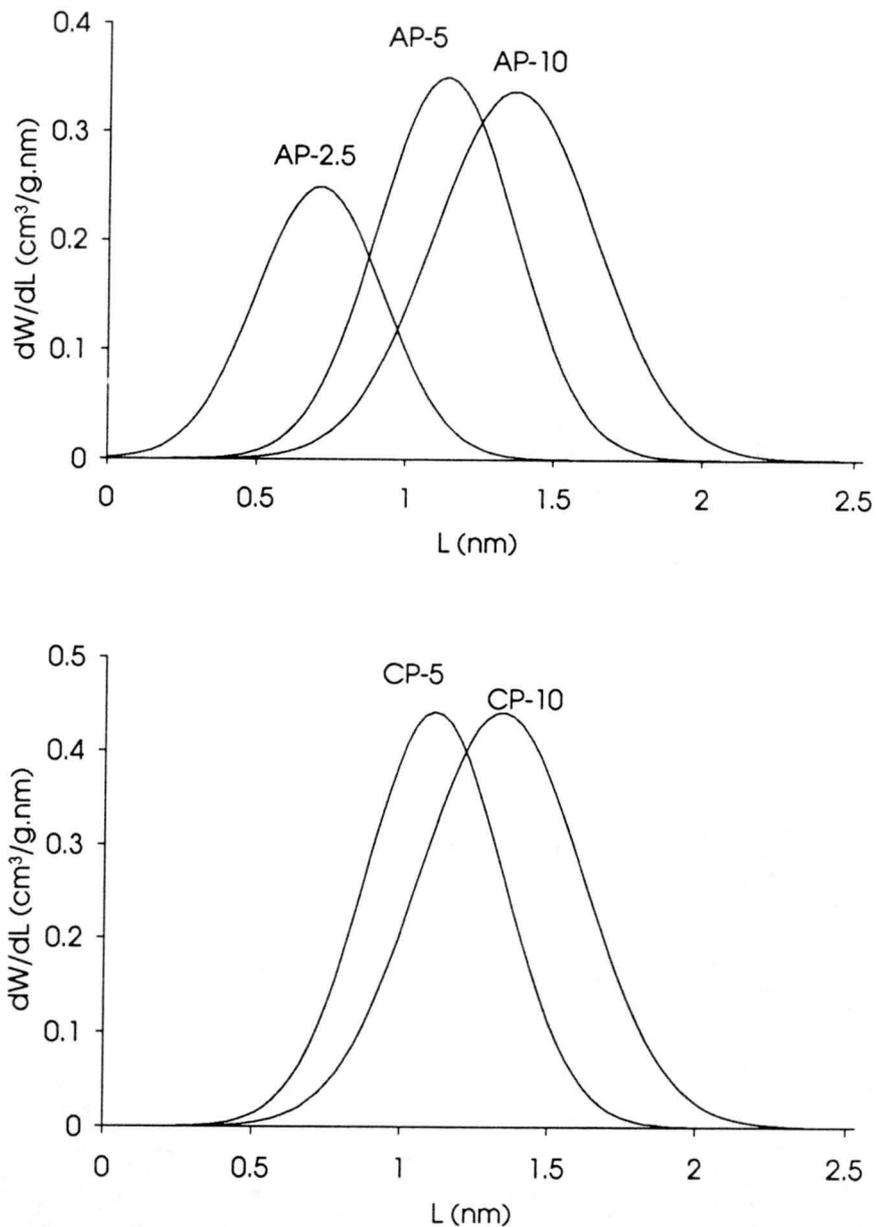


Figura 4.4.- Distribución del tamaño de microporos obtenida a partir de los datos de adsorción de benceno.

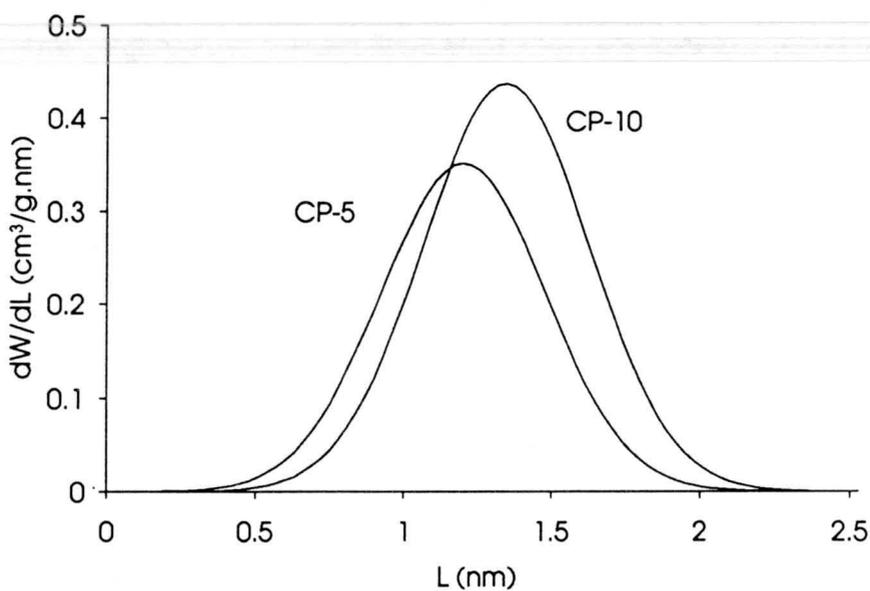
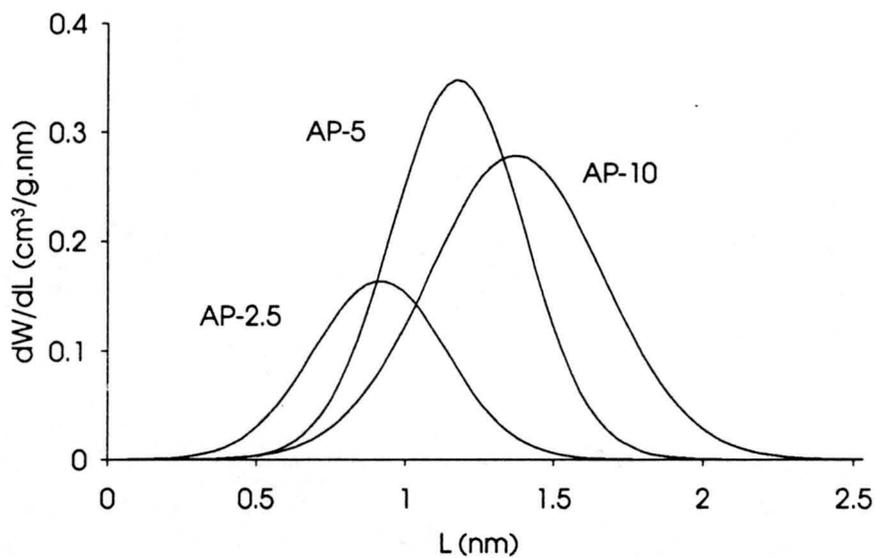


Figura 4.5.- Distribución del tamaño de microporos obtenida a partir de los datos de adsorción de ciclohexano.

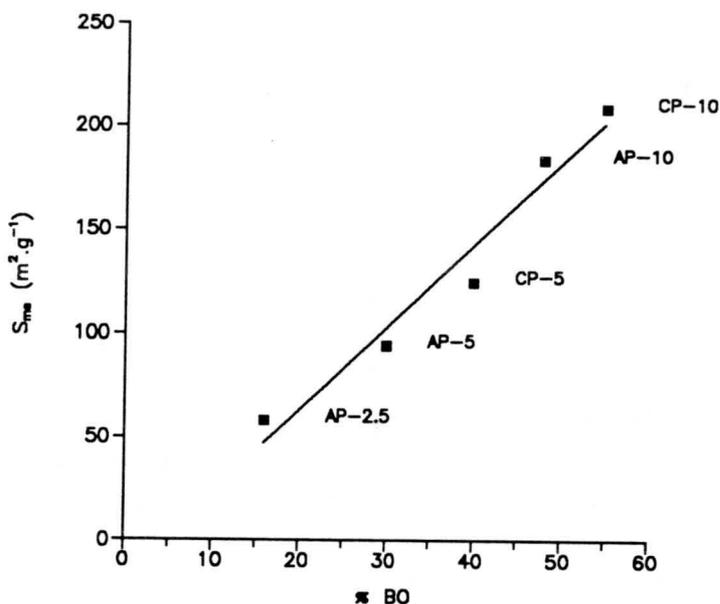


Figura 4.6.- Relación entre el área superficial mesoporosa de los carbones activados y su porcentaje de quemado.

Según se ha indicado en el Capítulo 3 y recientemente publicado (5,24), la ecuación de DA [3.2] con un valor apropiado de n es mejor que la ecuación de DR ($n = 2$ en la ecuación [3.2]) para ajustar los datos experimentales de adsorción de CO_2 a 273 ó 298 K sobre carbones activados, especialmente, en aquellos con medio a alto porcentaje de activación. En estos casos, los valores de S_{CO_2} (obtenidos a partir de W_0 de la ecuación de DA) es igual o mayor que S_{N_2} (Tabla 3.1), lo cual indica que el valor de W_0 obtenido a partir de la ecuación [3.2] no sólo da el volumen de ultra y supermicroporos (5,24), sino que también está afectado por la adsorción en la superficie de mesoporos. Una indicación de esto se tiene al comparar los valores de W_0 obtenidos a partir de la adsorción de CO_2 (Tabla 3.1) con los obtenidos a partir de la adsorción de benceno o ciclohexano (Tablas 4.1 y 4.2, respectivamente), aplicando la ecuación de DS [4.1]. Así W_0 a partir de la adsorción de CO_2 es similar o mayor que el parámetro efectivo W_0 a partir de benceno o ciclohexano, y, en general, la mayor diferencia aparece cuanto mayor es el grado de activación del carbón activado. En el caso del carbón

activado AP-2,5 la diferencia encontrada entre W_0 (CO_2) y el parámetro efectivo W_0 (benceno) podría deberse a la diferencia en el tamaño molecular del CO_2 y del benceno, ya que el CO_2 puede penetrar en poros con menor dimensión que el benceno.

Después de completarse la primera isoterma de adsorción de benceno y ciclohexano, las muestras fueron desgasificadas a 383 K durante 12 horas y bajo un vacío dinámico de 10^{-6} Torr, obteniéndose a continuación una segunda isoterma de adsorción a 303 K. Esta nueva isoterma de adsorción se corrigió para la adsorción en mesoporos y se le aplicó la ecuación de DS [4.1], con los nuevos valores de los parámetros reales: W_0 , L_0 y δ así calculados se obtuvo la distribución del tamaño de microporos aplicando de nuevo la ecuación [4.7]. Los resultados obtenidos se dan en las Figuras 4.7 y 4.8 para benceno y ciclohexano, respectivamente, y la Tabla 4.3 muestra el parámetro real W_0 obtenido a partir de la segunda isoterma de adsorción corregida de benceno y ciclohexano así como S_{me} .

Tabla 4.3.- Valores de W_0 y S_{me} obtenidos a partir de la ecuación de Dubinin-Stoeckli aplicada a la 2ª isoterma de adsorción de benceno y ciclohexano

Muestra	Benceno		Ciclohexano	
	W_0 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	S_{me} $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	W_0 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	S_{me} $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
AP-2.5	0.09	66	0.07	65
AP-5	0.17	100	0.16	93
AP-10	0.23	183	0.20	205
CP-5	0.20	121	0.22	124
CP-10	0.29	218	---	---

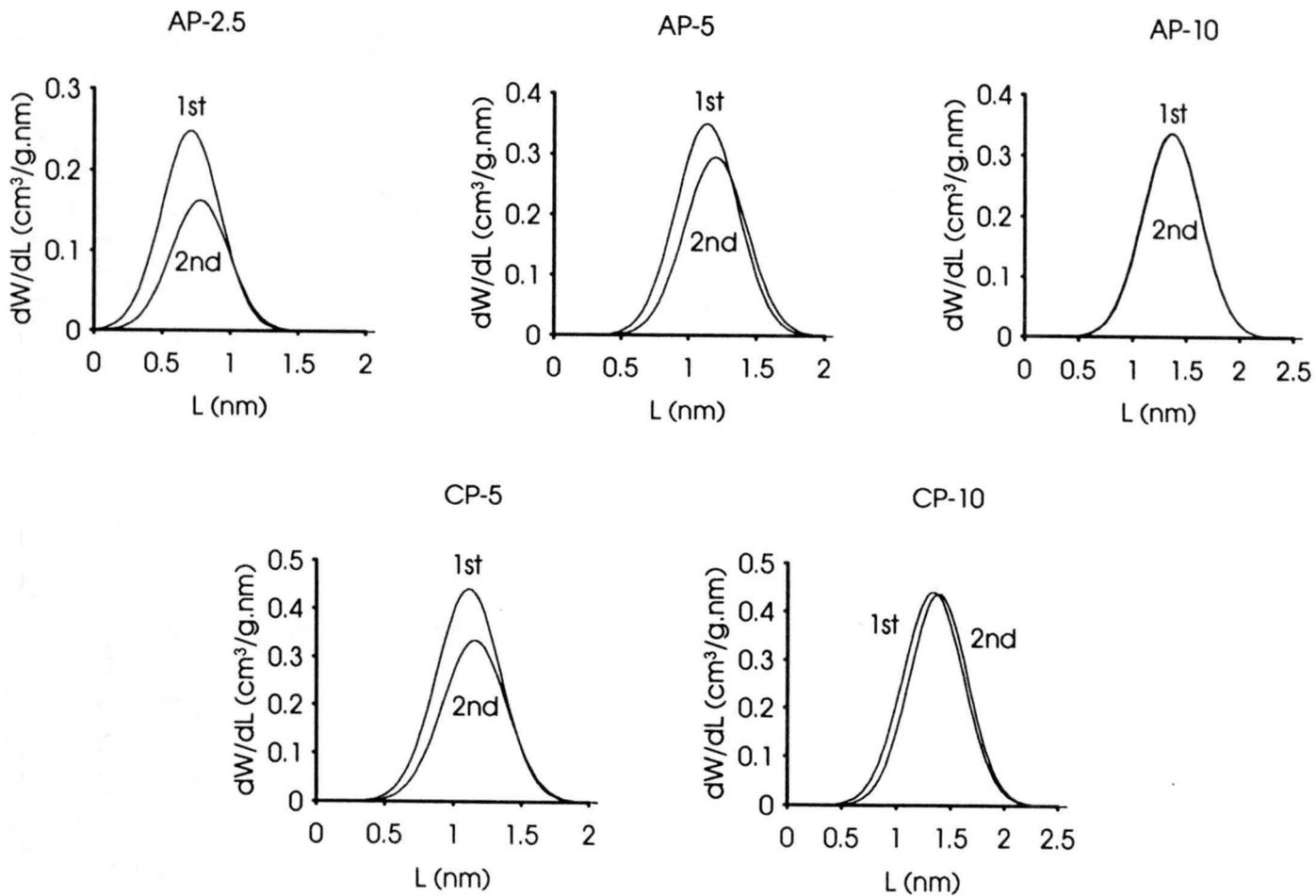


Figura 7.- Distribución del tamaño de microporos obtenida a partir de la 1ª y 2ª isoterma de adsorción de benceno.

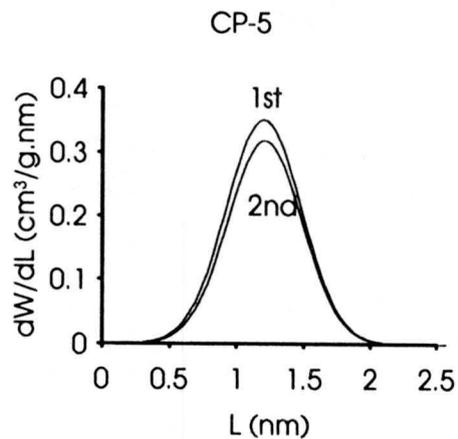
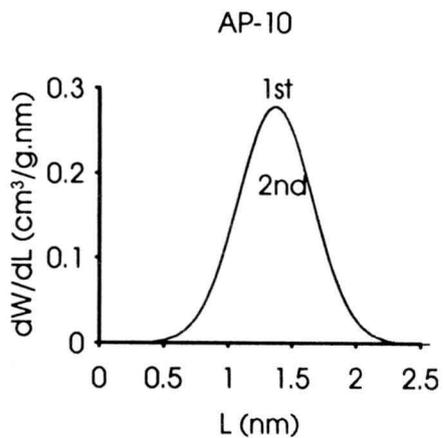
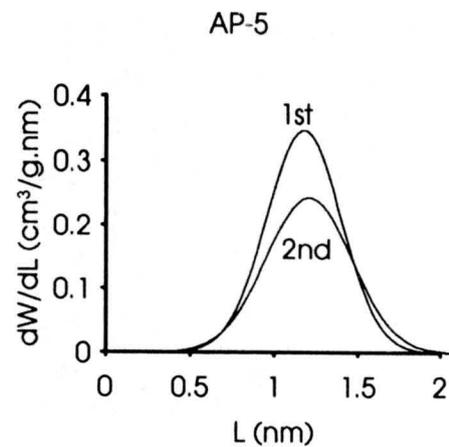
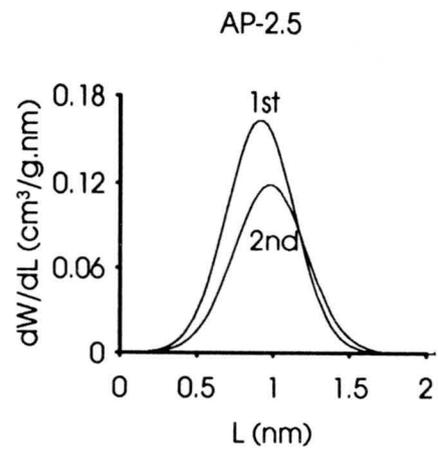


Figura 8.- Distribución del tamaño de microporos obtenida a partir de la 1ª y 2ª isoterma de adsorción de ciclohexano.

Los resultados muestran claramente que excepto en el caso de las muestras más activadas de ambas series, AP-10 y CP-10, parte de las moléculas de adsorativo permanecen dentro de los microporos, haciendo que el valor de W_0 obtenido a partir de la segunda isoterma de adsorción sea menor que el valor de W_0 obtenido a partir de la primera isoterma de adsorción, lo que pone de manifiesto que el método de desgasificación llevado a cabo (el cual es muy frecuente, en general, con carbones activados) no fue suficiente en el caso de las muestras con grados de activación bajo o medio. Finalmente, los valores de S_{mc} obtenidos son, en general, bastante parecidos a los obtenidos a partir de la primera isoterma de adsorción.

4.4. CONCLUSIONES

Este trabajo muestra claramente que los valores de W_0 obtenidos a partir de la ecuación de Dubinin-Astakhov aplicada a las isotermas de adsorción de CO_2 a 273 K en carbones activados con medio a alto grado de activación se ven afectados por la adsorción en la superficie de mesoporos, debido a que en estos casos hay un aumento en dicha superficie al aumentar el grado de activación. El volumen real de microporos, su distribución y dispersión, además del área superficial de los mesoporos de los carbones activados se pudieron obtener a partir de la adsorción de benceno y ciclohexano mediante la aplicación de la ecuación de Dubinin-Stoeckli corregida con la ecuación de Dubinin-Zaverina.

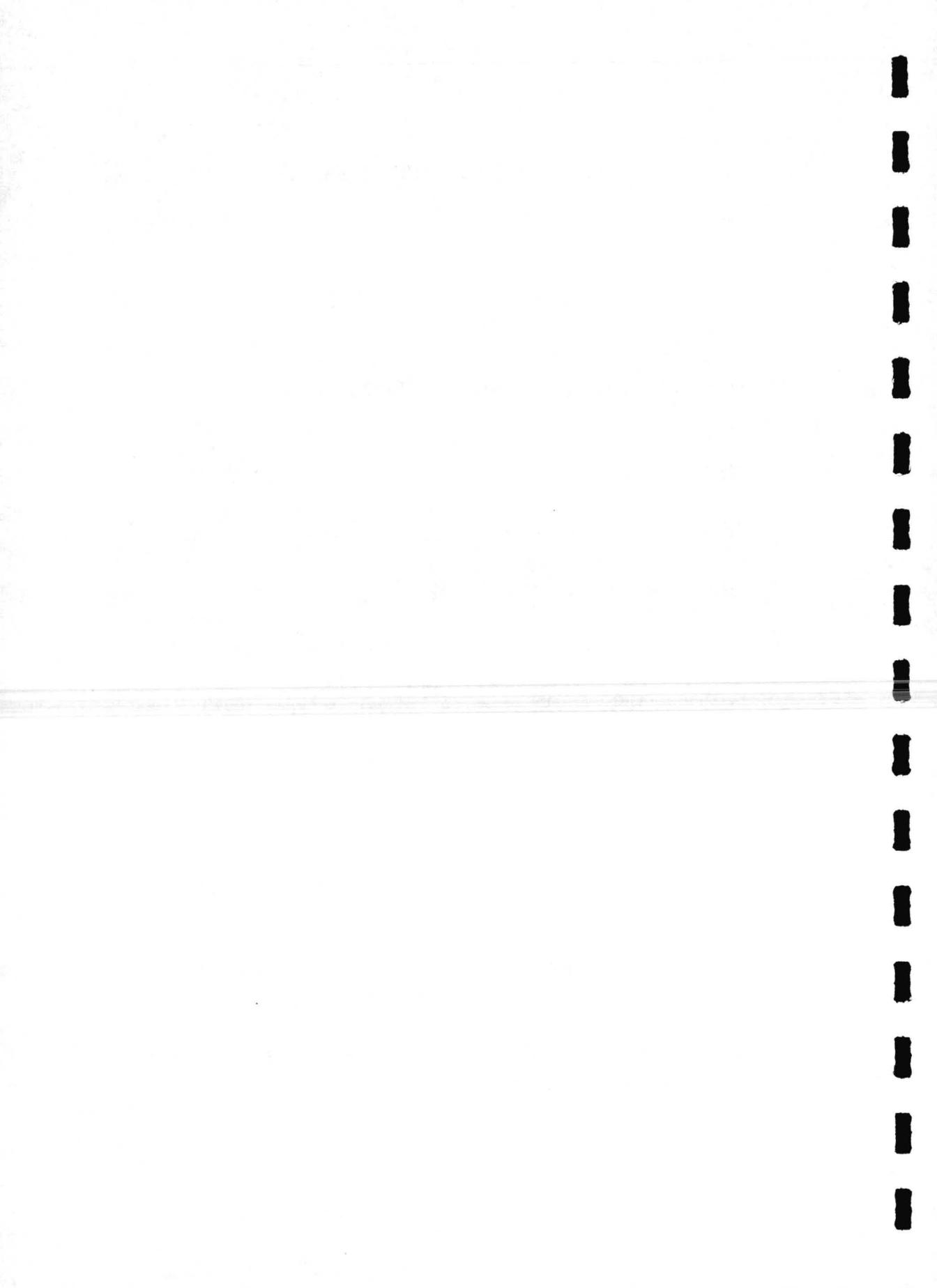
Las isotermas de adsorción-desorción obtenidas en los carbones menos activados presentan histéresis a baja presión y ésta fue más marcada en el caso del ciclohexano debido a sus mayores dimensiones mínimas. Este fenómeno desaparece cuando aumenta el grado de activación.

Finalmente, el método de desgasificación de las muestras: calentando durante 12 horas a 383 K y bajo un vacío dinámico de 10^{-6} Torr, después de que la primera isoterma de adsorción-desorción se completó, no fue suficiente para eliminar todas las moléculas de benceno y ciclohexano de los carbones activados con bajo a medio grado de activación.

4.5. BIBLIOGRAFIA

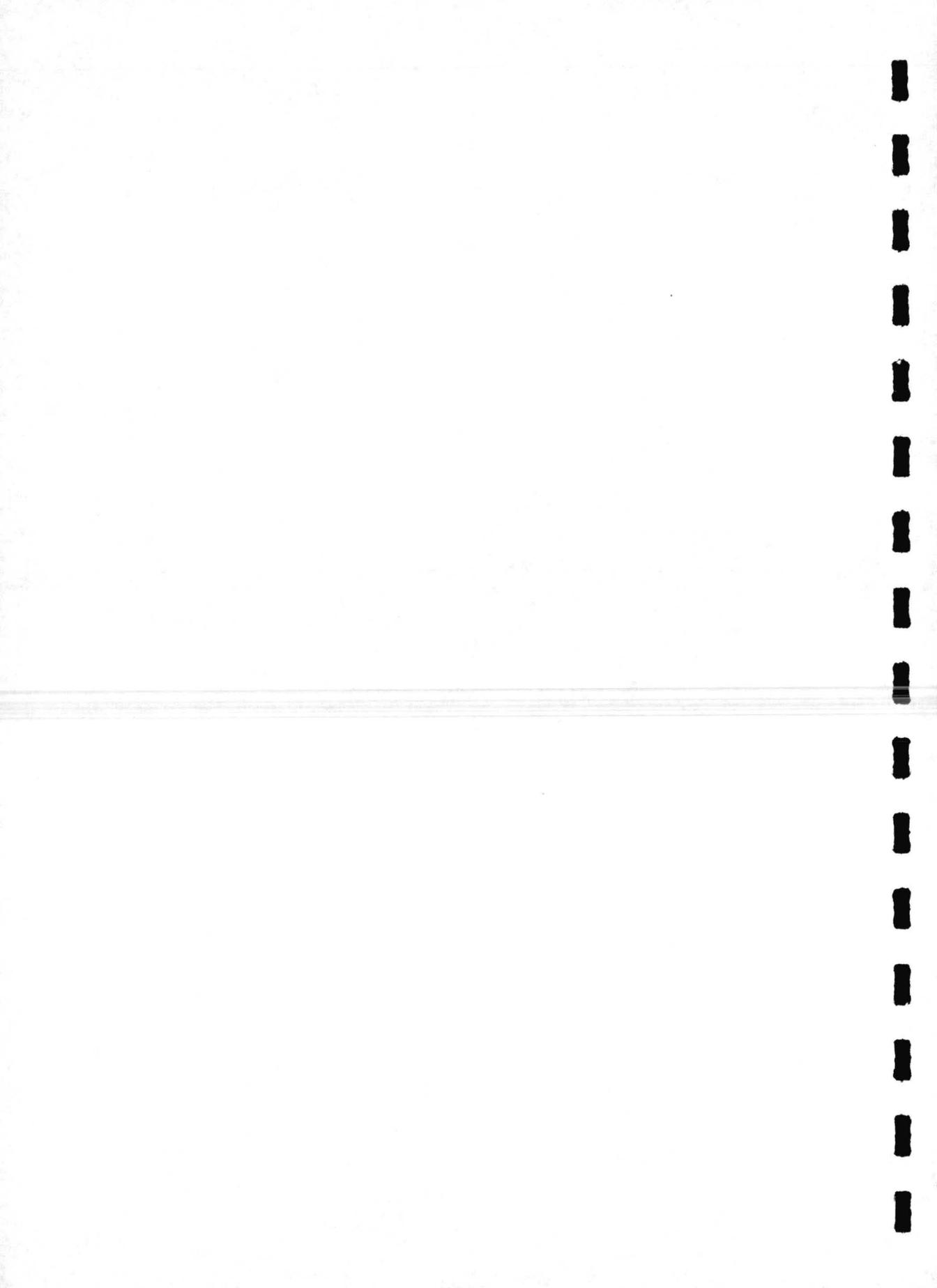
- (1) Dubinin, M.M. In *Progress in Surface and Membrane Science*; Cadenhead, D.A., Ed.; Academic Press: New York, **1975**, 9, 1.
- (2) Gregg, S.J.; Sing, K.S.W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2nd ed.; Academic Press: London, **1982**.
- (3) Bansal, R.C.; Donnet, J.B.; Stoeckli, F. *Active Carbon*; Marcel Dekker, Inc.: New York, **1988**.
- (4) Rodríguez-Reinoso, F.; Linares-Solano, A. In *Chemistry and Physics of Carbon*; Thrower, P.A., Ed.; Marcel Dekker, Inc.: New York, **1989**, 21, 1.
- (5) Carrasco-Marín, F.; López-Ramón, M.V.; Moreno-Castilla, C. *Langmuir* **1993**, 9, 2758.
- (6) Dubinin, M.M.; Astakhov, V.A. *Adv. Chem. Ser.* **1970**, 102, 69.
- (7) Dubinin, M.M.; Stoeckli, F. *J. Colloid Interface Sci.*, **1980**, 75, 34.
- (8) Domingo-García, M.; Fernández-Morales, I.; López-Garzón, F.J.; Moreno-Castilla, C. *Langmuir* **1991**, 7, 339.
- (9) Moreno-Castilla, C.; Carrasco-Marín, F.; Utrera-Hidalgo, E.; Rivera-Utrilla, J. *Langmuir* **1993**, 9, 1378.
- (10) Bailey, A.; Cadenhead, D.A.; Davies, D.; Everett, D.H.; Mile, A. *Trans. Faraday Soc.* **1971**, 67, 231.
- (11) McEnaney, B. *Trans. Faraday Soc.* **1974**, 70, 84.
- (12) Arnell, J. C.; McDermott, H.L. *Proc. Second Int. Cong. Surface Activity*, Butterworths: London, **1957**, Vol. II, 113.

- (13) Martín-Martínez, J.M.; Linares-Solano, A.; Rodríguez-Reinoso, F.; López-González, J.D. *Ads. Sci. Technol.* **1984**, *1*, 195.
- (14) Garrido, J.; Martín-Martínez, J.M.; Molina-Sabio, M.; Rodríguez-Reinoso, F.; Torregrosa, R. *Carbon* **1986**, *24*, 469.
- (15) Dubinin, M.M. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1984**, *275*, 1442.
- (16) Kadlec, O. In *Characterization of Porous Solids*; Gregg, S.G., Sing, K.S.W., Stoeckli, F., Eds.; Soc. Chem. Industry: London **1979**, 13.
- (17) Dubinin, M.M. *Carbon* **1985**, *23*, 373.
- (18) Dubinin, M.M. *Carbon* **1989**, *27*, 457.
- (19) Dubinin, M.M.; Polyakov, N.S.; Kataeva, L.I. *Carbon* **1991**, *29*, 481.
- (20) Stoeckli, F.; Huguenin, D.; Greppi, A. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1993**, *89*, 2055.
- (21) Polyakov, N.S.; Dubinin, M.M.; Kataeva, L.I.; Petuhova, G.A. *Pure & Appl. Chem.* **1993**, *65*, 2189.
- (22) Dubinin, M.M.; Izotova, T.M.; Kadlec, O.; Krainova, O.L. *Izv. AN SSSR, Ser. Khim.* **1975**, 1232.
- (23) Dubinin, M.M.; Degtyarev, M.V.; Nikolaev, K.M.; Poyakov, N.S. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1989**, *7*, 1463.
- (24) Salas-Peregrín, M.A.; Carrasco-Marín, F.; López-Garzón, F.J.; Moreno-Castilla, C. *Energy & Fuels* **1994**, *8*, 239.



CAPITULO 5

**ADSORCION DE COMPUESTOS FENOLICOS
EN DISOLUCION ACUOSA SOBRE
CARBONES ACTIVADOS**



5.1. INTRODUCCION

Los carbones activados son muy usados en el tratamiento de aguas, así como, en la purificación de gases procedentes de industrias químicas (1-3), siendo cada vez más usados en hidrometalurgia para la recuperación de metales. Estas aplicaciones hacen que los carbones activados presenten un gran interés en muchos sectores industriales (1-6).

Entre las numerosas aplicaciones del carbón activado una de las que presenta un mayor interés es su uso como adsorbente para la eliminación de materia orgánica del agua (1, 7-13). En el tratamiento de aguas contaminadas por este tipo de sustancias, el carbón contribuye a mejorar la calidad del efluente final descargado al medio ambiente. El uso de lechos de carbón activado granular puede ser una alternativa viable para resolver este problema debido a las propiedades de recuperación y regeneración del carbón activado en forma granular (14). De hecho, tanto las experiencias a nivel de laboratorio como las instalaciones que actualmente están operando en diferentes países a nivel industrial indican que el uso del carbón activado es quizás, el mejor método para el control de los compuestos orgánicos de las aguas, presentando grandes ventajas frente a otros métodos como: coagulación, filtración, oxidación y cambio iónico.

Los carbones activados presentan un elevado grado de porosidad y área superficial, por consiguiente, son adsorbentes muy eficaces para un gran número de compuestos orgánicos que están implicados en los tratamientos de aguas potables y residuales. Sin embargo, la eficacia del uso del carbón activado en estos procesos depende de los conocimientos básicos que se tengan del mecanismo del proceso de adsorción. La capacidad de adsorción de un carbón activado viene determinada por la naturaleza química de su superficie, área superficial y textura porosa, por una parte así como, por la naturaleza de la fase acuosa y del compuesto orgánico.

Los contaminantes orgánicos de interés encontrados en aguas superficiales se pueden dividir en dos clases: 1) compuestos orgánicos que se encuentran en el

agua de forma natural, procedentes de la descomposición de materia vegetal, como los ácidos húmicos, dándole color, sabor y olor, y que pueden también ser transformados en compuestos halogenados en el curso del tratamiento de las aguas, y 2) compuestos orgánicos potencialmente tóxicos procedentes de usos agrícolas o industriales (15,16). Como ejemplo típico de este segundo grupo se encuentran los fenoles. Basta una cantidad mínima de fenol para destruir la pesca de los ríos donde vayan a verter estas aguas. Todavía es más perjudicial su presencia cuando aguas abajo del punto de vertido existen captaciones para aguas potables, aunque no se trate de tomas directas, pues al efectuar la depuración usual con cloro se produce un sabor desagradable en el agua debido a la formación de clorofenoles. Debido a la gran toxicidad de los fenoles, la legislación vigente estima que el límite máximo permitido en aguas potables es de $1 \mu\text{g.l}^{-1}$ (17).

La adsorción de compuestos fenólicos, fundamentalmente fenol y p-nitrofenol, en disolución acuosa por carbones activados ha sido ampliamente estudiada (18-23), estando los trabajos realizados orientados esencialmente al estudio de la influencia de la porosidad de los carbones activados y la naturaleza de sus complejos superficiales de oxígeno sobre el proceso de adsorción de fenol. Así, se ha encontrado que la oxidación superficial de los carbones activados decrece marcadamente su capacidad de adsorber fenol. Este fenómeno ha sido explicado por Coughlin y col. (20) quienes han sugerido que la interacción entre el fenol y la superficie del carbón involucra fuerzas dispersivas entre los electrones π en el fenol y los electrones π en el carbón y debido a que la formación de complejos superficiales de oxígeno retiran electrones de la banda π del carbón, habrá una disminución en la capacidad de adsorción del mismo. Esta sugerencia de Coughlin y col. ha sido demostrado experimentalmente por Mahajan y col. (21) a partir de las medidas de la capacidad de adsorción de grafitos dopados y sin dopar sustitucionalmente con boro; encontrándose que aquellos dopados con boro presentan una menor capacidad para adsorber fenol, ya que el boro disminuye el número de electrones π del grafito.

Por otra parte, Mattson y col. (18-24) han sugerido que la adsorción de fenol sobre carbones activados se produce mediante un mecanismo que implica la formación de un complejo donante-aceptor que involucra a los complejos

superficiales tipo carbonilo, los cuales actúan como donantes y el anillo aromático del fenol como aceptor, sugiriendo que la oxidación del carbón al aumentar la cantidad de complejos de oxígeno de naturaleza ácida hace disminuir la capacidad de adsorción de fenol. Evidencia acerca de este mecanismo de formación de complejos donante-aceptor, también se ha dado recientemente (25) al estudiar el proceso de desorción térmica programada de clorofenoles adsorbidos en carbones activados, ya que, los grupos carbonílicos actúan como centros de craqueo de los clorofenoles adsorbidos.

También, la adsorción de p-nitrofenol en disolución acuosa sobre carbones activados se ha propuesto como método para la determinación del área superficial específica de los mismos (23), habiéndose señalado que las áreas superficiales obtenidas son similares a las encontradas por aplicación del método BET a la isoterma de adsorción de N_2 a 77 K.

A pesar del extenso trabajo realizado con el fenol y el p-nitrofenol, sin embargo los demás fenoles sustituidos han sido, comparativamente, poco estudiados y en general otro aspecto que no ha sido estudiado es la relación entre la densidad de carga superficial del carbón y su capacidad para adsorber fenoles en disolución acuosa.

Por todo ello, los objetivos del presente trabajo son el estudio del proceso de adsorción de una serie de fenoles sustituidos como: fenol, p-cresol, m-clorofenol, m-aminofenol y p-nitrofenol en disolución acuosa sobre los carbones activados obtenidos a partir de un carbón subbituminoso español. Dedicando una parte importante de este estudio al efecto del pH del medio sobre la capacidad de adsorción de los carbones activados.

5.2. EXPERIMENTAL

Los procesos de adsorción de los diferentes fenoles sobre las muestras de carbón activado, en disolución acuosa y a 298 K, se han llevado a cabo en condiciones estáticas. Para ello, y previo a la obtención de las isothermas de adsorción, se realizaron una serie de experiencias con objeto de determinar el tiempo de equilibrio de cada proceso de adsorción. En estas experiencias se usaron diferentes matraces que contenían 0,1 g de carbón/ 100 cm³ de disolución con diferentes concentraciones de cada uno de los fenoles. Estos matraces se termostataron a 298 K y se mantuvieron en agitación continua durante el tiempo que duraba la experiencia. Periódicamente se determinaba la concentración de compuesto fenólico hasta que ésta se mantenía constante. En todos los casos, el tiempo máximo necesario para alcanzar el equilibrio fue próximo a diez días; sin embargo, todos los puntos de las isothermas se mantuvieron durante once días en las condiciones expuestas anteriormente antes de ser medidos, para tener la seguridad de que los datos de las isothermas corresponden al equilibrio.

Las isothermas de adsorción se obtuvieron mediante experiencias similares a las descritas anteriormente, utilizando la misma relación masa de carbón/volumen de disolución, y concentraciones de compuesto fenólico superiores a 50 mg/L.

Las concentraciones de las diferentes disoluciones se determinaron espectrofotométricamente, mediante un equipo Hitachi (modelo U 2000), a las longitudes de onda de máxima absorbancia, λ , que se indican en la Tabla 5.1, una vez obtenida la ley de Lambert-Beer para los distintos compuestos fenólicos.

Las isothermas de adsorción se obtuvieron sin control del pH de la disolución con objeto de conocer el comportamiento de los carbonos como adsorbentes en disoluciones de los compuestos fenólicos sin electrolitos adicionales. Sin embargo, de acuerdo con las medidas de pH que se llevaron a cabo una vez transcurrido el tiempo de equilibrio de cada punto de la isoterma, el valor del pH estaba comprendido entre 6 y 7.

Como es sabido, la capacidad de adsorción de un carbón depende del pH

de la disolución (18,22) el cual, como ha quedado patente en el Capítulo 2, determina su densidad superficial de carga. Así, con objeto de conocer la influencia del pH de la disolución en estos procesos de adsorción, se seleccionaron los carbones CP-5 y CP-10 y se determinó la capacidad de adsorción de los mismos en el rango de pH comprendido entre 2 y 12. Para ello, 0,1 g de carbón activado se puso en contacto con 100 cm³ de disolución de cada uno de los compuestos fenólicos de concentración 150 mg/L con diferentes pHs. El tiempo de equilibrio de estas experiencias fue 3 días. Durante este tiempo el sistema se mantuvo en constante agitación a la temperatura de 298 K.

Los valores de pH ácidos de las disoluciones fenólicas se obtuvieron adicionando HCl y los básicos mediante NaOH. Para determinar espectrofotométricamente las concentraciones de los compuestos fenólicos fue necesario determinar de nuevo la recta de calibrado de Lambert-Beer para cada uno de los valores de pH y usando en cada caso la λ de máxima absorbancia.

Tabla 5.1. Características físicas de los compuestos fenólicos.

Compuesto fenólico	λ (nm)	pK _a (298 K)	solub.(298 K) g/100g H ₂ O	μ (Debyes)
Fenol	269	9,96	9,3	1,27
p-Cresol	276	10,17	2,3	1,27
m-Clorofenol	273	8,80	2,6	2,16
m-Aminofenol	280	8,16	2,6	1,73
p-Nitrofenol	316	7,13	1,7	3,00

Para determinar el pH del carbón (pH_{suspensión}), se puso en contacto 1 g de carbón con 20 cm³ de agua destilada, previamente desgasificada, manteniéndose dicho contacto durante 48 horas y con agitación continua. Pasado este tiempo se media el pH de la disolución.

5.3. RESULTADOS Y DISCUSION

5.3.1. Isotermas de adsorción de fenoles por los carbones activados

A partir de los datos de las experiencias de adsorción se han determinado las correspondientes isotermas. A título de ejemplo, en las Figuras 5.1-5.5 se representan las isotermas de adsorción de metaclorofenol en las diferentes series de carbones activados; las correspondientes al resto de los fenoles se exponen en las Figuras A.5.1-A.5.9 del Apéndice que se incluye al final de este Capítulo.

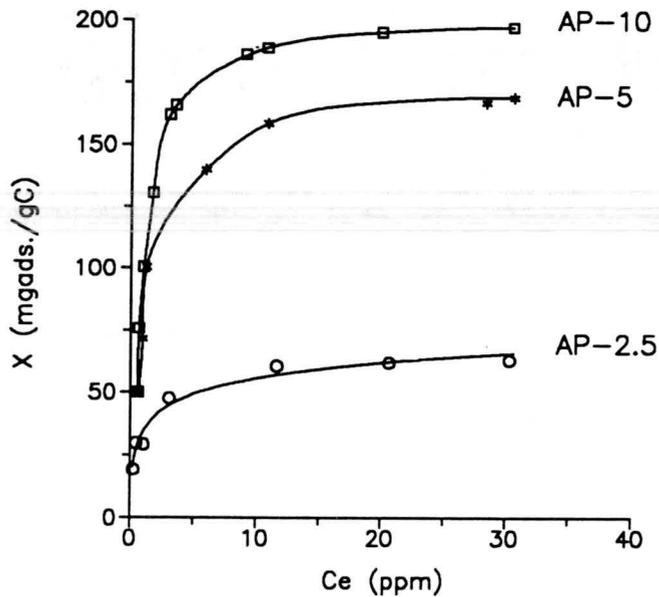


Figura 5.1.- Isotermas de adsorción de m-clorofenol.

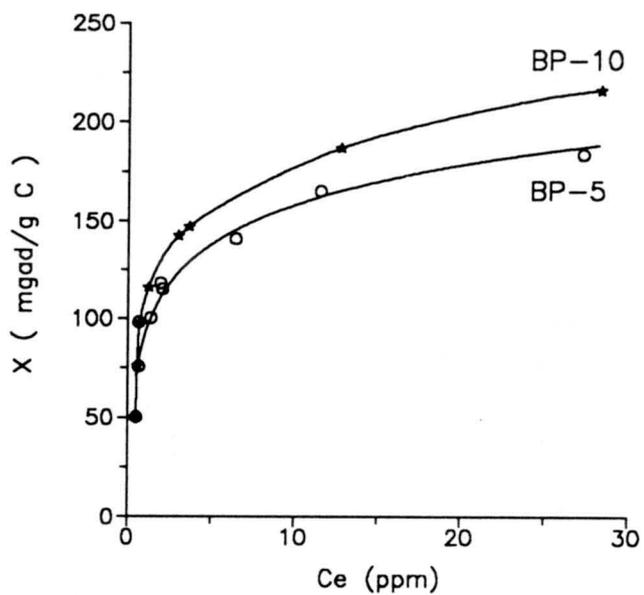


Figura 5.2.- Isotermas de adsorción de m-clorofenol.

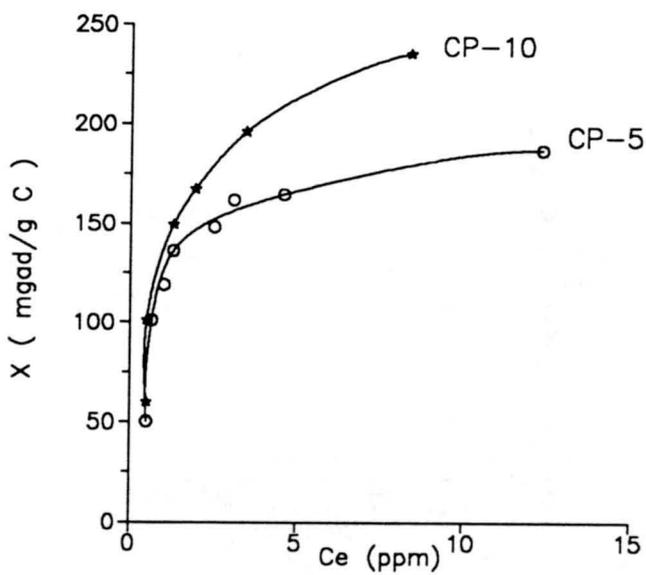


Figura 5.3.- Isotermas de adsorción de m-clorofenol.

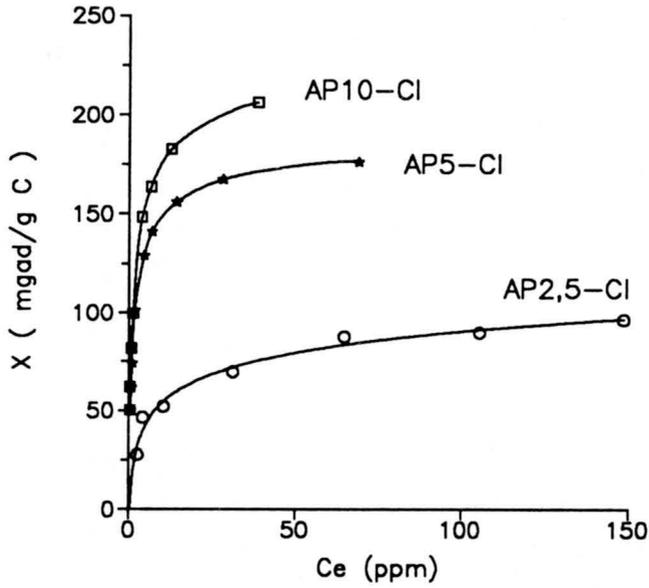


Figura 5.4.- Isothermas de adsorción de m-clorofenol.

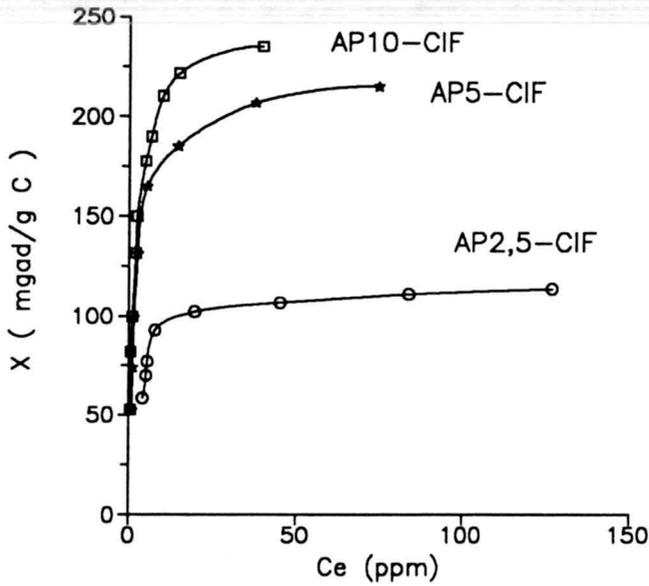


Figura 5.5.- Isothermas de adsorción de m-clorofenol.

Todas las isotermas obtenidas son del tipo L de la clasificación de Giles (26) y se ajustan perfectamente a la ecuación de Langmuir. Mediante esta ecuación se han determinado: la capacidad de adsorción, X_m , del carbón activado para cada uno de los fenoles, el valor de la constante B y la afinidad relativa de los fenoles hacia los diferentes carbones activados, BX_m (27). Los valores de todos estos parámetros se recogen en las Tablas 5.2 (carbones activados de la serie A), 5.3 (carbones activados de la serie C) y 5.4 (adsorción de MCP en todas las series de carbón activado).

Tabla 5.2.- Datos obtenidos de la aplicación de la ecuación de Langmuir a las isotermas de adsorción de compuestos fenólicos sobre carbones activados.

Serie A	Fenoles	X_m (mg/g)	B (l/g)	$BX_m \cdot 10^{-3}$
AP-2,5	Fenol	97,0	110	10,7
	p-Cresol	99,0	50	4,9
	m-Clorofenol	65,7	850	55,8
	m-Aminofenol	66,2	30	2,0
	p-Nitrofenol	127,3	130	16,5
AP-5	Fenol	138,0	450	62,1
	p-Cresol	172,0	190	32,7
	m-Clorofenol	173,8	850	147,7
	m-Aminofenol	183,0	290	53,1
	p-Nitrofenol	212,0	510	108,1
AP-10	Fenol	152,0	680	103,4
	p-Cresol	243,0	260	63,2
	m-Clorofenol	206,4	1020	210,5
	m-Aminofenol	183,0	290	53,1
	p-Nitrofenol	232,0	620	143,8

Tabla 5.3.- Datos obtenidos de la aplicación de la ecuación de Langmuir a las isotermas de adsorción de compuestos fenólicos sobre carbones activados.

Serie C	Fenoles	X_m (mg/g)	B (l/g)	$BX_m \cdot 10^{-3}$
CP-5	Fenol	196,7	390	76,7
	p-Cresol	233,0	280	65,2
	m-Clorofenol	197,4	1350	266,5
	m-Aminofenol	174,0	120	20,9
	p-Nitrofenol	256,0	890	227,8
CP-10	Fenol	218,0	700	152,6
	p-Cresol	289,0	480	138,7
	m-Clorofenol	234,4	1410	330,5
	m-Aminofenol	218,4	410	89,5
	p-Nitrofenol	286,4	960	274,9

En todas las series de carbones activados estudiados la capacidad de adsorción, X_m , para los diferentes fenoles aumenta al aumentar el tiempo de activación de los carbones. Así, por ejemplo, en el caso de la serie A la capacidad de los carbones para adsorber fenol pasa de $97,0 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ en el carbón AP-2,5 a $152,0 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ para el carbón AP-10. Por otro lado, para un mismo tiempo de activación, los carbones de la serie C presentan una mayor capacidad para adsorber fenoles que los de la serie A. En el caso del fenol y del p-nitrofenol, el carbón CP-5 muestra, incluso, una mayor capacidad de adsorción que el carbón AP-10.

Todos estos resultados se pueden explicar teniendo en cuenta las diferencias en la textura porosa de los carbones. Así, para los mismos tiempos de activación los carbones de la serie C presentan una mayor área superficial aparente que los de la serie A, este hecho, unido a que la porosidad de los carbones de la serie C es más abierta, hace que estos carbones tengan una textura porosa más adecuada para adsorber moléculas de gran tamaño, como son los fenoles, a partir

de sus disoluciones acuosas. Teniendo en cuenta que los carbones de ambas series presentan para los mismos tiempos de activación, valores del pH del punto isoeléctrico y del pK_a muy parecidos (Tabla 2.7), se debe pensar que las diferencias encontradas entre las capacidades de adsorción de estos carbones son debidas, fundamentalmente, a sus diferencias en la textura porosa.

Tabla 5.4.- Aplicación de la ecuación de Langmuir a las isothermas de adsorción de m-Clorofenol sobre los carbones activados.

Muestra	X_m (mg/g)	B (l/g)	$BX_m \cdot 10^{-3}$
AP-2,5	65,7	850	55,8
AP-5	173,8	850	147,7
AP-10	206,4	1020	210,5
BP-5	180,7	940	169,9
BP-10	200,3	960	192,3
CP-5	197,4	1350	266,5
CP-10	234,4	1410	330,5
AP2,5-Cl	99,5	120	11,9
AP5-Cl	174,8	690	120,6
AP10-Cl	197,9	840	166,2
AP2,5-CIF	115,5	310	35,8
AP5-CIF	197,7	770	152,2
AP10-CIF	229,1	700	160,4

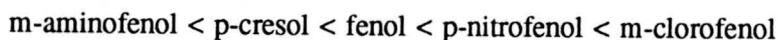
Para un mismo fenol, los valores de la constante B de la ecuación de Langmuir varía de un carbón a otro. Así, los valores más elevados los presentan los procesos de adsorción llevados a cabo sobre el carbón CP-10, siendo, en todos los casos, superiores a los correspondientes al carbón AP-10. Sin embargo, si se comparan los valores obtenidos en el carbón CP-5 con los correspondientes al carbón AP-5 se observa que mientras que p-cresol, m-clorofenol y p-nitrofenol presentan valores superiores en CP-5, el resto de los fenoles presentan valores inferiores. En general, el valor de B y de BX_m de los diferentes procesos de adsorción aumentan al aumentar el tiempo de activación del carbón. Este aumento de la afinidad relativa BX_m de los fenoles hacia la superficie del carbón activado con el tiempo de activación es debida al hecho de que en ese sentido incrementa la basicidad superficial del carbón activado, como se puso de manifiesto en el Capítulo 2, siendo esta basicidad superficial posiblemente debida a la fijación de grupos pirona durante el proceso de activación. Como es bien conocido (18,24), la adsorción de compuestos fenólicos por los carbones activados implica la formación de complejos donores-aceptores en los que los grupos superficiales de oxígeno de naturaleza básica actúan como donantes y el anillo aromático del adsorbato como aceptor. Por lo que, al aumentar la basicidad superficial del carbón se favorece la formación de estos complejos.

Cuando se compara la capacidad de los diferentes carbones para adsorber metaclorofenol (Tabla 5.4), además de lo comentado anteriormente, se observa que el hecho de desmineralizar, tanto con HCl como con HCl y HF, antes o después del proceso de activación no afecta a dicha capacidad de adsorción (X_m); por el contrario, los valores de la constante B así como de BX_m son mayores en los carbones que fueron desmineralizados antes de someterlos al proceso de activación. Esta mayor interacción podría explicarse teniendo en cuenta que estos carbones presentan un mayor contenido en cenizas (Tabla 2.2) y a la posible presencia de halógenos adsorbidos en las muestras desmineralizadas después de activadas, procedentes de los tratamientos ácidos a los que fueron sometidas; ya que, como se ha indicado en la bibliografía (28,29), estos tratamientos con HCl y HF dejan adsorbidas pequeñas cantidades de haluros que después pueden afectar al comportamiento de estos carbones activados. En este caso la presencia de Cl o F adsorbido haría disminuir la densidad electrónica del carbón e inhibiría la

formación de complejos donores-aceptores con los fenoles, haciendo disminuir así el valor de BX_m .

Cuando se compara la capacidad de adsorción de los diferentes fenoles en los carbones estudiados se observa que, en general, los mayores valores los presentan el p-nitrofenol y el p-cresol, mientras que los demás fenoles se adsorben en una menor extensión. Es de destacar las grandes diferencias existentes entre las capacidades de adsorción de un determinado carbón para con los diferentes fenoles, llegando a alcanzar diferencias que oscilan entre 24% (carbón CP-10) y 48% (carbón AP-2,5). La capacidad de adsorción de los carbones para con los diferentes fenoles estará fundamentalmente relacionada con la solubilidad de estos en agua. Así, el p-nitrofenol y p-cresol, fenoles que presentan una baja solubilidad en agua (Tabla 5.1), son los que se adsorben en una mayor extensión. Por otro lado, los sustituyentes hidrofóbicos también favorecerán la adsorción del correspondiente fenol (30-32), de hecho, de los fenoles estudiados, los que contienen un grupo hidrofóbico (p-nitrofenol, p-cresol y m-clorofenol) son los que presentan una mayor adsorción; por el contrario, el m-aminofenol y fenol, ambos con grupos hidrofílicos, son los que, en general, se adsorben en una menor extensión.

La afinidad relativa (BX_m) de los diferentes fenoles hacia los carbones activados estudiados aumenta de acuerdo con el siguiente orden:



Este orden, encontrado sistemáticamente en todos los carbones, parece estar relacionado con el poder activante de los sustituyentes del fenol. Así, en este mismo orden disminuye dicho poder activante de los correspondientes grupos, pasando de activante poderoso del anillo bencénico, como es el grupo $-NH_2$, a desactivante del anillo bencénico, como son los grupos $-NO_2$ y $-Cl$ (33). La desactivación del anillo bencénico favorecerá la formación de los complejos donores-aceptores entre estos anillos y los grupos de naturaleza básica de la superficie del carbón activado, lo que lleva consigo un aumento de la afinidad relativa, BX_m .

5.3.2. Efecto del pH del medio sobre la adsorción de fenoles por los carbones activados

Como se comentó en la sección experimental, se ha estudiado también la influencia del pH de las disoluciones de los fenoles en la capacidad de adsorción de los carbones activados.

La adsorción en disolución acuosa de electrolitos débiles, como los fenoles, sobre la superficie de un sólido poroso como el carbón va a depender, entre otros, de dos factores importantes, uno es el grado de disociación del electrolito y el otro, la carga superficial dominante sobre el carbón activado. Ambos factores, evidentemente, dependen del pH del medio acuoso, y mientras que el primero, puede ser predicho cualitativamente para muchos sistemas, sin embargo, el segundo es más difícil de determinar con exactitud.

Así, existen básicamente dos métodos para determinar la carga superficial de los carbones activados en disolución acuosa: valoraciones o medidas del pH de sus suspensiones acuosas (34) y medidas de la movilidad electroforética. De acuerdo con Corapcioglu y Huang (35), las medidas de movilidad electroforética dan una información falsa sobre las características superficiales totales de los carbones activados, especialmente de aquellos en forma granular, ya que estas medidas representan las características superficiales más externas pues detectan el potencial en el plano de deslizamiento, el cual es adyacente a la superficie externa. Por el contrario, las medidas del pH de las suspensiones acuosas de los carbones activados, $\text{pH}_{\text{suspensión}}$ (34,35) es un proceso que implica la transferencia de iones H^+ y OH^- entre la superficie total del carbón activado, externa e interna, y el medio acuoso. Por tanto, este último método daría una medida de la carga superficial total (externa e interna) del carbón activado. De todas formas, cualquiera de estos dos métodos son usados ampliamente y da un conocimiento, al menos cualitativo, de la naturaleza química superficial de los carbones activados.

Las curvas de variación del potencial ζ de los carbones activados CP-5 y CP-10 en función del pH de la disolución se encuentran en la Figura 5.6 y los valores del pH_{PTE} (pH del punto isoeléctrico), así como, del $\text{pH}_{\text{suspensión}}$ se recogen

en la Tabla 5.5.

Tabla 5.5.- Valores del pH del punto isoeléctrico y de la suspensión acuosa de los carbones activados CP-5 y CP-10.

Carbón activado	pH _{PIE}	pH _{suspensión}
CP-5	3,4	10,1
CP-10	5,0	10,4

Los datos de la Tabla 5.5 muestran que en ambos casos el $pH_{PIE} < pH_{suspensión}$, lo que indica que para estos carbones activados su superficie interna es de naturaleza mucho más básica que su superficie externa. La diferencia entre el pH_{PIE} y el $pH_{suspensión}$ es menor en el caso del carbón activado CP-10, lo cual es debido a que éste presenta un área superficial específica mayor y una meso y macroporosidad más desarrollada que el carbón CP-5.

Los resultados encontrados son bastante importantes para determinar el comportamiento de estos carbones activados en disolución acuosa. Así, y debido a la naturaleza anfótera de los carbones activados se presentarán los siguientes casos: i) cuando el pH del medio sea menor que el pH_{PIE} tendremos que tanto la superficie externa como interna de las partículas de carbón activado estarán cargadas positivamente y, por tanto, tenderán a adsorber específicamente las especies cargadas negativamente que se encuentran en el medio; ii) cuando el pH del medio está comprendido entre pH_{PIE} y el $pH_{suspensión}$ se estará en una situación en que la carga superficial externa de las partículas será negativa y la carga superficial interna positiva, estableciéndose, por tanto, un gradiente de carga entre ambas superficies que progresivamente irá disminuyendo al aumentar el pH del medio en esta región, debido al incremento paulatino de la carga negativa de la superficie del carbón con el pH. Este intervalo de pH (entre el pH_{PIE} y el $pH_{suspensión}$) es de gran importancia cuando en el medio se encuentran especies cargadas negativamente, ya que aunque la superficie interna del carbón (fundamentalmente aquella contenida en microporos y parte de los mesoporos) pueda adsorberlos específicamente debido a que presenta densidad de carga positiva, sin embargo al

estar la superficie externa cargada negativamente actuaría, en cierta medida, como barrera que impediría el acceso de las especies cargadas negativamente a la superficie interna de las partículas del carbón activado. Pero también hay que tener en cuenta que en el caso de los fenoles en disolución acuosa su grado de disociación, y, por tanto, la concentración de iones fenolato depende del pH del medio, disociándose los fenoles cuando su pK_a es próximo al pH del mismo; y iii) cuando el pH del medio es mayor que el $pH_{suspensión}$ las partículas estarán tanto interna como externamente cargadas negativamente y, por tanto, adsorberán específicamente las especies cargadas positivamente que se encuentren en el medio.

La influencia del pH del medio sobre la capacidad de adsorción de los carbones activados se ha estudiado con las muestras CP-5 y CP-10; los resultados obtenidos se encuentran recogidos en las Figuras 5.7 a 5.11.

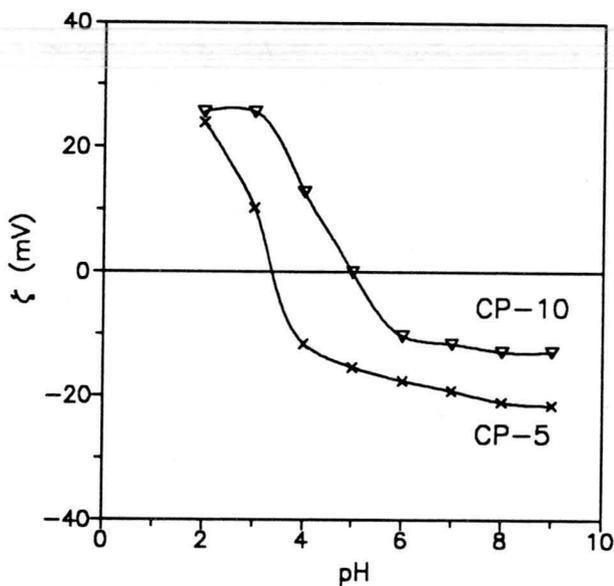


Figura 5.6.- Comportamiento electrocinético de los carbones activados CP-5 (x) y CP-10 (∇).

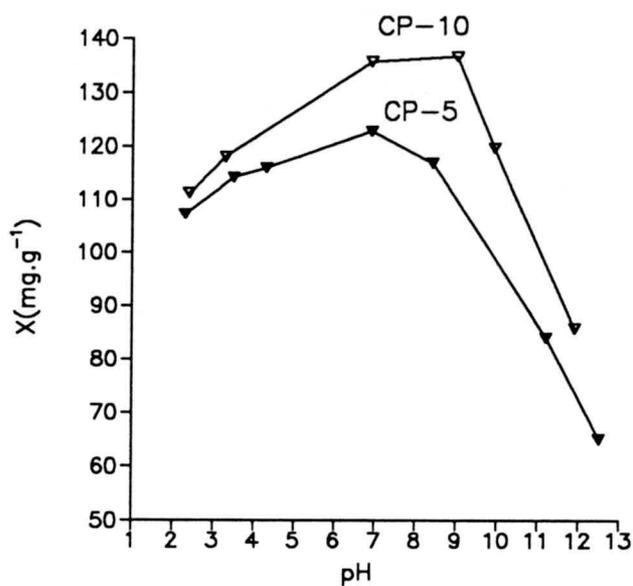


Figura 5.7.- Adsorción de fenol sobre los carbones activados en función del pH del medio.

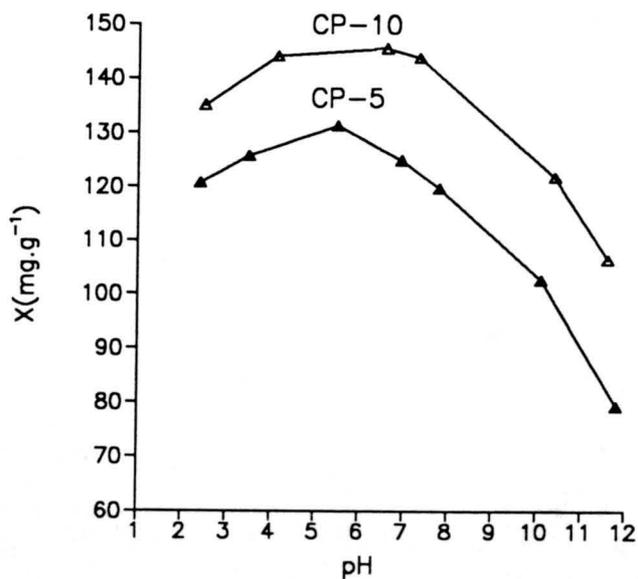


Figura 5.8.- Adsorción de p-cresol sobre los carbones activados en función del pH del medio.

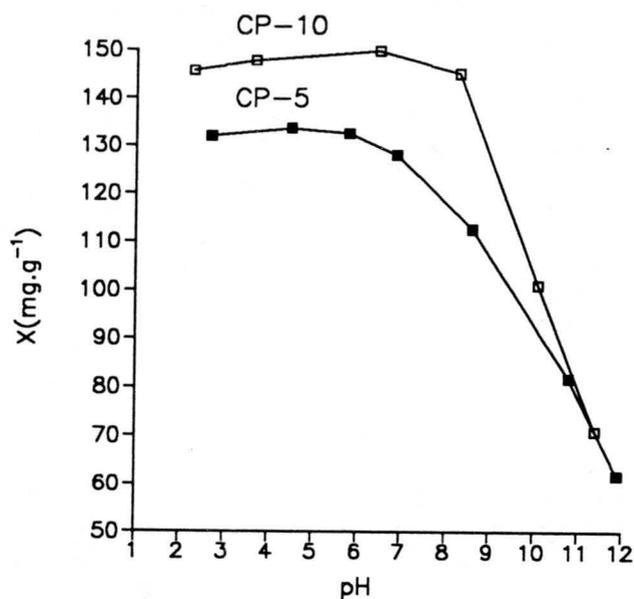


Figura 5.9.- Adsorción de m-clorofenol sobre los carbones activados en función del pH del medio.

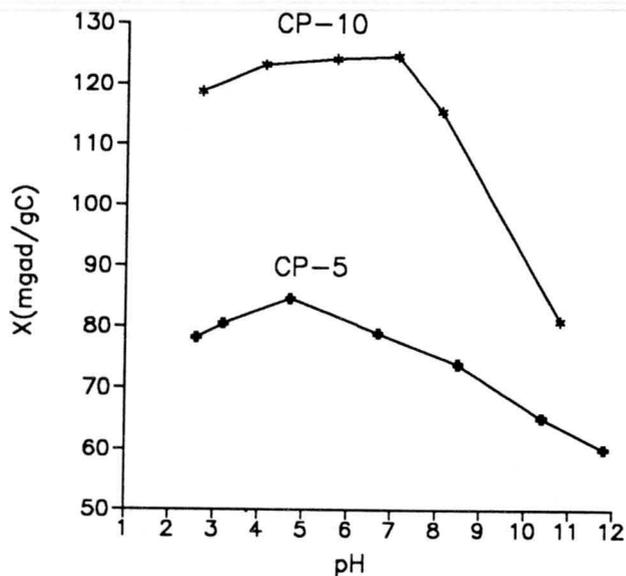


Figura 5.10.- Adsorción de m-aminofenol sobre los carbones activados en función del pH del medio.

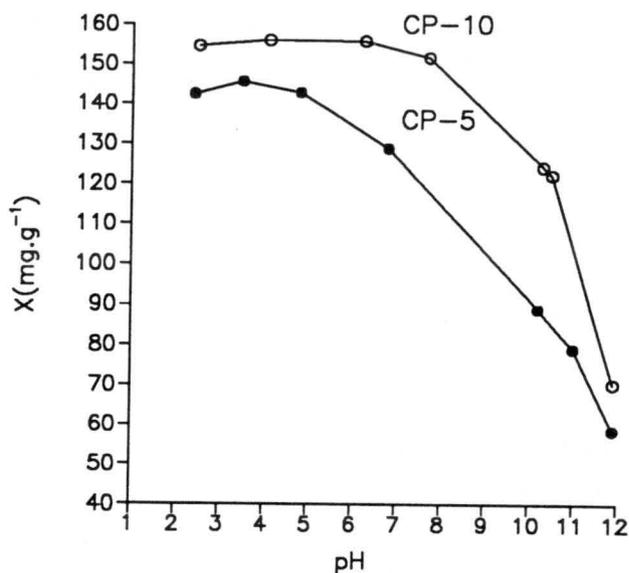


Figura 5.11.- Adsorción de p-nitrofenol sobre los carbones activados en función del pH del medio.

Para valores de pH ácidos, en general, la cantidad adsorbida permanece prácticamente constante, o aumenta ligeramente al aumentar el pH (fenol, p-cresol y m-aminofenol). A partir de un determinado valor de pH, en todos los casos, tiene lugar un descenso de la cantidad adsorbida a medida que aumenta el pH de la disolución.

Estos resultados se pueden explicar teniendo en cuenta que para valores de pH ácidos los fenoles presentes en la disolución estarán sin disociar, es decir, en forma molecular, siendo ésta en la forma en la que los fenoles se adsorben preferentemente en los carbones debido a que los enlaces adsorbato-disolvente son menores, siendo la forma disociada más soluble en agua.

De acuerdo con lo expuesto anteriormente, estos carbones microporosos se irán cargando negativamente desde el exterior al interior de los poros al aumentar el pH de la disolución de 3,4 a 10,1 (carbón CP-5) y de 5,0 a 10,4 (carbón CP-10). Esta variación en la densidad de carga de los carbones influirá en la capacidad de

adsorción de los mismos, fundamentalmente cuando los fenoles se encuentran disociados, en este caso, los correspondientes aniones fenolatos serán repelidos por la carga negativa superficial del carbón disminuyendo la cantidad adsorbida.

Como se ha comentado anteriormente, los fenoles se comienzan a disociar cuando el pH de la disolución es próximo al pK_a del correspondiente fenol. Como se indica en la Tabla 5.1, los valores de pK_a de los fenoles estudiados varían entre 7,16 (p-nitrofenol) y 10,17 (p-cresol). Así, a partir de estos valores de pH los fenoles se disociarán obteniéndose sus correspondientes iones fenolato. Pero la cantidad de fenol adsorbida no sólo viene influenciada por la carga de la especie a adsorber, sino también por la densidad de carga del carbón. Por ello, en el carbón CP-5 que tiene un pH_{PIE} menor que el CP-10 (3,4 y 5,0 respectivamente), el comienzo del descenso de la cantidad de fenoles adsorbida comienza aproximadamente a dos unidades de pH más bajas que en el caso del carbón CP-10 (Tabla 5.6), como consecuencia de que el mencionado gradiente de carga negativa a positiva desde el exterior al interior de la porosidad del carbón también comienza en el carbón CP-5, aproximadamente, a dos unidades de pH más bajas que en el carbón CP-10, como puede comprobarse en la Tabla 5.6.

Tabla 5.6.- pH de la disolución para el que se inicia el descenso en la cantidad de fenol adsorbida.

Compuesto fenólico	CP-5	CP-10
Fenol	7,0	9,0
p-Cresol	5,4	7,4
m-Clorofenol	6,8	8,3
m-Aminofenol	4,7	7,1
p-Nitrofenol	4,8	7,6

El $pH_{suspensión}$ es similar para ambos carbones con valores próximos a 10

(Tabla 5.5), lo que indica que la superficie total (externa e interna) de ambos carbones estará cargada negativamente a partir de un pH de la disolución ligeramente superior a 10. Por ello, en todos los fenoles estudiados, a $\text{pH} \approx 10$ las cantidades adsorbidas son muy bajas, ya que los iones fenolato son repelidos por la superficie del carbón cargada negativamente. Para pHs superiores la cantidad adsorbida continua disminuyendo como consecuencia de que aumenta la carga negativa de la superficie del carbón y las repulsiones electrostáticas carbón-fenolato aumentan.

5.4. CONCLUSIONES

En todas las series de carbones activados estudiados la capacidad de adsorción para los diferentes fenoles aumenta al aumentar el tiempo de activación de los carbones. Para un mismo tiempo de activación, los carbones de la serie C, obtenidos a partir del carbón desmineralizado con HCl y HF, presentan una mayor capacidad para adsorber fenoles que los de la serie A, obtenidos a partir del carbón original. Estos resultados se pueden explicar teniendo en cuenta las diferencias en la textura porosa de los carbones. Así, para los mismos tiempos de activación los carbones de la serie C presentan una mayor superficie aparente y una porosidad más abierta que los carbones de la serie A, lo que hace que tengan una mayor capacidad para adsorber moléculas de gran tamaño como son los fenoles.

Cuando se compara la capacidad de adsorción de los diferentes fenoles en los carbones se observa que los mayores valores los presentan el p-nitrofenol y p-cresol. Estos valores están relacionados con la solubilidad en agua de los fenoles y con la naturaleza hidrofílica o hidrofóbica del sustituyente del correspondiente fenol. Así, la capacidad de adsorción disminuye al aumentar la solubilidad en agua del fenol y el carácter hidrofílico del sustituyente.

La afinidad relativa, BX_m , de los diferentes fenoles hacia los carbones estudiados aumenta al aumentar el tiempo de activación del carbón, lo cual es debido al hecho de que en ese sentido se incrementa la basicidad superficial del carbón activado, ya que, al aumentar la basicidad superficial del carbón se favorece

la formación de complejos donores-aceptores. También la afinidad relativa aumenta según el siguiente orden:



Pués, en este mismo orden disminuye el poder activante de los grupos sustituyentes del fenol, pasando de activante poderoso del anillo bencénico ($-\text{NH}_2$) a desactivante del anillo bencénico ($-\text{NO}_2$ y $-\text{Cl}$). Esta desactivación del anillo bencénico favorecerá la formación de los complejos donores-aceptores.

Al estudiar el proceso de adsorción en función del pH de la disolución se observa que para valores de pH ácidos la cantidad adsorbida permanece prácticamente constante, o aumenta ligeramente al aumentar el pH. A partir de un determinado valor de pH, en todos los casos, tiene lugar un descenso de la cantidad adsorbida, disminuyendo bruscamente a medida que aumenta el pH. El valor de pH a partir del cual comienza a descender la cantidad adsorbida es función de los valores de pH del punto cero de carga externa (pH_{PIE}) e interna ($\text{pH}_{\text{suspensión}}$) del carbón, de modo que en todos los casos es un valor intermedio entre dichos valores. En el caso del carbón CP-5 este valor de pH es aproximadamente 2 unidades menor que el correspondiente al carbón CP-10 para todos los fenoles, ello es debido a que el pH_{PIE} del primero es alrededor de 2 unidades menor que el del segundo, lo que hace que para los mismos valores de pH de la disolución, comprendidos entre los valores de pH_{PIE} y $\text{pH}_{\text{suspensión}}$, la fracción de superficie cargada negativamente en el carbón CP-5 sea mayor.

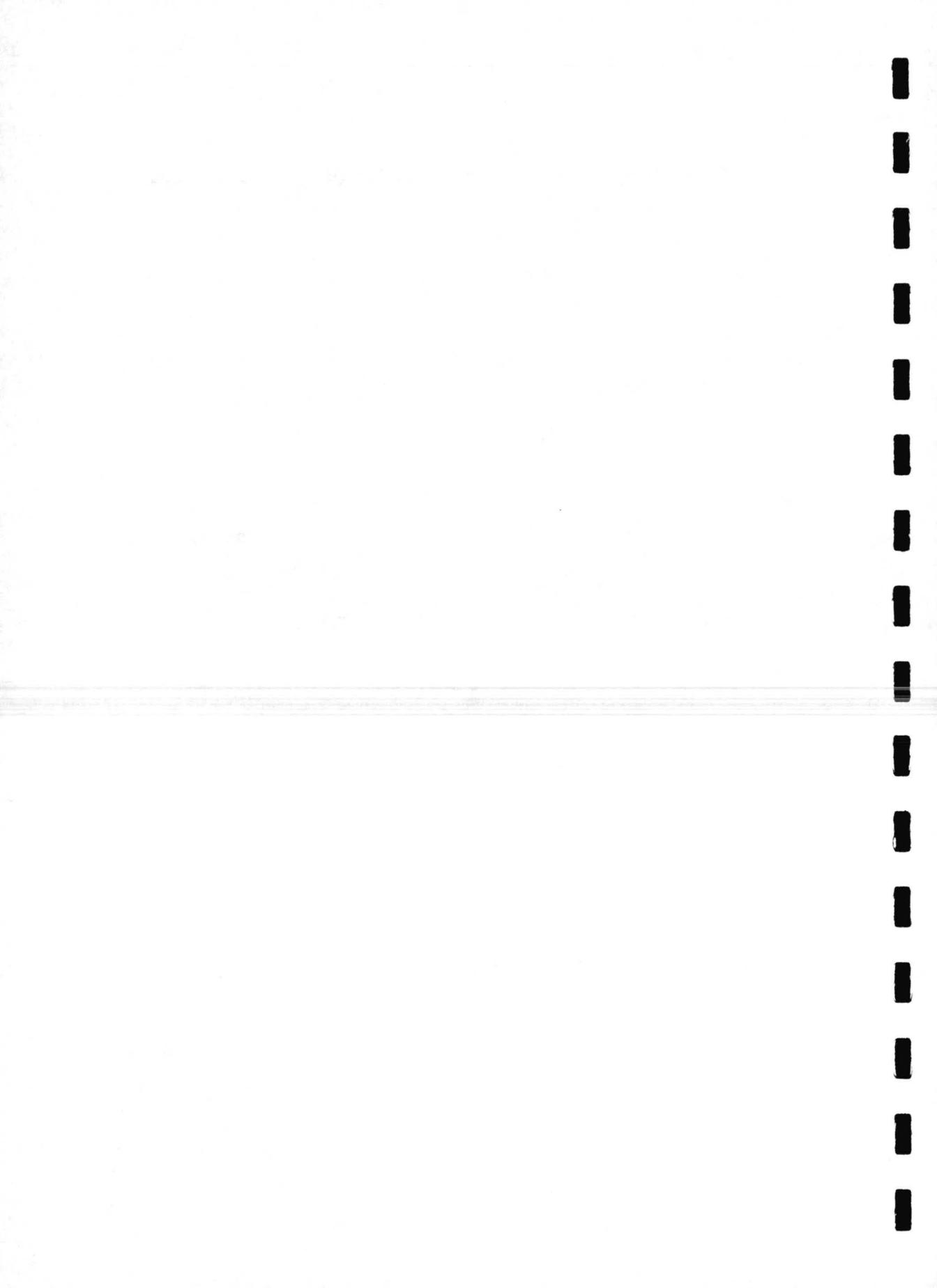
5.5. BIBLIOGRAFIA

- (1) Lyman, W.J. *Applicability of carbon adsorption to the treatment of hazardous industrial wastes*. En *Carbon Adsorption Handbook* (Cheremisinoff, P.N. and Ellerbusch, F., Eds.). Ann Arbor Science Publishers, Inc. 1978
- (2) Perrich, J.R., *Activated Carbon Adsorption from waste water treatment*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1981
- (3) Charma, A.; Meisen, A. *Carbon* 1989, 27, 573
- (4) Zanitsch, R.H.; Stenzel, M.H. *Economics of granular activated carbon water and waste water treatment system*. En *Carbon Adsorption Handbook* (Cheremisinoff, P.N. and Ellerbusch, F., Eds.). Ann Arbor Science Publishers, Inc. 1978
- (5) Ford, D.L. *Prog. Water Technology* 1978, 10, 1
- (6) Sircar, S.; Myers, A.L. *Sep. Sci. and Tech.* 1986, 21, 535
- (7) Seidel, A.; Tzscheutschler, E.; Radeke, K.H.; Gelbin, D. *Chem. Engin. Sci.* 1985, 40, 215
- (8) Urano, K.; Koichi, Y.; Nakazawa, Y. *J. Colloid Interface Sci.* 1981, 81, 477
- (9) Abe, I.; Hayashi, K.; Hirashima, T.; Kitagawa, M. *J. Colloid Interface Sci.* 1983, 94, 201
- (10) Oda, H.; Kishida, M.; Yokokawa, C. *Carbon* 1981, 19, 243
- (11) Abe, I.; Hayashi, K.; Kitagawa, M.; Hashima, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1983, 56, 1002

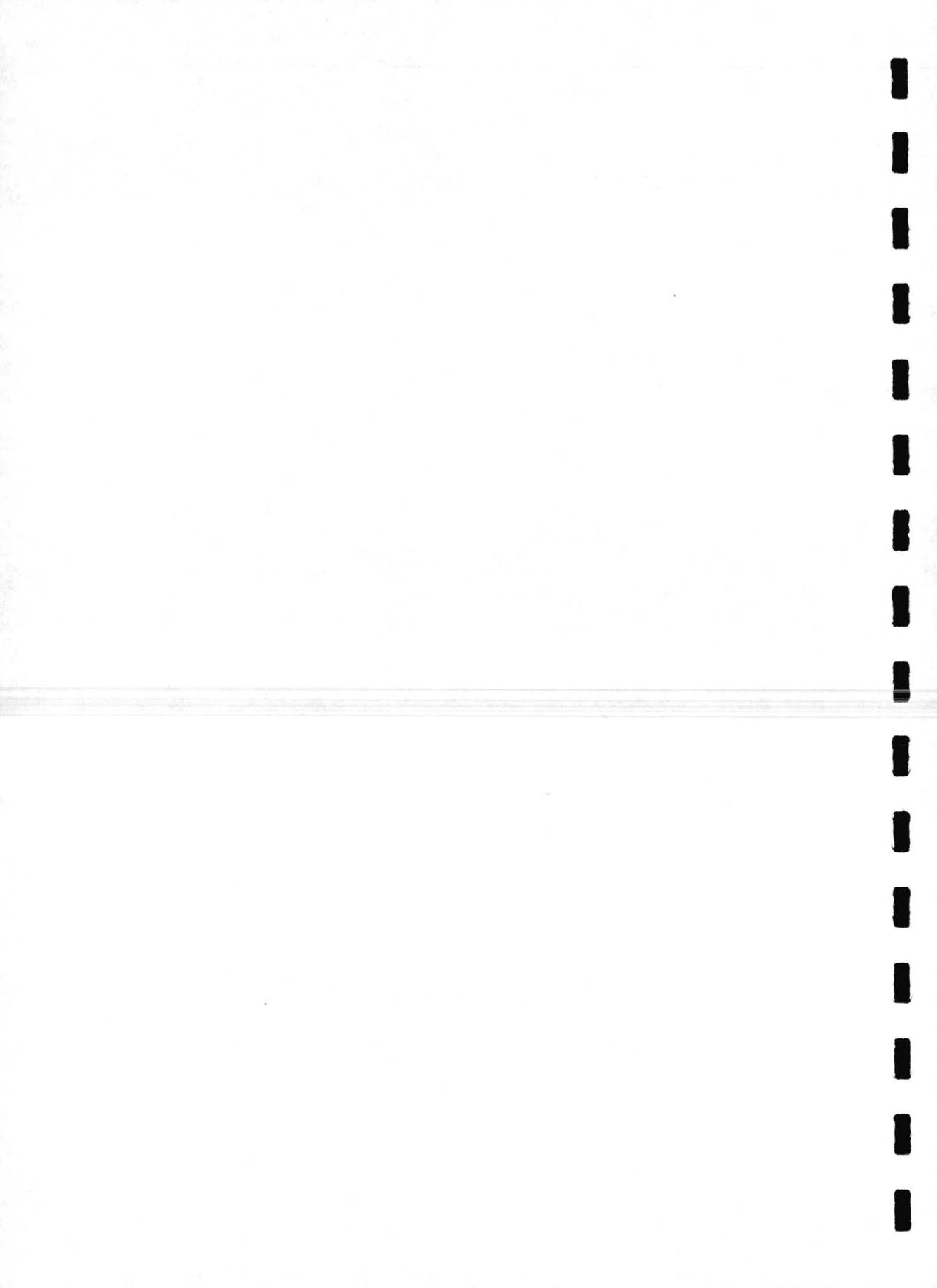
- (12) Greenbank, M.; Mane, M. *J. Phys. Chem.* **1982**, *56*, 4216
- (13) Gu, T.; Mane, M. *J. Colloid Interface Sci.* **1983**, *91*, 591
- (14) Zwiebel, I.; Myers, F. R.; Neusch, D.A. *Carbon* **1987**, *25*, 85
- (15) Suffet, I.H. *J. Environ. Pathol. Toxicol. Oncol.* **1987**, *7*, 10
- (16) Kunin, R. *Extended Abstracts 176th Natl. Meet. American Chemical Soc.* **1978**, *18*, 207
- (17) BOE. 29 Junio **1982**, pag. 17782
- (18) Mattson, J. S., Mark, H.B. *Activated Carbon Surface Chemistry and Adsorption from Solution* , Marcel Dekker, New York **1971**
- (19) *Carbon Adsorption Handbook* (Edited by P.N. Chermisinoff and F. Ellerbusch) Ann Arbor Science Publishers, Michigan **1978**
- (20) Coughlin, R.W.; Ezra, F.S. *Environ. Sci. Technol.* **1968**, *2*, 291
- (21) Mahajan, O.P; Moreno-Castilla, C.; Walker, P.L. , Jr., *Sep. Sci. Technol.* **1980**, *15*, 1733
- (22) Bansal, R. C.; Donnet, J.; Stoeckli, F. *Active Carbon*, Marcel Dekker, New York **1988**
- (23) Linares-Solano, A.; Rodríguez-Reinoso, F.; Molina-Sabio, M.; López-González, J. d. D. *Ads. Sci. Technol.* **1984**, *1*, 223
- (24) Mattson, J.S.; Mark, H.B., Jr.; Malbin, M.D.; Weber, W.J., Jr.; Critenden, J.C. *J. Coll. Interface Sci.* **1969**, *31*, 116
- (25) Ferro-García, M.A.; Utrera-Hidalgo, E.; Rivera-Utrilla, J.; Moreno-Castilla,

- C. *Carbon* **1993**, 31, 857
- (26) Giles, C.H.; MacEwan, T.H.; Nakhawa, S.N.; Smith, D. *J. Chem. Soc.* **1960**, 3973
- (27) Bautista-Toledo, I.; Rivera-Utrilla, J.; Ferro-García, M.A.; Moreno-Castilla, C. *Carbon* **1994**, 32, 93
- (28) McKee, D.W.; Spiro, C.L. *Carbon* **1985**, 23, 437
- (29) Linares-Solano, A.; Salinas-Martínez de Lecea, C.; Rodríguez-Reinoso, F.; Almela-Alarcón, M. *Fundamentals of catalytic coal and carbon gasification* **1986**, pag. 61
- (30) Ulrich, H.; Stone, A.T. *Environ. Sci. Technol.* **1989**, 23, 421
- (31) Zullig, J.Z.; Morse, J.W. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1988**, 52, 1667
- (32) Liu, J.C.; Huang, C.P. *J. of Coll. and Interf. Sci.* **1992**, 153, 167
- (33) Morrison, R.T.; Boyd, R.N. *Química Orgánica*, 2ª ed., Ed. Fondo Educativo Interamericano **1985**, pag. 952
- (34) León y León, C.A.; Solar, J.M.; Calemma, V.; Radovic, L.R. *Carbon* **1992**, 38, 797
- (35) Corapcioglu, M. O.; Huang, C.P. *Carbon* **1987**, 25, 569





APENDICE



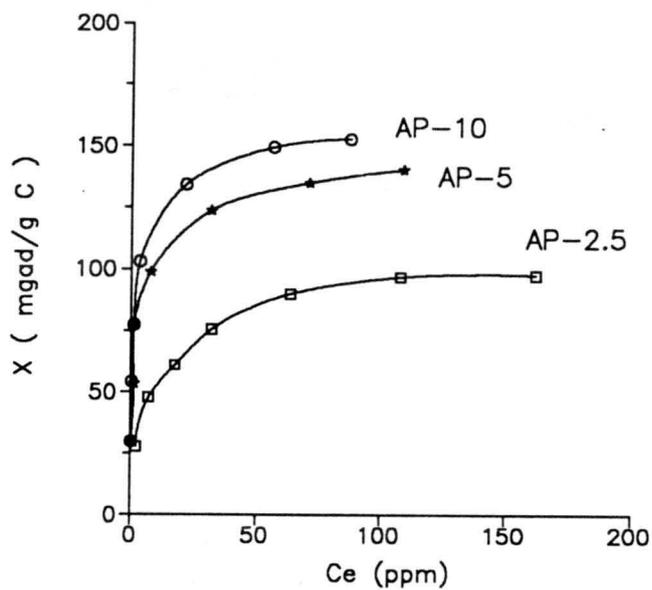


Figura A5.1.- Isotermas de adsorción de fenol.

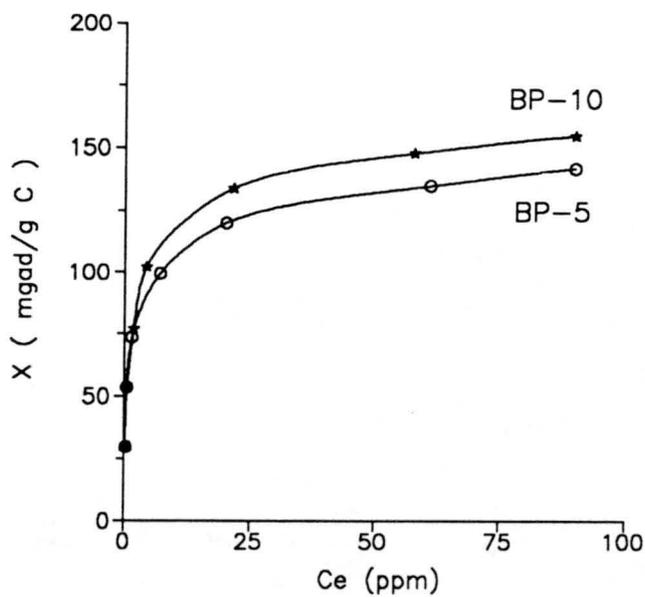


Figura A5.2.- Isotermas de adsorción de fenol.

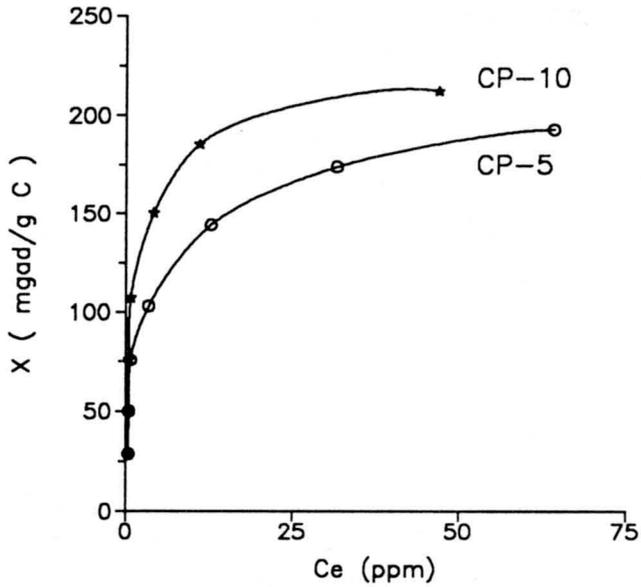


Figura A5.3.- Isothermas de adsorción de fenol.

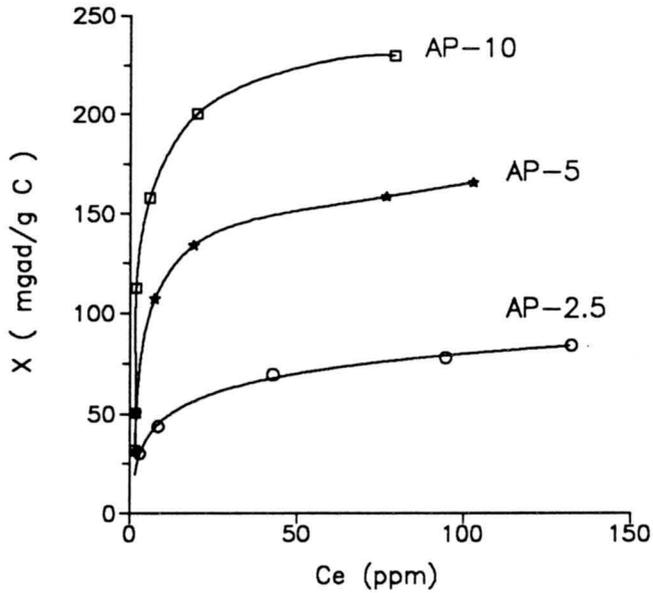


Figura A5.4.- Isothermas de adsorción de p-cresol.

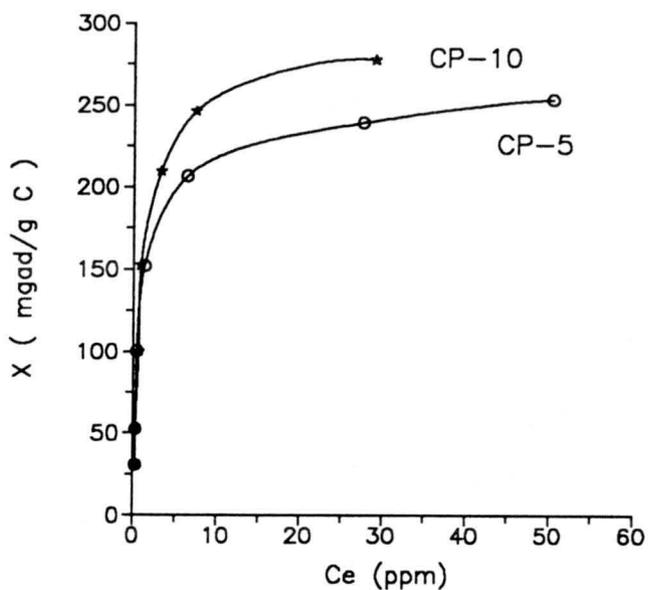


Figura A5.5.- Isothermas de adsorción de p-cresol.

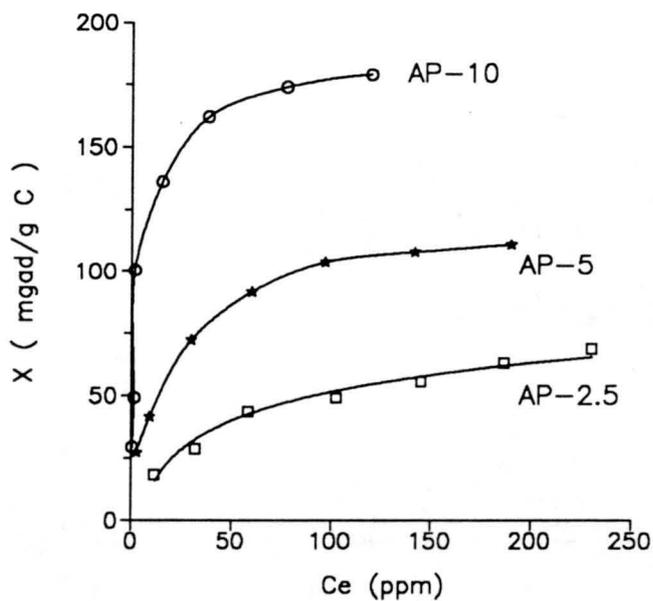


Figura A5.6.- Isothermas de adsorción de m-aminofenol.

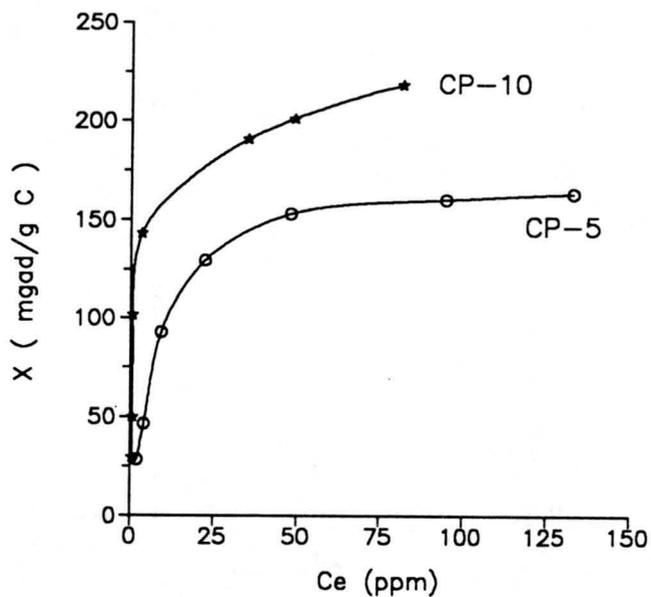


Figura A5.7.- Isotermas de adsorción de m-aminofenol.

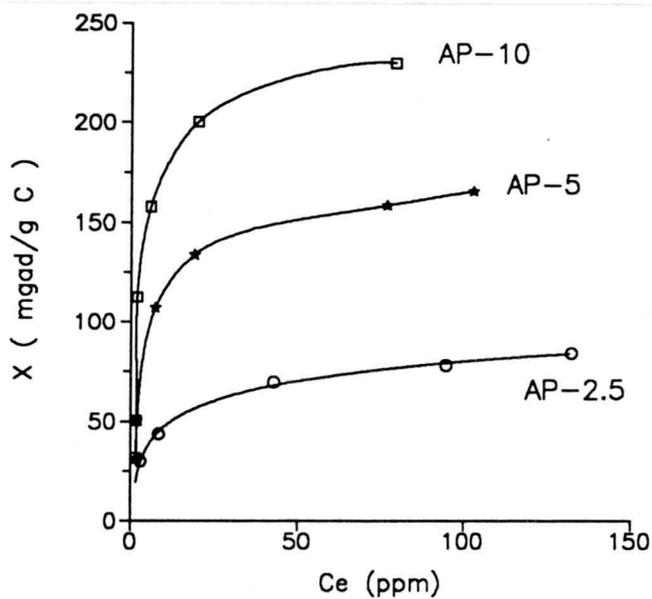


Figura A5.8.- Isotermas de adsorción de p-nitrofenol.

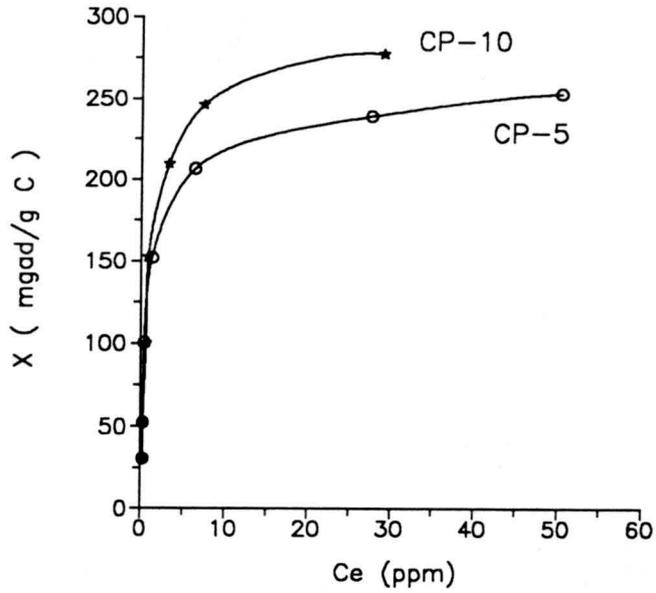
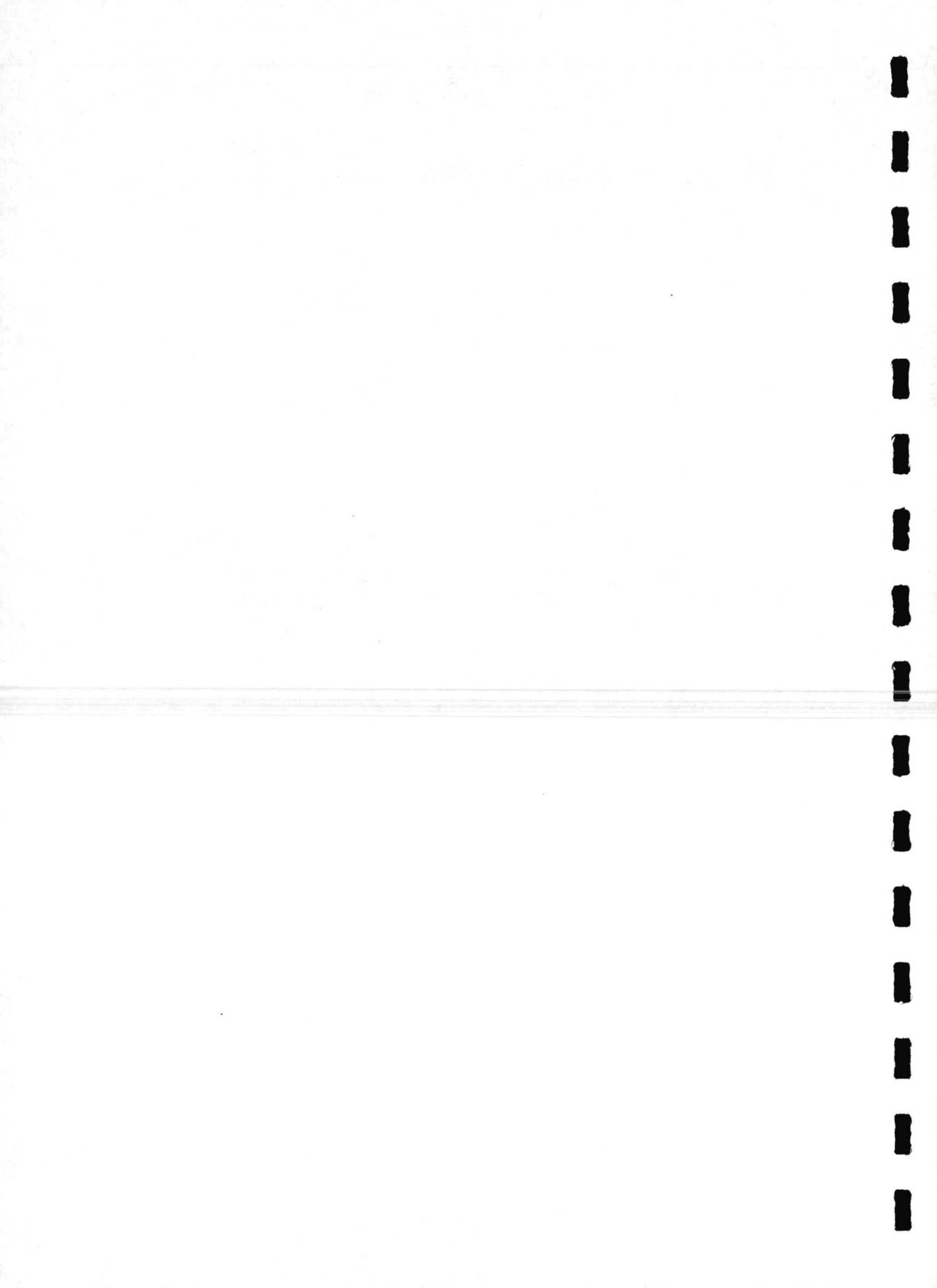
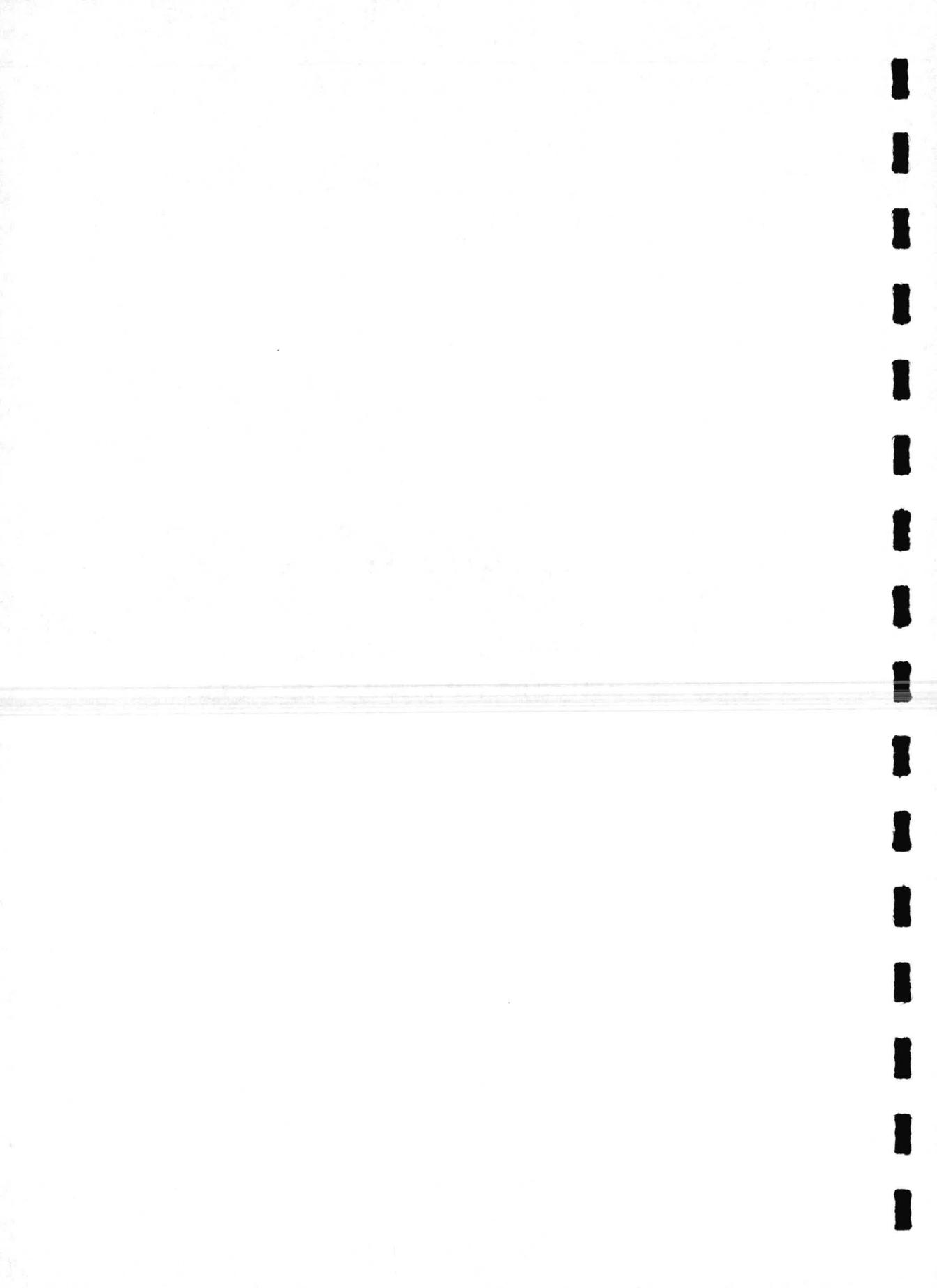


Figura A5.9.- Isothermas de adsorción de p-nitrofenol.



CAPITULO 6

**REGENERACION TERMICA DE UN CARBON
ACTIVADO SATURADO CON FENOLES SUSTITUIDOS**



6.1. INTRODUCCION

Como se ha comentado en el Capítulo 5, los carbones activados granulares (CAG) son ampliamente utilizados para la eliminación de contaminantes orgánicos, tanto de las aguas de uso urbano, como de las aguas residuales procedentes de las áreas industriales. Aunque los CAG poseen una elevada área superficial específica, sin embargo ésta es finita y llega un momento en que es cubierta completamente por el adsorbato, dejando entonces el carbón activado de adsorber el contaminante. Una vez que se alcanza este estado se dice que el carbón activado está agotado o exhausto.

Cuando el carbón activado está agotado, o bien cuando el efluente que sale de un lecho de CAG alcanza el máximo nivel permitido de contaminante que puede ser descargado al ambiente, el CAG usado debe ser procesado para eliminar el adsorbato, y, por tanto, regenerar el carbón activado, con objeto de que pueda ser usado de nuevo como adsorbente.

Los resultados expuestos en el Capítulo anterior indican que los carbones obtenidos para este estudio presentan una notable capacidad para adsorber compuestos fenólicos, la cual es comparable, y en muchos casos superior, a la de la mayoría de los carbones comerciales. El objetivo del presente trabajo es estudiar la posibilidad de regenerar estos carbones, una vez saturados con los diferentes fenoles, con vista a volver a usarlos como adsorbentes.

En un trabajo previo (1) se ha estudiado el proceso de regeneración térmica, en una atmósfera inerte (He o N₂), de carbones activados saturados con ortoclorofenol y metaclorofenol, observándose que la fracción quimisorbida se desorbe en la forma de clorofenol y/o productos pesados de degradación, sin embargo, la fracción quimisorbida, junto con algunos de los grupos de oxígeno superficiales presentes en el carbón activado, sufre reacciones de degradación obteniéndose productos ligeros como: H₂O, CO, CO₂ y H₂. Cuando la atmósfera usada fue He (H₂O) o He (CO₂) aumentó el rendimiento del proceso de regeneración (2).

Siguiendo en esta línea, en el presente trabajo se van a estudiar los procesos de regeneración del carbón AP-10 una vez saturado con: fenol, p-cresol, m-aminofenol y p-nitrofenol. Para ello, se van a identificar los compuestos de degradación eliminados por los diferentes sistemas durante sus tratamientos térmicos en atmósfera inerte, a la vez que se estudiará la variación de la capacidad de adsorción del carbón para con los diferentes fenoles al someterlo a una serie de ciclos de adsorción-desorción, así como, los cambios que experimenta la textura porosa del carbón en estos ciclos. Este estudio también permitirá conocer la magnitud de las interacciones adsorbato-adsorbente.

6.2. EXPERIMENTAL

El carbón AP-10 se saturó con los diferentes fenoles (fenol, p-cresol, m-aminofenol y p-nitrofenol) del siguiente modo: 0,5 gramos de carbón se adicionaron a 100 cm³ de las diferentes disoluciones fenólicas de concentración 1 g/L. Las suspensiones se mantuvieron con agitación constante en un termostato a 298 K durante 3 días. Transcurrido este tiempo, las suspensiones se filtraron y el carbón activado se secó a 393 K durante 2 h pesándolo posteriormente. Las cantidades de compuestos fenólicos adsorbidas, obtenidas espectrofotométricamente, después de tres días de equilibrio, X_m , se recogen en la Tabla 6.1; en la misma Tabla, se dan también las cantidades de compuestos fenólicos que permanecen después del secado en la estufa, X , así como la pérdida de peso en este último proceso, W .

El carbón activado saturado con los respectivos fenoles, después de secado en la estufa, se regeneró térmicamente en una corriente de N₂ seco (100 cm³.min⁻¹) calentando hasta 973 K y manteniendo esta temperatura durante 1 h. Las muestras regeneradas se saturaron de nuevo con el correspondiente fenol, determinando la nueva capacidad de adsorción. Estos ciclos de adsorción-desorción se llevaron a cabo siete veces.

Los procesos de regeneración o desorción también se llevaron a cabo en N₂ húmedo, el cual se obtuvo bombeando agua destilada con una bomba

peristáltica ($1,65 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) hasta un frasco colocado a la entrada del horno a la temperatura de 383 K. El vapor de agua era arrastrado al interior del horno por una corriente de N_2 ($100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$). La temperatura a la cual se llevó a cabo la regeneración en N_2 húmedo fue también de 973 K durante 1 h.

El área superficial y la distribución del tamaño de poros de las muestras obtenidas, después de siete ciclos de adsorción-desorción, se determinaron a partir de la isoterma de adsorción de N_2 a 77 K y porosimetría de mercurio, respectivamente.

La regeneración térmica de las muestras de carbón activado saturadas con los distintos fenoles también se estudió mediante las técnicas de análisis termogravimétrico (TG) y desorción térmica programada (DTP) usando un espectrómetro de masas (EM) para detectar los compuestos que se eliminan durante el proceso de regeneración.

Las experiencias de TG se llevaron a cabo en un equipo de análisis termogravimétrico de la casa CI Electronics Ltd. (Modelo MK 3). Alrededor de 10 mg de muestra se calentaron hasta 1100 K ($20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$) en una corriente de N_2 seco ($200 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$).

Las experiencias de DTP-EM se llevaron a cabo del siguiente modo: alrededor de 200 mg de muestra se colocaron en un reactor de cuarzo de aproximadamente 1 cm^3 equipado con un termopar en el centro. La muestra se calentó en una corriente de He ($60 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) a una velocidad de calentamiento de $20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ hasta 1100 K. El análisis de los gases se siguió mediante un espectrómetro de masas que disponía de un sistema de introducción capilar calentado a 373 K. Este equipo, la adquisición y el tratamiento de los datos han sido descritos en anteriores publicaciones (1-5).

6.3. RESULTADOS Y DISCUSION

Los datos recogidos en la Tabla 6.1 indican que durante el secado en la estufa a 393 K durante 2 h de los distintos sistemas AP-10-compuesto fenólico, hay una pérdida de fenol adsorbido, W, el cual pertenecerá a la fracción fisisorbida debido a la temperatura de secado; siendo esta pérdida menor en el caso del p-nitrofenol, lo que vuelve a poner de manifiesto la mayor interacción de este compuesto con la superficie del carbón AP-10, como se comentó en el Capítulo 5.

Con objeto de identificar los compuestos de degradación de los fenoles durante los procesos de regeneración térmica del carbón se llevaron a cabo las correspondientes DTP-EM. En la Figura 6.1 se representan los perfiles de desorción de H_2 , H_2O , CO y CO_2 obtenidos con la muestra AP-10 calentada hasta 1100 K en He seco y en la Tabla 6.2 se exponen las cantidades totales de estos productos correspondientes a este carbón AP-10, así como las cantidades de productos ligeros desorbidos de los distintos sistemas AP-10-compuesto fenólico detectados por DTP-EM cuyos perfiles de desorción se encuentran en las Figuras 6.2 a 6.5.

Por otra parte, y con objeto de conocer la cantidad total de los respectivos fenoles eliminados durante el proceso de regeneración térmica de las muestras, se han seguido estos procesos en una termobalanza, determinando la pérdida de peso de la muestra en función de la temperatura. En las Figuras 6.6 a 6.9 se han representado conjuntamente los correspondientes termogramas de las experiencias de TG y DTP-EM de cada uno de los sistemas carbón-fenol.

Cabe destacar que mientras que los datos de TG informan acerca del peso total perdido por gramo de muestra, los DTP corresponden sólo al peso de los compuestos ligeros detectados por EM; por ello, la comparación de ambos termogramas, para una misma muestra, tiene un gran interés debido a que se puede observar conjuntamente la cantidad total desorbida y la que se ha convertido en productos ligeros, por tanto, la diferencia entre ambas cantidades corresponderá a la desorción de moléculas del correspondiente fenol y/o productos pesados de su degradación térmica. En la Tabla 6.1 se recoge también la cantidad de oxígeno

correspondiente al fenol adsorbido, X_0 , obtenida a partir del valor de X , así como X_0' , que es la cantidad de oxígeno correspondiente a los compuestos de degradación detectados por DTP-EM que se dan en la Tabla 6.2 para los distintos sistemas AP-10-compuesto fenólico.

Tabla 6.1.- Capacidad de adsorción del carbón AP-10, X_m ; cantidad de fenol adsorbido después del secado, X ; cantidad de oxígeno correspondiente al fenol adsorbido en el carbón, X_0 , y a los compuestos de degradación detectados en las experiencias de DTP-EM, X_0' , calentados hasta 1100 K.

Muestra	X_m mg fenol/g C	X	% W	X_0 mg O/g C	X_0'	$\Delta(X_0' - X_0)$
AP-10	--	--	--	--	9	--
AP-10-fenol	167	136	18,6	23	38	15
AP-10-p-cresol	209	181	13,6	27	59	32
AP-10-m-aminofenol	178	157	11,8	23	43	20
AP-10-p-nitrofenol	196	180	8,2	62	71	9

Tabla 6.2.- Cantidades ($\mu\text{mol/g}$) de compuestos ligeros desorbidos a partir del carbón activado AP-10 y de los sistemas AP-10-compuesto fenólico hasta 1100 K en He seco.

Muestra	H_2	H_2O	CO	CO_2	CH_4	NH_3	NO	N_2
AP-10	14	410	94	39	---	---	---	---
AP-10 fenol	310	731	1315	165	---	---	---	---
AP-10 p-cresol	610	999	2146	262	365	---	---	---
AP-10 m-aminofenol	488	939	1052	335	---	210	---	317
AP-10 p-nitrofenol	213	1569	1305	718	---	---	113	352

Los resultados de DTP-EM del carbón AP-10, Figura 6.1 y Tabla 6.2, son los típicos de los materiales carbonosos con muy bajo contenido en oxígeno, en este caso la cantidad de CO desorbido es algo más del doble de la cantidad de CO₂ desorbido y, debido a la naturaleza básica de este carbón como se ha visto en el Capítulo 2, hace pensar que los grupos superficiales del mismo que se descomponen dando CO sean esencialmente del tipo pirona, quinona o carbonílico (6).

Por otra parte, sólo una cantidad muy pequeña de oxígeno es detectada mediante DTP-EM hasta 1100 K (9 mg/g C) comparada con el contenido en oxígeno determinado por análisis elemental, el cual está constituido entre un 6 y un 8 % como se dijo en el Capítulo 2.

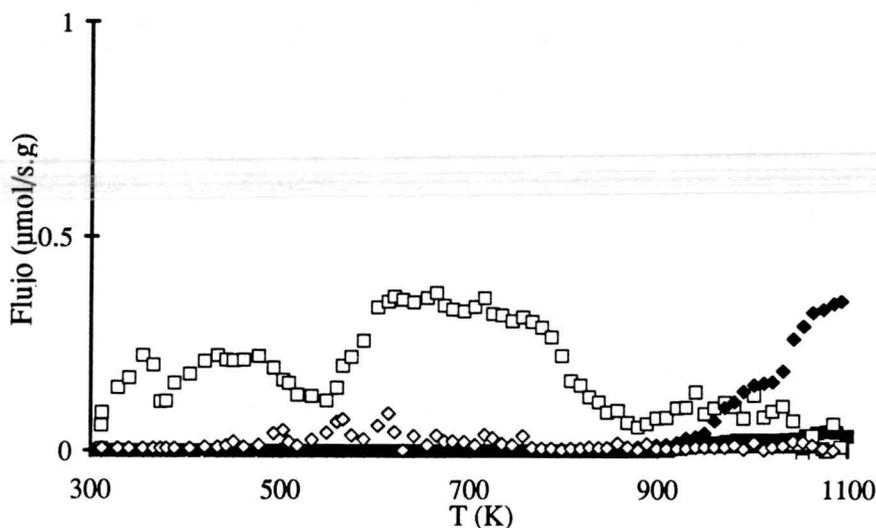


Figura 6.1.- Perfiles de desorción de H₂ (■), H₂O (□), CO (◆) y CO₂ (◇) para el carbón activado AP-10 calentado hasta 1100 K en He seco, y obtenidos mediante DTP- EM.

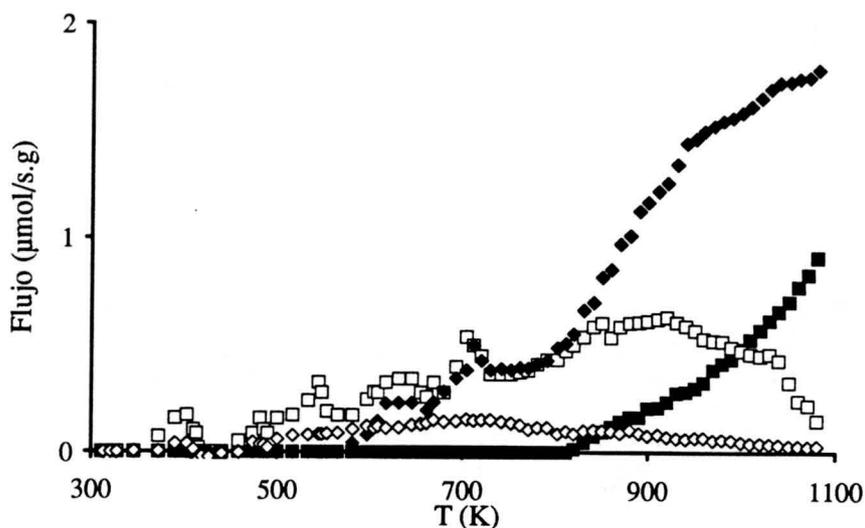


Figura 6.2.- Perfiles de desorción de H_2 (■), H_2O (□), CO (◆) y CO_2 (◇) para el sistema AP-10-fenol calentado hasta 1100 K en He seco, y obtenidos mediante DTP-EM.

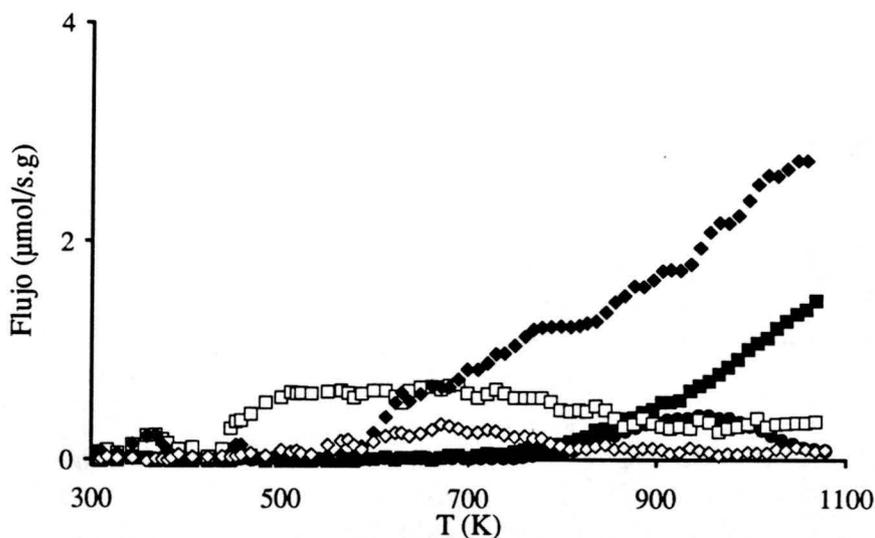


Figura 6.3.- Perfiles de desorción de H_2 (■), H_2O (□), CO (◆), CO_2 (◇) y CH_4 (●) para el sistema AP-10-p-cresol calentado hasta 1100 K en He seco, y obtenidos mediante DTP-EM.

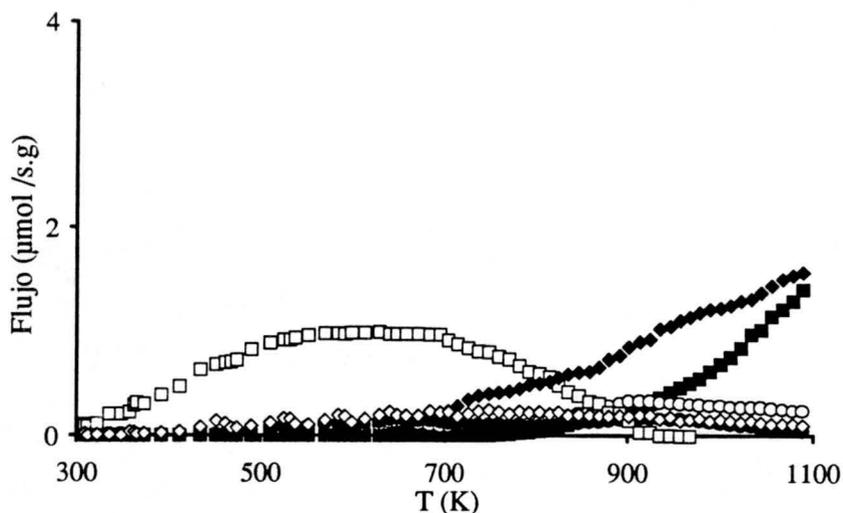


Figura 6.4.- Perfiles de desorción de H_2 (■), H_2O (□), CO (◆), CO_2 (◇), N_2 (○) y NH_3 (●) para el sistema AP-10-m-aminofenol calentado hasta 1100 K en He seco, y obtenidos mediante DTP-EM.

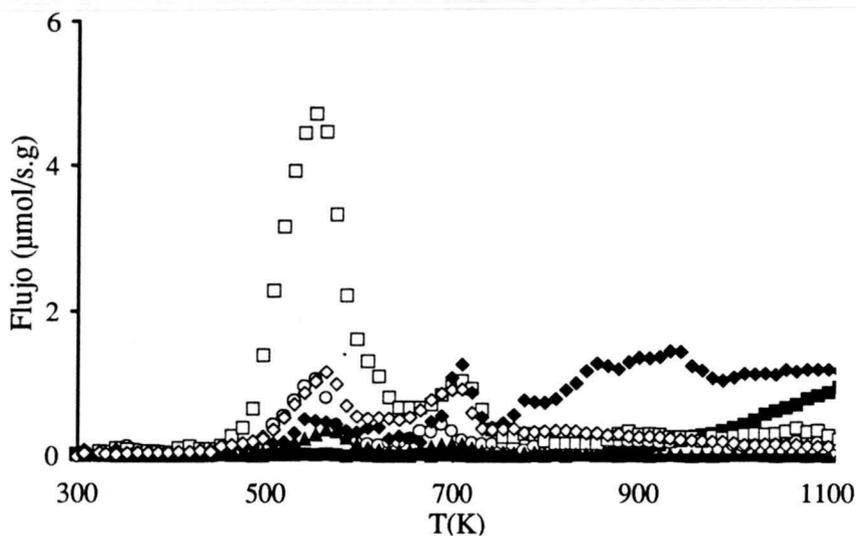


Figura 6.5.- Perfiles de desorción de H_2 (■), H_2O (□), CO (◆), CO_2 (◇), N_2 (○) y NO (▲) para el sistema AP-10-p-nitrofenol calentado hasta 1100 K en He seco, y obtenidos mediante DTP-EM.

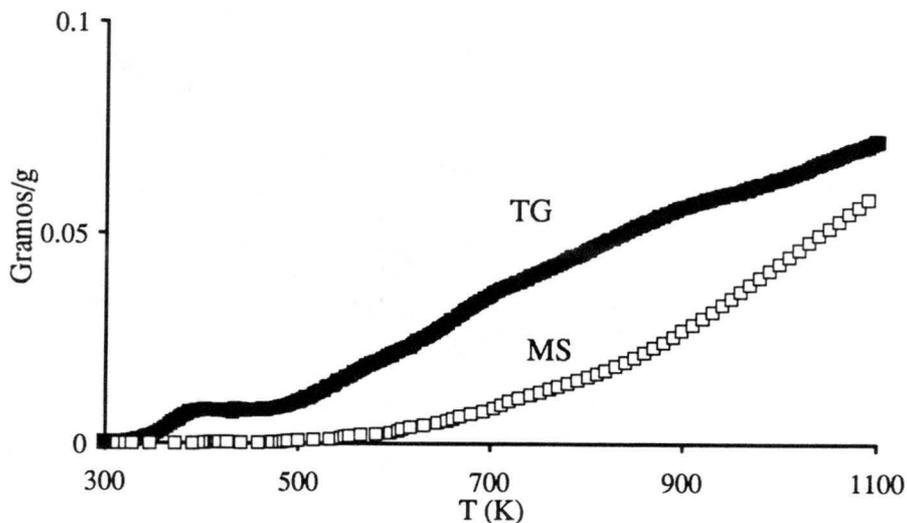


Figura 6.6.- Pérdida de peso en función de la temperatura para el sistema AP-10-fenol obtenida mediante TG y DTP-EM.

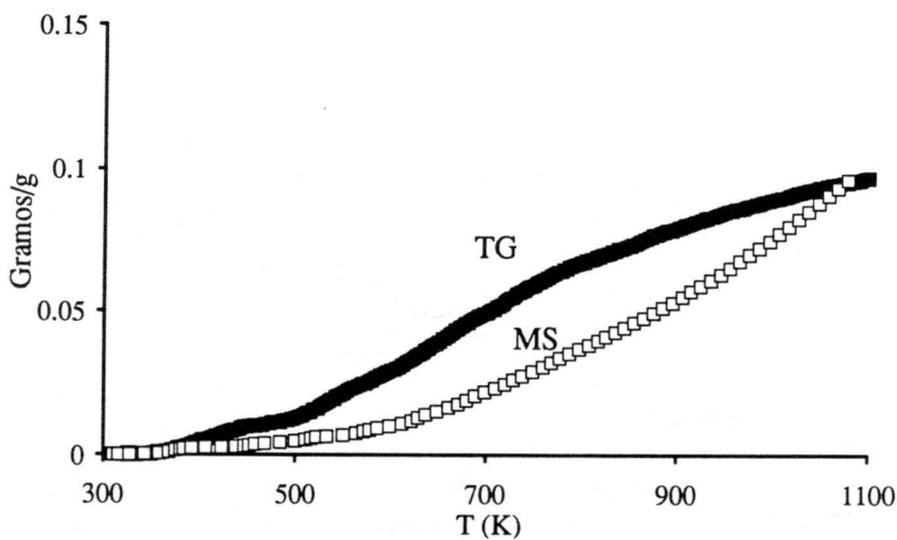


Figura 6.7.- Pérdida de peso en función de la temperatura para el sistema AP-10-p-cresol obtenida mediante TG y DTP-EM.

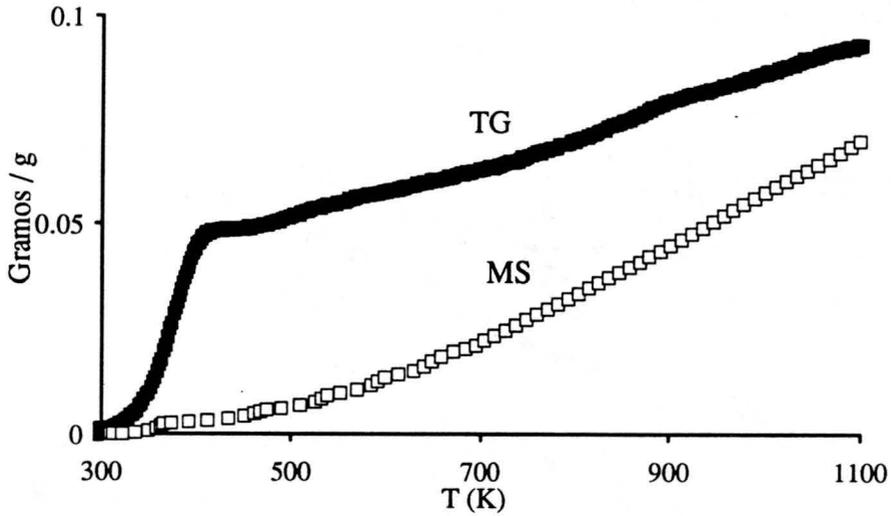


Figura 6.8.- Pérdida de peso en función de la temperatura para el sistema AP-10-m-aminofenol obtenida mediante TG y DTP-EM.

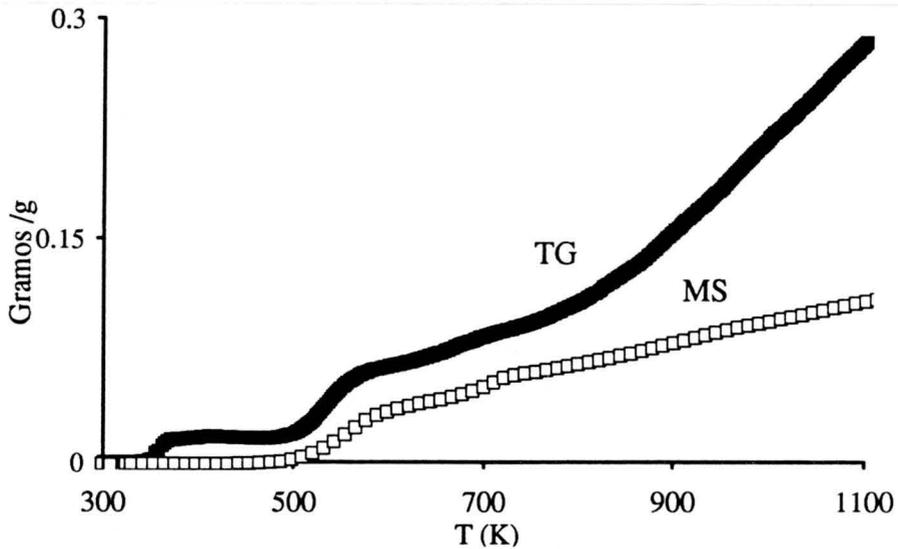


Figura 6.9.- Pérdida de peso en función de la temperatura para el sistema AP-10-p-nitrofenol obtenida mediante TG y DTP-EM.

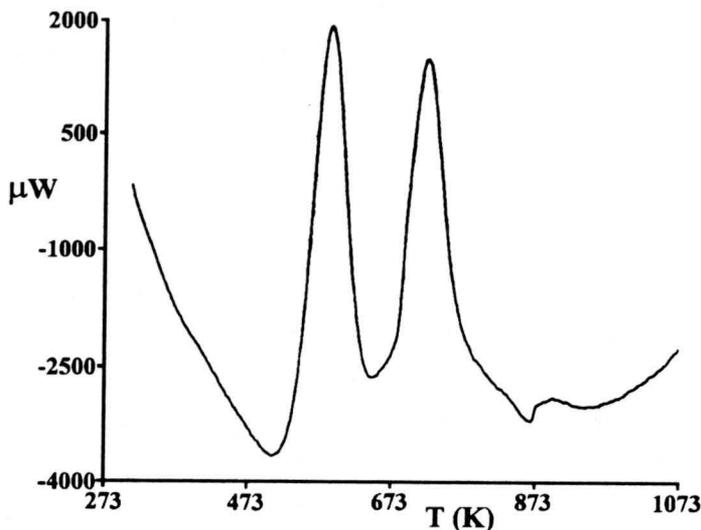


Figura 6.10.- CDS del sistema AP-10-p-nitrofenol calentado hasta 1073 K en He seco.

6.3.1. Sistema AP-10-fenol

La Figura 6.2 muestra los resultados de DTP-EM obtenidos para el sistema AP-10-fenol. Al igual que se observó en un trabajo previo (1), donde se estudió el proceso de regeneración de un carbón saturado con clorofenoles, los únicos compuestos detectados por espectrometría de masas fueron: H_2 , H_2O , CO y CO_2 ; todos ellos productos ligeros procedentes de la degradación del fenol y de los complejos superficiales de oxígeno del carbón activado. Como cabe esperar, al tratarse de grupos fenólicos los principales compuestos de su degradación son CO y H_2O (Tabla 6.2). En algunos de estos procesos de degradación deben participar los grupos superficiales de oxígeno del carbón, que se descomponen hasta 1100 K, ya que la cantidad total de oxígeno que constituye los compuestos de degradación (38 mg/g de carbón) es mayor que la que corresponde al fenol adsorbido en el carbón (23 mg/g de C) (Tabla 6.1).

Además de estos productos ligeros, una cierta fracción de productos pesados

(fenol y/o compuestos pesados de degradación) también se eliminaron durante el tratamiento térmico; éstos se depositaron formando un residuo amarillo en la parte fría de las conducciones que unen el reactor con el espectrómetro de masas. Estos productos pesados, que aparecían a una temperatura próxima a 523 K, deben proceder de la fracción de fenol fisisorbida, la cual se elimina a bajas temperaturas y sin participación de los grupos superficiales del carbón (1).

En el caso del sistema AP-10-fenol (Figura 6.6), a bajas temperaturas, entre 350 y 400 K, se elimina un 5,7 % del fenol adsorbido, desorbiéndose bien como fenol o como moléculas pesadas procedentes de su degradación térmica que no son detectadas por el espectrómetro de masas, lo que indica que éstas deben proceder de las moléculas de fenol fisisorbidas. A partir de 500 K continua la eliminación de fenol, si bien, ahora parte del fenol desorbido lo hace en forma de productos ligeros. A partir de 900 K la pendiente de la curva DTP-EM es mayor que la de la curva TG, este comportamiento sólo se puede explicar si se considera que a partir de esta temperatura tienen lugar reacciones de polimerización entre las moléculas del fenol o entre compuestos pesados procedentes de su degradación sobre la superficie del carbón, produciendo residuos carbonosos que quedan depositados sobre la superficie del carbón y productos ligeros que son detectados por el espectrómetro de masas. A medida que este proceso se da en una mayor extensión las curvas de TG y DTP-EM se aproximan más.

La pérdida total de peso experimentada por esta muestra al calentarla hasta 1100 K en las experiencias de TG, supone el 60 % del peso total de fenol adsorbido en la muestra, con respecto al valor de X en la Tabla 6.1, y de este fenol sólo el 48 % se ha degradado a productos ligeros (detectados por DTP-EM).

6.3.2. Sistema AP-10-p-cresol

Los resultados de DTP correspondientes al sistema AP-10-p-cresol se exponen en la Figura 6.3. Además de los compuestos ligeros que se detectaban en el caso del fenol, en éste aparece también metano. Las cantidades globales de estos compuestos son en todos los casos mayores para el p-cresol que para el fenol, fundamentalmente la correspondiente al CO (Tabla 6.2). La gran cantidad de CO

detectada en este caso puede ser debida a la reacción de parte de los grupos metilo, obtenidos en la degradación del p-cresol, con grupos superficiales de oxígeno del carbón para dar CO. Así, de la cantidad de metano que podrían originar los grupos metilo del p-cresol adsorbido en el carbón (1676 $\mu\text{mol/g}$), una parte (365 $\mu\text{mol/g}$) daría metano, otra CO y el resto quedaría en el residuo, que bien se deposita sobre el carbón o queda en la parte fría de las conducciones del equipo. En estas conducciones se detectaron deposiciones a las temperaturas de 523 K y 823 K. De acuerdo con las reacciones que se han propuesto cabría esperar la eliminación de una mayor cantidad de H_2 , sin embargo, la cantidad obtenida podría no ser representativa debido al hecho de que la mayoría de los carbones adsorben hidrógeno en cantidades significativas en el rango de temperatura estudiado, el cual no lo desorben hasta temperaturas muy elevadas (7-9).

La participación de los grupos superficiales de oxígeno del carbón en las reacciones de degradación del cresol para dar CO queda patente al comparar los dos balances de oxígeno, X_0 y X_0' de la Tabla 6.1, la diferencia entre ambos es 32 mg/g, lo que indica que por cada gramo de carbón 32 mg de oxígeno de los grupos superficiales participan en dichas reacciones de degradación, ésta es una cantidad muy superior a los 15 mg que lo hacían en el caso del fenol. Por lo que en las reacciones de degradación del p-cresol también participan complejos superficiales de oxígeno que no son desorbidos por debajo de 1100 K, como ocurría en el caso anterior y en los clorofenoles (1,2).

Cuando se representan las curvas TG y DTP-EM del sistema AP-10-p-cresol (Figura 6.7), se observa que la cantidad de cresol eliminada hasta una temperatura próxima a 400 K es del 5,5 % de la cantidad total adsorbida. Esta fracción está constituida fundamentalmente de moléculas pesadas, procediendo de las moléculas de p-cresol más débilmente adsorbidas en la superficie del carbón. A partir de 500 K se desorbe una gran cantidad de p-cresol, el cual se degrada mayoritariamente a productos ligeros, participando en estos procesos de degradación los grupos superficiales de oxígeno.

La gran diferencia en las pendientes de ambas curvas a partir de 800 K indica que las reacciones de polimerización se dan extensamente, depositándose el

polímero resultante sobre el carbón lo que hace que la pendiente de la curva TG en este rango de temperatura sea menor que la correspondiente a la curva DTP-EM, cortándose dichas curvas a la temperatura de 1050 K. A esta temperatura la cantidad de p-cresol eliminada corresponde al 65 % del adsorbido inicialmente (con respecto a X de la Tabla 6.1). Cabe destacar que, de todos los sistemas estudiados, en éste, es donde se dan las reacciones de polimerización en una mayor extensión.

6.3.3. Sistema AP-10-m-aminofenol

Las experiencias de DTP de la muestra AP-10-m-aminofenol (Figura 6.4) indican que los compuestos ligeros de degradación del m-aminofenol son: H_2 , H_2O , CO , CO_2 , NH_3 y N_2 . Si se comparan con los obtenidos para el fenol, se observa que aparecen dos nuevos compuestos, NH_3 y N_2 , procedentes del grupo amino. Los picos máximos de ambos compuestos aparecen a las temperaturas de 650 y 900 K, respectivamente.

Igual que en el resto de los fenoles, el compuesto mayoritario es CO , si bien la cantidad obtenida es menor que en el caso del fenol. Ello es debido a que, como se comentó en el Capítulo anterior, las interacciones del m-aminofenol con el carbón son menores que en el caso del fenol, lo que hace que la participación de los complejos superficiales de oxígeno en las reacciones de degradación del m-aminofenol para dar CO sea también menor.

En la Figura 6.8 se representan los resultados de TG y DTP-EM obtenidos para el sistema AP-10-m-aminofenol. Entre 320 y 400 K se elimina un 32 % del fenol adsorbido, la mayor parte lo hace en forma de productos pesados, ya que tan sólo el 1 % se degrada en productos ligeros. Cuando se calienta hasta 1100 K se elimina el 68 % del m-aminofenol inicialmente adsorbido, haciendolo en forma de compuestos ligeros el 53 %. Comparando estos resultados con los obtenidos para el fenol se observa que la cantidad de m-aminofenol fisorbida, la cual se desorbe a bajas temperaturas en forma de productos pesados, es mucho mayor que en el caso del fenol, lo que confirma que las interacciones carbón AP-10-m-aminofenol son bastante más débiles que las correspondientes al fenol.

De las pendientes de las curvas TG y EM también se deduce que deben producirse ciertas reacciones de polimerización, aunque en mucha menor extensión que en el caso del p-cresol.

6.3.4. Sistema AP-10-p-nitrofenol

En el caso del carbón AP-10 saturado con p-nitrofenol, los resultados de DTP-EM (Figura 6.5) indican que, además de los cuatro compuestos ligeros que se obtienen en la degradación de todos los fenoles: H_2 , H_2O , CO y CO_2 , se detecta también la presencia de NO y N_2 . Estos compuestos proceden de la reducción del grupo NO_2 , el cual reacciona con el carbón y/o con los productos pesados procedentes de la degradación del p-nitrofenol dando: H_2O , CO_2 , CO , NO y N_2 . Estas reacciones quedan patentes al observar la Figura 6.5, ya que se aprecia que las curvas correspondientes a estos compuestos presentan dos máximos para temperaturas próximas a 600 K y 730 K, respectivamente. El hecho de que coincidan las temperaturas de los máximos en todos los casos indica que estos compuestos se están generando a partir de las reacciones de reducción del NO_2 con el substrato carbonoso. Con objeto de confirmar la presencia de estas reacciones exotérmicas, se ha llevado a cabo una experiencia de calorimetría diferencial de scanning (CDS) con este sistema, para ello se ha usado un equipo Perkin-Elmer con Estación de Datos modelo 3600. Las condiciones experimentales fueron idénticas a las usadas en la experiencia de DTP. La curva de CDS obtenida se expone en la Figura 6.10, en ella se observa que a las temperaturas correspondientes a los máximos de DTP (600 y 730 K) aparece un pico exotérmico de valor -69,04 mJ/mg y -73,16 mJ/mg, respectivamente, indicando que a esas temperaturas tienen lugar las reacciones exotérmicas anteriormente mencionadas, deducidas a partir de los resultados de DTP-EM. Estas reacciones hacen que las cantidades globales de H_2O y CO_2 obtenidas en las experiencias de DTP-EM de esta muestra sean mayores que las correspondientes a los demás fenoles. Sin embargo, la cantidad de CO es similar a la obtenida en la muestra AP-10-fenol, a pesar de que, como se comentó anteriormente, éste se obtiene también en las reacciones que tienen lugar a 600 y 730 K en el caso del p-nitrofenol; no obstante, a diferencia de lo que ocurre en el fenol, a elevadas temperaturas, superiores a 900 K, disminuye la cantidad de CO eliminada.

Al comparar la curva TG con la EM, Figura 6.9, se observa que hasta 500K la fracción de p-nitrofenol desorbida lo hace en forma de productos pesados no detectados por el espectrómetro de masas, desorbiéndose mayoritariamente en el rango de temperatura de 350-370 K. La cantidad eliminada a esta temperatura corresponde al 10 % del p-nitrofenol inicialmente adsorbido en el carbón. A partir de 500 K ambas curvas muestran un escalón muy acusado, este debe de corresponder a las reacciones de ataque del NO_2 a la matriz carbonosa dando fundamentalmente los productos ligeros mencionados anteriormente, alrededor de 700 K se aprecia también un pequeño escalón, el cual debe de corresponder al pico que se detectaba en las curvas de DTP-EM en este rango de temperatura. La similitud en la forma de las curvas TG y EM en el rango de temperaturas 500-750 K indica que la fracción del p-nitrofenol eliminado en este rango lo hace degradándose en productos ligeros. Cabe señalar que en este rango de temperaturas los compuestos eliminados proceden, fundamentalmente, de las reacciones de ataque del NO_2 del p-nitrofenol a la matriz carbonosa.

A diferencia de lo que ocurre en los demás sistemas estudiados, a partir de 800 K los compuestos de degradación del p-nitrofenol son, fundamentalmente, productos pesados que no son detectados por el espectrómetro de masas, este comportamiento podría deberse a las mayores interacciones del p-nitrofenol con el carbón.

Al regenerar el carbón AP-10 saturado de p-nitrofenol térmicamente calentando hasta 1100 K se eliminan 285 mg/gC, teniendo en cuenta que el peso de p-nitrofenol adsorbido en el carbón originalmente es sólo 180 mg/gC, queda patente que junto con el nitrofenol se elimina parte de la matriz carbonosa. Estos resultados confirman la presencia de las reacciones de oxidación del carbón por el grupo NO_2 del nitrofenol durante su proceso de desorción comentadas anteriormente.

El balance global de oxígeno correspondiente a la cantidad de cada uno de los fenoles adsorbida en el carbón comparado con el correspondiente a la suma de todos los compuestos oxigenados detectados en los procesos de desorción térmica (Tabla 6.1), indica que en todos los casos los grupos superficiales de oxígeno del

carbón deben de participar en las reacciones de degradación de los fenoles.

6.3.5. Ciclos de adsorción-regeneración

Con objeto de conocer como influye el proceso de regeneración del carbón en su capacidad de adsorción frente a los correspondientes fenoles, se ha sometido el carbón AP-10 a sucesivos ciclos de adsorción-desorción térmica con los cuatro fenoles objeto de estudio de acuerdo con el método expuesto en la sección experimental. Después de cada regeneración se ha determinado la nueva capacidad de adsorción del carbón. Los resultados obtenidos, en el caso en el que se usó como atmósfera de regeneración N_2 seco, se exponen en la Figura 6.11; en ella se ha representado la capacidad de adsorción del carbón en función del número de ciclos de adsorción-desorción. La correspondiente al ciclo cero, indica la cantidad adsorbida por el carbón original.

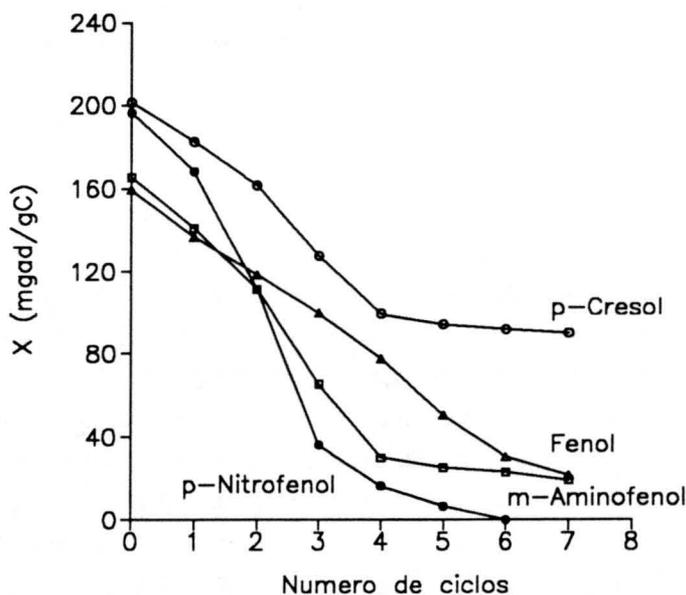


Figura 6.11.- Variación de la capacidad de adsorción del carbón activado AP-10 en función del nº de ciclos de regeneración, en N_2 seco.

Como se observa en esta Figura la capacidad del carbón para adsorber fenoles disminuye al aumentar el número de ciclos. La extensión de esta

disminución depende del tipo de fenol; así, el descenso más brusco ocurre en el caso del p-nitrofenol, para el que en los tres primeros ciclos dicha capacidad de adsorción pasa de 196 mg/gC a 39 mg/gC, llegando a alcanzar valores prácticamente nulos después del sexto ciclo.

La menor reducción de la capacidad de adsorción del carbón se observa para el cresol. En los cuatro primeros ciclos se reduce un 50 %, y a partir de éste permanece casi constante hasta el ciclo séptimo, último estudiado.

La reducción de la capacidad de adsorción del carbón para adsorber fenol en función del número de ciclos es progresiva pasando de 160 mg/gC a 30 mg/gC cuando el carbón ha sufrido siete ciclos de adsorción-desorción, esto supone una reducción de un 81 %.

En el caso del m-aminofenol el comportamiento es similar al p-nitrofenol, si bien la reducción de la capacidad de adsorción en los primeros ciclos no es tan drástica, permaneciendo, prácticamente, constante a partir del cuarto ciclo. La reducción experimentada por la capacidad de adsorción del carbón es del 82 %.

Cuando la atmósfera de regeneración usada fue N_2 húmedo, también se observa un descenso de la capacidad de adsorción del carbón al aumentar el número de ciclos de adsorción-desorción, sin embargo, este descenso es más progresivo y menos drástico que en el caso de N_2 seco. Tan sólo con p-nitrofenol se observa un descenso acusado después del segundo ciclo. La reducción media de la capacidad de adsorción en el sexto ciclo de adsorción-desorción es próxima al 50 %, excepto para el p-nitrofenol que alcanza un valor muy superior (~ 80 %). De todas formas, y como puede observarse, la pérdida en capacidad de adsorción hasta el sexto ciclo es menor en N_2 húmedo que en nitrógeno seco, fundamentalmente en el caso del fenol, m-aminofenol y p-nitrofenol. Esto indica que en N_2 húmedo puede darse una gasificación de parte de los productos carbonosos que quedan depositados sobre el carbón, lo que haría que la disminución en capacidad de adsorción fuese menor.

La reducción de la capacidad de los carbones con los ciclos de adsorción-

desorción de fenoles a los que son sometidos debe explicarse, fundamentalmente, por un bloqueo de la porosidad de los carbones por las moléculas pesadas procedentes de la degradación térmica del correspondiente fenol o por la formación de polímeros sobre la superficie del carbón activado. Con objeto de comprobar esta hipótesis, se han determinado el valor de algunos de los parámetros texturales más significativos de la muestra de carbón después de haber sufrido siete ciclos de adsorción-desorción en N_2 seco. Los resultados obtenidos se exponen en la Tabla 6.3, donde también se han expuesto los correspondientes al carbón original AP-10. Se observa que en todos los casos tiene lugar un bloqueo de la porosidad, el cual se pone de manifiesto por una reducción en la superficie de la muestra determinada por adsorción de N_2 (correspondiente a micro, meso y macroporos) y en la superficie externa, la cual corresponde a poros de diámetro superior a 3,7 nm. El volumen de mesoporos de diámetro superior a 3,7 nm (V_2) no se altera al regenerar el carbón sucesivamente, sin embargo, el volumen de macroporos (V_3) se reduce drásticamente.

Tabla 6.3.- Características texturales del carbón activado AP-10 y de los sistemas AP-10-Fenol después de 7 ciclos de regeneración en N_2 seco.

Muestra	S_{N_2}	S_{ext}	V_2	V_3
	(m ² .g ⁻¹)		(cm ³ .g ⁻¹)	
AP-10	828,0	46,9	0,09	0,15
AP-10-fenol	60,4	20,5	0,09	0,05
AP-10-p-cresol	29,0	21,0	0,08	0,06
AP-10-m-aminofenol	232,3	13,8	0,08	0,05
AP-10- p-nitrofenol	19,1	17,3	0,07	0,05

La comparación de todos estos datos indica que con los sucesivos procesos de regeneración los microporos del carbón se hacen inaccesibles al N_2 al quedar bloqueados por las moléculas de los compuestos fenólicos o subproductos de degradación que permanecen adsorbidos. Así, el p-nitrofenol, cuyas interacciones

con el carbón son las más fuertes, es el que bloquea en una mayor extensión, y el m-aminofenol, unido al carbón más débilmente que el resto de los fenoles, bloquea en una menor extensión. Así, mientras que el p-nitrofenol, p-cresol y fenol bloquean, prácticamente, toda la microporosidad del carbón, el m-aminofenol lo hace en menor extensión.

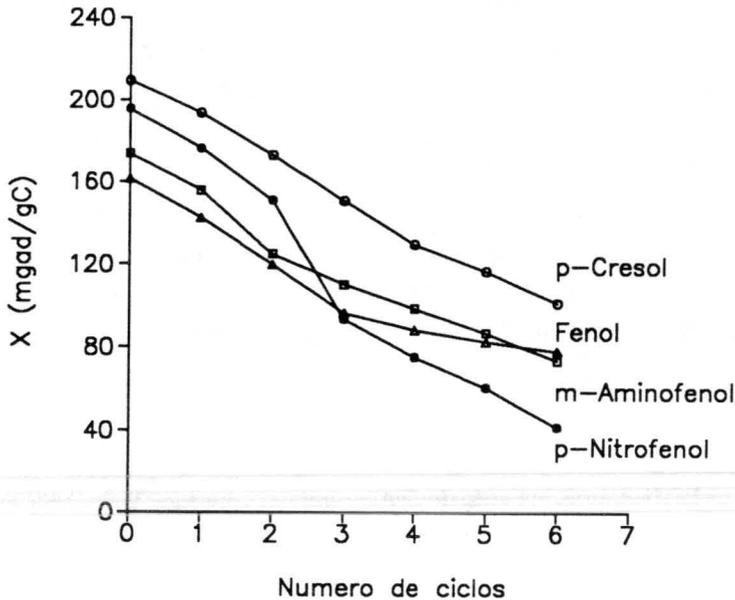


Figura 6.12.- Variación de la capacidad de adsorción del carbón activado AP-10 en función del n° de ciclos de regeneración, en N₂ húmedo.

6.4. CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados obtenidos, la regeneración en N₂ seco del carbón activado saturado con los diferentes fenoles estudiados da lugar a : i) diferentes productos ligeros, fundamentalmente H₂, H₂O, CO y CO₂, además de otros específicos, dependiendo del tipo de fenol, los cuales son detectados por DTP-EM y que provienen, fundamentalmente, de la parte del compuesto fenólico quimisorbida; ii) polímeros y/o productos pesados que provienen de la degradación del compuesto fenólico quimisorbido, y que quedan depositados sobre el carbón activado haciendo disminuir la superficie y porosidad del mismo, y por tanto, su

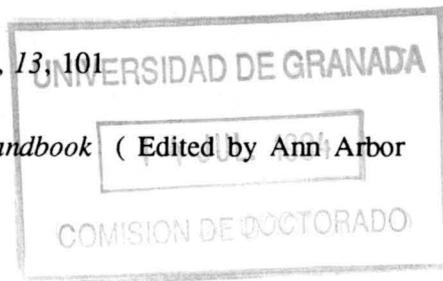
capacidad para adsorber de nuevo el compuesto fenólico en los sucesivos ciclos de adsorción-regeneración y iii) el compuesto fenólico y/o algún compuesto procedente de su descomposición que quedan depositados en las partes frías del reactor y que provienen de la parte de compuesto fenólico fisisorbido.

En la formación de los productos ligeros, juega un papel importante los complejos superficiales de oxígeno del carbón activado siendo, por lo general, la cantidad de oxígeno detectada en los compuestos ligeros mayor que la que contiene el compuesto fenólico más la que contiene el carbón activado por debajo de 1100 K, es decir, los complejos superficiales de oxígeno más estables (por encima de 1100 K) participan en las reacciones de degradación.

Por último, la pérdida de peso de las muestras con N₂ seco después de la primera regeneración, determinada por TG, está comprendida entre el 60 y el 70 %. En el caso del p-nitrofenol la pérdida de peso es mayor del 100 % debido al ataque del grupo nitro a la matriz carbonosa.

6.5. BIBLIOGRAFIA

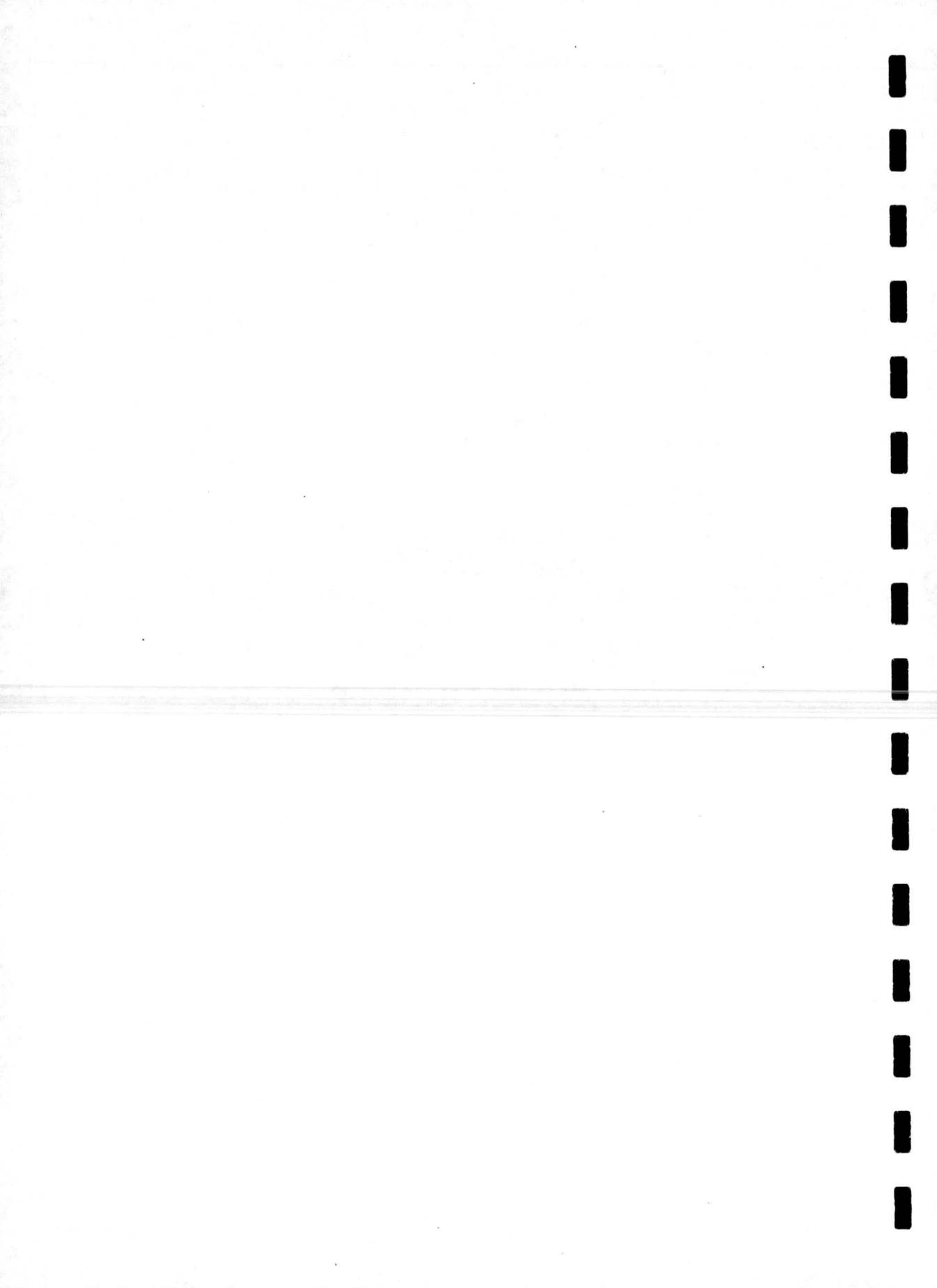
- (1) Ferro-García, M.A.; Utrera-Hidalgo, E.; Rivera-Utrilla, J.; Moreno-Castilla, C. *Carbon* **1993**, *31*, 857
- (2) Rivera-Utrilla, J.; Ferro-García, M.A.; Moreno-Castilla, C.; Joly, J.P. *Carbon* **1994**, *32*, 743
- (3) Bianchi, D.; Joly, J.P. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1985**, *4*, 664
- (4) Bianchi, D.; Joly, J.P. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1985**, *4*, 668
- (5) Bianchi, D.; Joly, J.P. *Spectra 2000* **1985**, *13*, 101
- (6) Cookson, J.T., Jr. *Carbon Adsorption Handbook* (Edited by Ann Arbor Science Publishers, Inc.) **1978**, pp. 241



-
- (7) Puri, B.R.; Bansal, R.C. *Carbon* **1964**, *1*, 451
 - (8) Puri, B.R.; Bansal, R.C. *Carbon* **1964**, *1*, 457
 - (9) Coltharp, M.T.; Hackerman, N. *J. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 1171

CAPITULO 7

DESMINERALIZACION DE CARBONES MINERALES MEDIANTE FLOTACION



7.1. INTRODUCCION

Uno de los mayores problemas que presentan los carbones minerales españoles es su alto contenido en materia mineral, lo que restringe el uso de los mismos en algunos procesos industriales. Cuando estos carbones son usados como materia prima para la obtención de carbones activados, este problema puede acentuarse, ya que, el contenido en materia mineral del carbón activado resultante se incrementa considerablemente con relación al carbón de partida, lo que hace que aumente el peso de muestra con un material inerte. Por ello, se hace imprescindible desmineralizar los carbones antes de ser usados. A escala de laboratorio, frecuentemente, los procesos de desmineralización de los carbones se llevan a cabo mediante tratamientos ácidos. De hecho, como se comentó en el Capítulo 2, éste ha sido el método seguido en nuestro caso. Sin embargo, este método no sería factible desde un punto de vista industrial, por ello, y teniendo en cuenta que esta tesis está enmarcada dentro de un amplio proyecto cuyo objetivo fundamental es obtener carbones activados a partir de carbones minerales españoles a escala de planta piloto (semiindustrial), lo que implica tratar grandes cantidades de carbón, nos ha parecido interesante abordar el estudio de la desmineralización de los carbones mediante el proceso de flotación (1-3).

La flotación de los carbones es la técnica más idónea para su desmineralización a gran escala debido, fundamentalmente, a su bajo costo. Este proceso se basa en la separación de unas partículas de naturaleza hidrófoba de otras de naturaleza hidrófila. Las burbujas de aire se adhieren a las partículas hidrófobas de modo que si la densidad de este sistema es menor que la del medio de flotación, estas partículas flotan y se separan de las de naturaleza hidrófila que, debido a su elevada mojabilidad, no son arrastradas por las burbujas de aire a la superficie del baño (4,5).

Con objeto de que el rendimiento del proceso de desmineralización por flotación sea elevado, lo que interesa es que la fracción de carbón que no flota esté enriquecida en materia mineral, con lo que la fracción flotada tendrá un contenido en materia mineral inferior al del carbón original. Este rendimiento se incrementa

mediante la adición de los reactivos de flotación denominados: colectores y espumantes.

Los minerales, o partículas sólidas en general, no suelen ser hidrófobos, aunque pueden adquirir esta propiedad. Cuando se desea aumentar la hidrofobicidad de un sólido se recurre a la adición de un agente de superficie, denominado colector, para que se adsorba en la superficie del mismo. El colector posee una parte polar y otra no polar en su molécula; la porción polar queda adsorbida sobre la superficie del sólido mientras que la porción no polar se orienta hacia la disolución, dando de este modo hidrofobicidad a la partícula.

El espumante es un agente surfactante no iónico, generalmente de muy baja solubilidad en agua, que se adiciona a la célula de flotación para que las espumas formadas por aireación sean estables. La estabilidad de dichas espumas se consigue por la disminución en la tensión superficial, debida al espumante (6,7).

Muchas sustancias polares (8-10) (alcoholes) se usan en la flotación como reactivos espumantes. La elección de estos reactivos y su concentración dependen de las características del carbón que se va a flotar y de la selectividad deseada respecto al contenido en cenizas y azufre. La espumación implica introducción de gas, normalmente aire, aunque pueden usarse otros gases (CO_2 , O_2 , N_2 , etc.), en la célula de flotación y reposo en la superficie del mismo, para que las burbujas que se van agrupando no se rompan por los esfuerzos mecánicos.

La separación de partículas sólidas por flotación comprende una serie de operaciones, que se suelen realizar en el siguiente orden:

1. Molienda y tamizado del sólido
2. Ajuste de la densidad de pulpa
3. Adición de reactivos (espumante y colector)
4. Agitación
5. Aireación
6. Retirada de la espuma mineralizada

La parte fundamental de este método es la adherencia selectiva de las burbujas de aire sobre superficies sólidas hidrófobas. El tratamiento preselectivo se denomina *acondicionamiento*; al recubrimiento selectivo se le llama *colección*; a la introducción de aire, *aireación*; la adherencia de burbujas, *espumación* y a la retirada de espumas mineralizadas se agrupa bajo el término general de *espumación* (4).

Existen un gran número de variables que afectan, de manera importante, al proceso de flotación, entre ellas se pueden citar: estructura química del colector, concentración de los reactivos (colector y espumante), efecto del pH, aireación, tiempo de flotación, temperatura, tamaño de las partículas, fuerza iónica, etc. Aunque es muy difícil controlar todas estas variables, el conocimiento del efecto de cada una de ellas es necesario para aumentar la eficacia del proceso de flotación (11).

El objetivo del presente trabajo es estudiar el comportamiento de dos carbones subbituminosos en el proceso de flotación con vista su desmineralización. De los múltiples parámetros que pueden afectar el rendimiento del proceso, en este estudio se han investigado los siguientes: tamaño de partícula, tipo de colector, concentración de colector y espumante, aplicación de ultrasonidos y pH del medio de flotación.

En este Capítulo se recogen algunos resultados que nos informan acerca de las posibilidades que presentan los procesos de flotación para desmineralizar los carbones utilizados, sin embargo, éste no es un trabajo completo ya que queda por analizar la influencia de otros parámetros en el rendimiento global del proceso. Por tanto, los resultados preliminares obtenidos, aunque parecen prometedores, deben ser completados con nuevas experiencias, que se desarrollarán en un futuro inmediato, para llegar a unas conclusiones más definitivas en relación con el mecanismo del proceso. La razón de adelantar estos resultados es el interés práctico de los mismos con vista al uso inmediato del carbón flotado, desmineralizado, como materia prima para la obtención de carbones activados en la Planta Piloto instalada en el Campus de la Universidad de Alicante.

7.2. EXPERIMENTAL

Los procesos de flotación se llevaron a cabo en una columna de vidrio vertical, que fue construída por el personal del Taller de Soplado de Vidrio de la Universidad de Granada. La columna se diseñó de forma que el aire pasara, en sentido ascendente, a través de una placa porosa (diámetro de poro entre 20 y 40 micras) situada en la parte inferior de la columna.

La célula de flotación tenía una altura de 46 cm, un diámetro de 4 cm y una capacidad de 500 cm³. A una altura de 36 cm de la placa porosa se encontraba situada la entrada de agua, ésta provenía de un depósito colocado por encima de la célula de flotación. A 3 cm por encima de la entrada del agua y opuesta a ésta, estaba situada la salida para la recogida de espuma, la cual contenía la fracción del carbón flotado.

En conjunto, el sistema de flotación está constituido por los siguientes elementos:

1. Célula de flotación
2. Depósito de agua
3. Agitador magnético
4. Bala de aire
5. Medidor de flujo

Antes de comenzar una experiencia de flotación se acondicionaba la muestra, para ello se introducían en la célula de flotación 5 gramos de carbón, de tamaño conocido y secado en una estufa a 383 K, se le adicionaban 100 cm³ de agua y las concentraciones de espumante y de colector seleccionadas. El conjunto se agitaba magnéticamente durante 15 minutos (tiempo de acondicionamiento) para que el colector se adhiriera sobre la superficie de las partículas sólidas. Una vez transcurrido dicho tiempo, se agregaba agua hasta enrasar la columna, a la vez que se pasaba una corriente de aire a través de la misma. El caudal de aire empleado se redujo lo máximo posible con objeto de evitar el arrastre de las partículas de carbón por el gas. El tiempo de flotación en todas las experiencias realizadas fue de 5 minutos.

Posteriormente, para determinar el porcentaje de carbón flotado, éste se secaba durante 2 horas a 333 K y a continuación a 383 K hasta pesada constante.

En todas las experiencias de flotación el flujo de aire se optimizó para un valor de $102 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ y la velocidad de agitación magnética fue de 700 revoluciones por minuto.

Las experiencias de flotación se llevaron a cabo con dos carbones subbituminosos: A1 y A2. Estos carbones se molturaron y tamizaron, seleccionándose para este estudio los tamaños de partícula comprendidos entre: 0,063-0,5; 0,5-1,0 y 1,0-1,4 mm.

El espumante usado en todas las experiencias de flotación fue el alcohol diacetona, pero como colector se estudiaron dos kerosenos diferentes: Keroseno Topping y Keroseno Maya III.

Con objeto de conocer la efectividad del proceso de flotación en la reducción del contenido en materia mineral de la fracción flotada con relación al carbón original, se determinó el contenido en materia mineral y cenizas del carbón antes y después de someterlos al proceso de flotación. La materia mineral se determinó usando un equipo de obtención de cenizas a baja temperatura (LTA modelo 100-E); el quemado de las muestras se efectuaba utilizando aproximadamente 0,5 g de muestra, la cual se evacuaba a un vacío de 0,1 Torr. Posteriormente se fijaba un flujo de oxígeno de $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, una potencia de radiofrecuencia de 200 watos y se mantenía la presión de oxígeno en 1 Torr. Este proceso se continuaba hasta pesada constante de la muestra.

En contenido en cenizas se obtuvo siguiendo la norma n° D3174-73 de la ASTM. Para lo cual cantidades de entre 1 y 2 gramos de muestra seca, tamizadas entre 0,15 y 0,25 mm se colocaban en crisoles sin tapa y se introducían en un horno, haciendo subir la temperatura hasta 773 K en treinta minutos, y a partir de esta temperatura se seguía calentando hasta una temperatura final de 1083 ± 283 K, en otro período adicional de treinta minutos. Esta temperatura se mantenía durante un período de 4 horas. Una vez terminada la incineración se dejan enfriar

las cápsulas en el horno y una vez frías se pesan. El contenido en cenizas se calculó a partir de la relación entre el peso de la muestra y el de residuo de incineración.

7.3. RESULTADOS Y DISCUSION

Los carbones minerales utilizados en este trabajo proceden del mismo carbón de Puertollano usado en los Capítulos anteriores y cuyo contenido en cenizas originalmente era de 18,8 %, sin embargo, éste se redujo mediante lavados hidroneumáticos más o menos intensos en la propia mina hasta 11,5 % carbón A-1 y 8,0 % carbón A-2. El contenido en materia mineral de estos carbones es 17,0 % y 10,3 %, respectivamente.

Para estudiar la influencia del tamaño de partícula del carbón en el rendimiento de flotación, las condiciones de trabajo elegidas para estas experiencias han sido: una concentración de espumante y de colector de 10 $\mu\text{l/l}$, un flujo de aire de 100 $\text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ y una velocidad de agitación magnética de 700 r.p.m.. Las experiencias de flotación, para unas determinadas condiciones, se repitieron diez veces y los resultados del porcentaje flotado que se muestran en las diferentes Tablas es siempre el valor medio de las 10 experiencias de flotación. Los resultados obtenidos se exponen en la Tabla 7.1.

En la Tabla 7.1 se puede apreciar que el porcentaje de fracción flotada aumenta al disminuir el tamaño de partícula, y en este mismo sentido también aumenta el contenido en cenizas de cada fracción. Los mejores resultados se han obtenido para el carbón A-2, puesto que como se puede apreciar en dicha Tabla se han conseguido mayores porcentajes de la fracción flotada, sin embargo, la reducción del contenido en cenizas es menor que en el caso del carbón A-1.

La influencia de otros factores en el proceso de flotación del carbón A-2, tales como tipo de colector, concentración de colector y espumante, ultrasonidos y pH ha sido también estudiada.

Tabla 7.1.- Resultados obtenidos en el proceso de flotación de los carbones A-1 y A-2 en función del tamaño de partícula y el tipo de colector usado.

Carbón	Colector	% Cenizas Carbón original	Tamaño (mm)	Flotado (%)	% Cenizas Fracción flotada
A-1	Maya	11,5	1,4-1,0	26 ± 3	3,6
A-1	Maya	11,5	1,0-0,5	60 ± 3	5,5
A-1	Maya	11,5	0,5-0,063	64 ± 2	5,2
A-2	Maya	8,0	1,4-1,0	52 ± 3	4,0
A-2	Maya	8,0	1,0-0,5	60 ± 3	5,5
A-2	Maya	8,0	0,5-0,063	70 ± 2	6,5
A-2	Topping	8,0	1,4-1,0	40 ± 5	4,0
A-2	Topping	8,0	1,0-0,5	67 ± 2	6,0
A-2	Topping	8,0	0,5-0,063	83 ± 3	6,8

Para el estudio de la influencia del tipo de colector se han utilizado dos tipos de keroseno: Keroseno Topping y Keroseno Maya III. Los resultados obtenidos (Tabla 7.1) con ambos colectores son muy parecidos, si bien el porcentaje de la fracción flotada aumenta al usar keroseno Topping para tamaños de partícula pequeños, si bien esta fracción presenta un contenido en cenizas ligeramente superior. Para posteriores experiencias se seleccionó el tamaño de partícula de 1,4-1,0 mm y Keroseno Maya III como colector, con objeto de reducir el número de parámetros. Aunque con el tamaño de partícula seleccionado es con el que se obtiene el rendimiento más bajo éste es el más idóneo con vista a su uso como carbón de partida para obtener carbones activados de tamaño apropiado sin necesidad de usar aglomerante.

Tabla 7.2.- Resultados obtenidos en el proceso de flotación del carbón A-2 en función de la concentración de colector y espumante

[Colector]	[Espumante]	Tamaño	Flotado	M.mineral	Cenizas
$\mu\text{l/l}$	$\mu\text{l/l}$	mm	%	%	%
10	10	1,4-1,0	52 ± 3	6,0	4,0
20	20	1,4-1,0	60 ± 2	8,0	5,3

En la Tabla 7.2 se exponen los resultados obtenidos al usar diferentes concentraciones de colector y espumante. Se aprecia que al aumentar la concentración de colector y espumante aumenta la cantidad de carbón flotado en un 8 %, pero también aumenta el contenido en cenizas de esta fracción en 1,3 %.

Tabla 7.3.- Resultados obtenidos en el proceso de flotación del carbón A-2 al aplicar ultrasonidos

[Colector]	[Espumante]	Tamaño	Flotado	M.mineral	Cenizas
$\mu\text{l/l}$	$\mu\text{l/l}$	mm	%	%	%
10	10	1,4-1,0	50 ± 3	7,0	4,8
20	20	1,4-1,0	57 ± 3	7,0	5,6

El efecto de la aplicación de ultrasonidos a la muestra de carbón durante el proceso de flotación también ha sido estudiado. Los resultados obtenidos se exponen en la Tabla 7.3. Comparando estos resultados con los obtenidos sin aplicar ultrasonidos (Tabla 7.2) se observa que en estas nuevas condiciones experimentales no mejoran el rendimiento del proceso de flotación, por el contrario, la cantidad flotada es ligeramente inferior y la cantidad de cenizas de la fracción flotada aumenta ligeramente.

Cuando se estudia el proceso de flotación en función del pH del medio

de flotación (Figura 7.1) se observa que para valores de pH ácidos el porcentaje de flotación aumenta desde el 17 % al 70 % al pasar de pH 1 a 4, a partir de este valor sufre un ligero descenso hasta valores próximos a 52 % para pH = 5,4. A valores de pH mayores, la cantidad flotada aumenta hasta alcanzar valores próximos al 62 % a pH = 9, y para pH = 10 la cantidad flotada se reduce drásticamente. Los mínimos porcentajes de fracción flotada (≈ 15 %) se dan a pH = 1 y pH = 10, es decir cuando el medio de flotación es muy ácido o muy básico. Los pHs ácidos se consiguieron añadiendo al medio HCl y los básicos con NaOH.

El contenido en materia mineral de la fracción flotada sigue un perfil parecido al del porcentaje de flotado (Figura 7.2), de modo que a medida que la cantidad de carbón flotado es mayor, aumenta ligeramente el contenido en materia mineral del mismo.

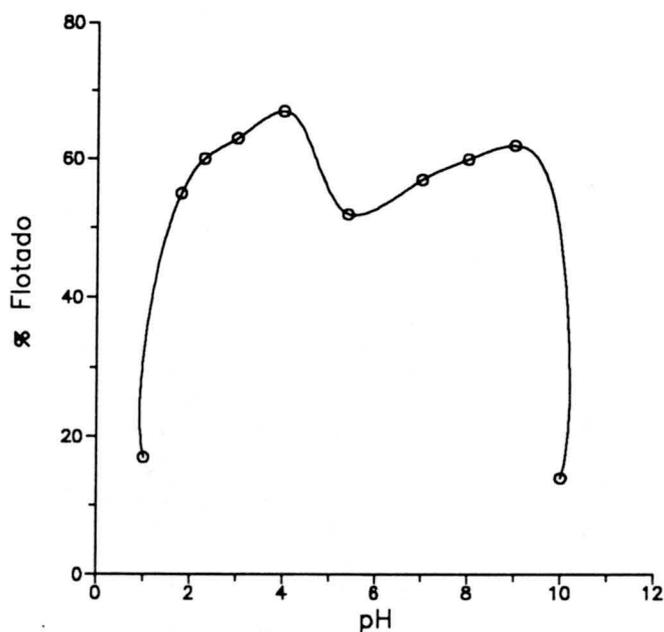


Figura 7.1.- Variación del % flotado en función del pH del medio de flotación

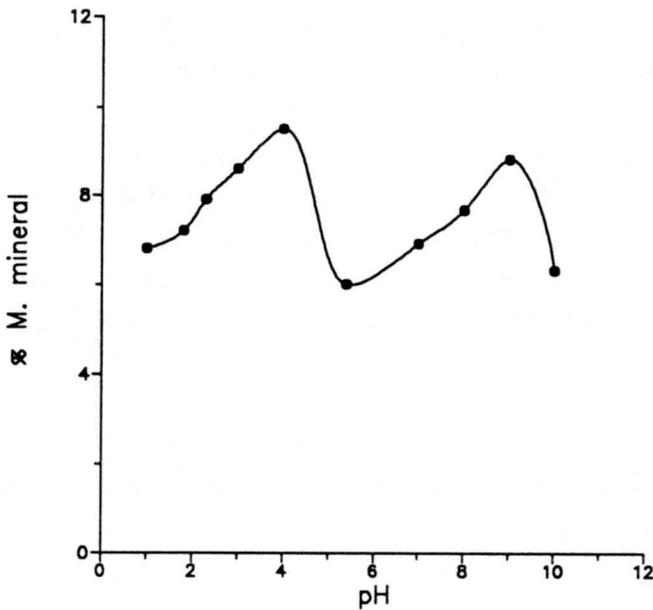


Figura 7.2.- Variación del % m. mineral en función del pH del medio de flotación

Tabla 7.4.- Angulo de contacto y tensión superficial del carbón A-2 en función del pH del medio de flotación.

pH	% Flotado	M.mineral	θ	τ (mN/m)
1,0	17	6,8	67	46,0
1,8	55	7,2	67	42,4
2,3	60	7,9	63	41,6
3,0	63	8,6	65	52,4
4,0	67	9,5	65	47,7
5,4	52	6,0	68	51,1
7,0	57	6,9	68	49,0
8,0	60	6,6	68	46,8
9,0	62	8,8	66	52,5
10,0	14	6,3	64	48,3

Tabla 7.5.- Análisis elemental del carbón A-2 flotado en función del pH

Muestra	% C	% H	% N	% S
A-1	68,07	4,56	1,99	0,83
A-2	69,25	4,38	1,94	0,63
A2 (pH=1)	72,13	4,66	2,09	0,82
A2 (pH=2,3)	70,99	4,64	2,12	0,88
A2 (pH=3)	71,45	4,62	2,16	0,87
A2 (pH=4)	70,78	4,49	2,08	1,07
A2 (pH=5,4)	71,11	4,60	2,18	0,76
A2 (pH=7)	71,75	4,60	2,32	0,70
A2 (pH=8)	71,67	4,67	2,38	0,87
A2 (pH=9)	72,06	4,82	2,53	0,96
A2 (pH=10)	73,59	4,92	2,85	0,73

Como se observa en la Tabla 7.4, los valores de ángulo de contacto del líquido de flotación sobre las partículas de carbón y los correspondientes a la tensión superficial carbón-medio de flotación no guardan una estrecha relación con el rendimiento del proceso de flotación, manteniéndose estos valores prácticamente constantes para todos los pHs estudiados.

El análisis elemental de las fracciones de carbón A-2 flotadas a los diferentes valores de pH indica que en éstas aumentan los porcentajes de C, H, N y S con relación al carbón original.

Tabla 7.6.- Análisis de los elementos más importantes en las muestras flotadas a diferente pH, referidos a la materia mineral.

Muestra	%Ca	%Fe	%Mg	%Al	%Mn	%K	%Na	%Ti	%Si
A1	1,83	2,64	0,23	4,33	0,06	0,71	5,50	7,20	77,5
A2	1,39	2,57	0,43	8,06	0,03	2,45	2,72	7,50	74,9
A2 _{pH=1,0}	2,50	2,30	0,13	5,40	0,03	5,15	49,4	8,10	27,0
A2 _{pH=2,3}	1,00	2,10	0,07	3,20	0,03	1,43	20,2	8,90	63,1
A2 _{pH=3,0}	1,00	3,50	0,08	3,30	0,06	2,05	12,4	9,10	68,5
A2 _{pH=4,0}	1,10	1,20	0,07	3,60	0,02	1,83	15,6	10,3	66,3
A2 _{pH=5,4}	1,00	2,60	0,08	4,20	0,04	1,51	23,7	7,54	59,3
A2 _{pH=7,0}	1,30	1,80	0,10	2,20	0,02	1,18	29,5	7,44	56,5
A2 _{pH=8,0}	1,00	2,10	0,07	4,30	0,02	1,74	41,3	11,5	38,0
A2 _{pH=10}	1,50	1,90	0,07	3,40	0,02	1,66	49,4	13,0	29,1

En las Tablas 7.6 y 7.7 se recoge el análisis de los elementos más importantes de la materia mineral de los carbones originales y de las diferentes fracciones de flotación. Los datos están referidos a la materia mineral presente (Tabla 7.6) y al carbón original (Tabla 7.7). Cabe destacar que, excepto Na y Ti, en general, el contenido de los diferentes elementos en la materia mineral disminuye con relación al correspondiente a la materia mineral del carbón original (Tabla 7.6). El contenido en Na experimenta un gran aumento en las fracciones flotadas a cualquier pH, siendo más acusado para valores de pH 1 y 10. Para estos valores de pH la reducción en el contenido en Si es el más drástico.

Tabla 7.7.- Análisis de los elementos más importantes en las muestras flotadas a diferente pH, referidos al carbón original.

Muestra	%Ca	%Fe	%Mg	%Al	%Mn	%K	%Na	%Ti	%Si
A1	0,31	0,45	0,04	0,74	0,010	0,12	0,93	1,22	13,2
A2	0,14	0,27	0,04	0,83	0,003	0,25	0,28	0,77	7,71
A2 _{pH=1,0}	0,17	0,16	0,01	0,35	0,002	0,35	3,36	1,93	1,84
A2 _{pH=2,3}	0,08	0,17	0,01	0,25	0,002	0,11	1,60	0,70	5,00
A2 _{pH=3,0}	0,09	0,30	0,01	0,28	0,005	0,18	1,06	0,78	5,90
A2 _{pH=4,0}	0,10	0,11	0,01	0,34	0,001	0,17	1,48	0,98	6,30
A2 _{pH=5,4}	0,06	0,16	0,01	0,25	0,002	0,10	1,42	0,45	3,56
A2 _{pH=7,0}	0,09	0,12	0,01	0,15	0,001	0,10	2,03	0,51	3,90
A2 _{pH=8,0}	0,07	0,14	0,01	0,28	0,002	0,12	2,72	0,76	2,51
A2 _{pH=10}	0,09	0,12	0,00	0,21	0,002	0,11	3,11	0,82	1,83

7.4. CONCLUSIONES

El contenido en cenizas de los carbones estudiados se reduce considerablemente al someterlos a un proceso de flotación adecuado, llegando a reducirse el contenido en cenizas hasta un 4 %. El rendimiento del proceso es función del : tamaño de partícula, colector usado y pH del medio de flotación; sin embargo otros factores experimentales como: concentración de colector y espumante, aplicación de ultrasonidos y flujo de aire por encima del flujo óptimo no afectan sensiblemente al rendimiento del proceso.

En todos los casos al aumentar el porcentaje de fracción flotada aumenta su contenido en cenizas, por ello, se debe de llegar a un compromiso entre la

cantidad flotada y el contenido en cenizas deseado, de acuerdo con ello, se deben elegir las condiciones experimentales idóneas.

7.5. BIBLIOGRAFIA

- (1) Brooks, B.F.; Bethell, J.P. *The Development of a Flotation-Filtration Reagent Sytem for Coal*, Presented at the VII th International Coal Preparation Congress, Donieck 1979.
- (2) Sablik, J. *Int. J. Miner. Process.* 1982, 9, 245.
- (3) Yarar, B.; Leja, J. *Flotation of Weathered Coal Fines from Western Canada*, Presented at the IX th International Coal Preparation Congres, New Delhi, 1982.
- (4) Davidson, R.M.; *Mineral effects in coal conversion*. Report No. ICTIS/TR 22 IEA Coal Research. London, 1983.
- (5) Morales, J. Tesis Doctoral. Universidad de Granada 1977.
- (6) Leja, J. *Proc. Second Int. Congr. Surface Activity*, London 1957, vol. 3, 273.
- (7) Fuerstenau, D.W.; Yamada, B.J. *Trans. AIME*, 1962, 223, 50.
- (8) Janczuk, B.; Wojcik, W.; Bialopiotrowicz, T. *Fuel*, 1989, 68, 917.
- (9) Janczuk, B.; Wojcik, W.; Bialopiotrowicz, T. *Indian Journal of Technology*, 1989, 27,193.
- (10) Janczuk, B.; Wojcik, W.; Bialopiotrowicz, T. *Separation Science and Technology*, 1990, 25, 689.
- (11) Galvez, A. Tesis Doctoral. Universidad de Granada 1993.