

Universidad de Granada

Facultad de Ciencias



Química Inorgánica

Tesis Doctoral

**COMPARACION DE DISTINTOS METODOS
DE PREPARACION DE CARBONES ACTIVOS
A PARTIR DE SUBPRODUCTOS AGRICOLAS**

MIGUEL MOLINA SABIO

~~Rev T 4-32~~

T 7/28

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA
- GRANADA -
Sala B
Estante 138
Número 97

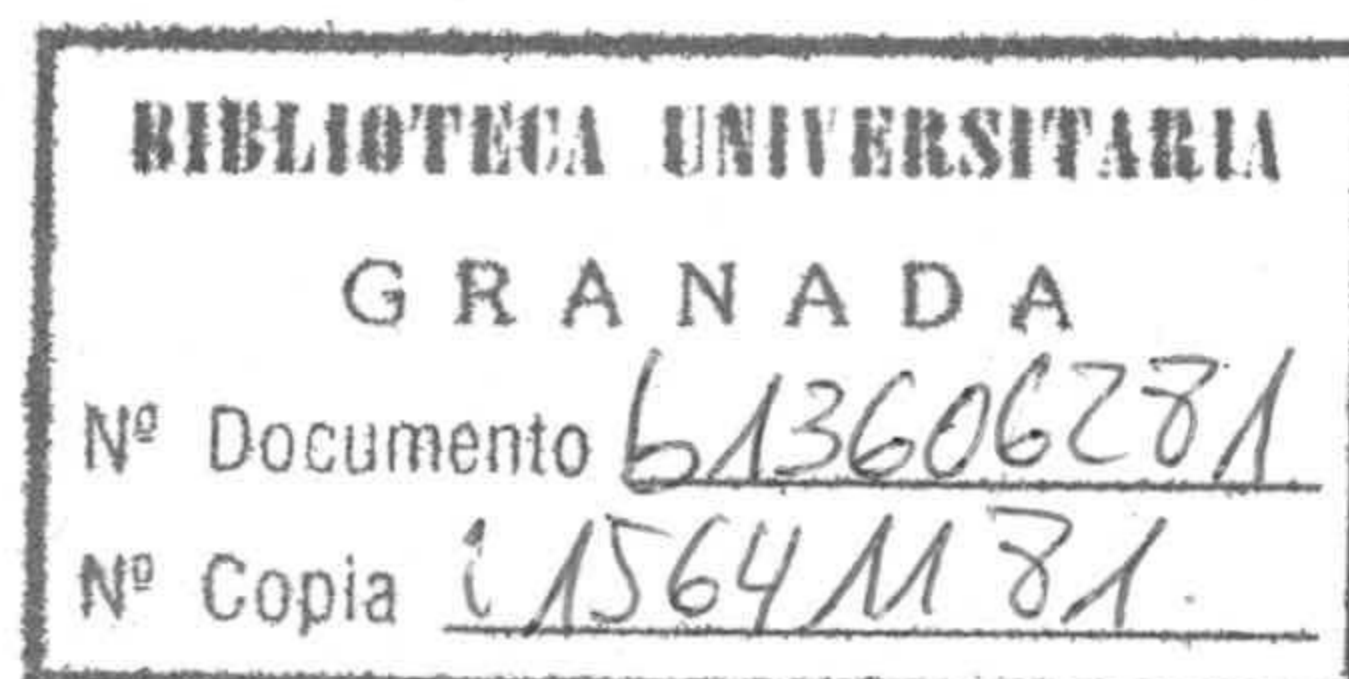
R.49.795

COMPARACION DE DISTINTOS METODOS DE PREPARACION DE CARBONES
ACTIVOS A PARTIR DE SUBPRODUCTOS AGRICOLAS

Tesis presentada para aspirar al Grado de Doctor en Ciencias.
Sección de Químicas

por

MIGUEL MOLINA SABIO



Realizada bajo la dirección del Catedrático de Química Inorgánica Prof. Dr. D. Juan de Dios López González, del Prof. Agregado Dr. D. Francisco Rodríguez Reinoso y del Prof. Adjunto Dr. D. Angel Linares Solano, en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada, y juzgada el día 17 de Octubre de 1981 en dicha Facultad por el siguiente Tribunal:

PRESIDENTE: D. Juan de Dios López González, Catedrático de Química Inorgánica de la Universidad Nacional de Educación a Distancia de Madrid.

VOCALES: D. Jesús Thomas Gómez, Catedrático de Técnica Física de la Facultad de Farmacia de Granada.

D. Fernando Camacho Rubio, Catedrático de Química Técnica de la Facultad de Ciencias de Granada.

D. Cristóbal Valenzuela Calahorro, Catedrático de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Extremadura.

SECRETARIO: D. Francisco Rodríguez Reinoso, Profesor Agregado de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de Granada.

Calificación obtenida: SOBRESALIENTE "CUM LAUDE"



A mis padres.

Quiero agradecer al Prof. Dr. D. Juan de Dios López González, al Prof. Dr. D. Francisco Rodríguez Reinoso y al Prof. Dr. D. Angel Linares Solano, su acertada dirección, consejos e interés demostrado en la realización de este trabajo.

Asímismo, quiero hacer constar mi agradecimiento a todos mis compañeros del Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada, que de algún modo me han ayudado en mi trabajo.

Por último, agradezco a la Srta. Gloria Liñán Cabrera el interés y cuidado con que ha realizado la mecanografía de esta Tesis.

INDICE

INDICE

	<u>Págs.</u>
I.- <u>INTRODUCCION</u>	1
1.1.- CARBONES ACTIVOS	1
1.2.- ADSORCION EN CARBONES ACTIVOS	8
1.3.- APLICACIONES DE LOS CARBONES ACTIVOS	16
1.4.- OBJETIVOS DEL PRESENTE TRABAJO	19
II.- <u>MATERIALES UTILIZADOS Y METODOS EXPERIMENTALES</u>	27
2.1.- MATERIAS PRIMAS	27
2.1.1.- HUESO DE ACEITUNA	27
2.1.2.- CASCARA DE ALMENDRA	28
2.2.- PROCESOS PREVIOS AL DE ACTIVACION	29
2.2.1.- PROCESOS DE CARBONIZACION	29
2.2.2.- TRATAMIENTO TERMICO CON AIRE.....	32
2.3.- PROCESOS DE ACTIVACION	33
2.4.- ADSORCION DE GASES	34
2.4.1.- SISTEMA DE ADSORCION DE GASES	34
2.4.2.- DETERMINACION DE LAS ISOTERMAS DE ADSOR- CION DE GASES	38
2.4.3.- TEMPERATURAS DE ADSORCION DE GASES Y SUSTANCIAS CRIOGENICAS	41
2.5.- ADSORCION DE SOLUTOS EN DISOLUCION.....	41
2.5.1.- ADSORCION DE PARANITROFENOL.....	43
2.5.2.- ADSORCION DE COLORANTES	48
2.5.2.1.- Azul de metileno	52
2.5.2.2.- Naranja II	57
2.5.2.3.- Violeta Cristal	57
2.5.2.4.- Azul de Victoria	64

	<u>Págs.</u>
2.6.- POROSIMETRIA DE MERCURIO	64
2.6.1.- DESCRIPCION DEL APARATO	72
2.6.2.- DETERMINACION DE UNA CURVA DE POROSIDAD.	74
III.- <u>RESULTADOS EXPERIMENTALES</u>	77
3.1.- PROCESOS PREVIOS AL DE ACTIVACION.....	77
3.1.1.- PROCESOS DE CARBONIZACION.....	77
3.1.2.- TRATAMIENTO TERMICO CON AIRE.....	79
3.2.- PROCESOS DE ACTIVACION.....	82
3.3.- ADSORCION DE GASES.....	88
3.3.1- ISOTERMAS DE ADSORCION.....	88
3.3.1.1.- Adsorción de N ₂ a 90K	89
3.3.1.2.- Adsorción de N ₂ a 77K	89
3.3.1.3.- Adsorción de CO ₂ a 273K	104
3.3.2.- SUPERFICIE EQUIVALENTE.....	104
3.3.2.1.- Superficie equivalente a partir de los datos de adsorción de N ₂ a - 77K	143
3.3.2.2.- Superficie equivalente a partir de los datos de adsorción de N ₂ a 90K	151
3.3.2.3.- Superficie equivalente a partir de los datos de adsorción de CO ₂ a 273K	151
3.4.- ADSORCION DE SOLUTOS EN DISOLUCION.....	151
3.4.1.- ISOTERMAS DE ADSORCION EN DISOLUCION....	160
3.4.1.1.- Adsorción de paranitrofenol a 298K.	160
3.4.1.2.- Adsorción de colorantes a 298K....	166
3.4.1.2.1.- Azul de metileno.....	166
3.4.1.2.2.- Naranja II.....	177
3.4.1.2.3.- Violeta Cristal.....	177
3.4.1.2.4.- Azul de Victoria.....	188
3.4.2.- SUPERFICIE APARENTE	188

	<u>Págs.</u>
3.4.2.1.- Superficie aparente a partir de los datos de adsorción de paranitrofenol a 298K	199
3.4.2.2.- Superficie aparente a partir de los datos de adsorción de colorantes	199
3.5.- POROSIMETRIA DE MERCURIO.....	204
3.5.1.- DISTRIBUCION DE VOLUMENES DE POROS.....	205
3.5.2.- DENSIDAD	239
IV.- <u>DISCUSION DE RESULTADOS</u>	245
4.1.- POSIBLES MEJORAS EN EL PROCESO DE PREPARACION DE CARBONES ACTIVOS.....	245
4.1.1.- METODOS DE PREPARACION.....	246
4.1.1.1.- Procesos previos al de activación.	247
4.1.1.2.- Procesos de activación.....	251
4.1.2.- CARACTERIZACION DE LAS MUESTRAS.....	262
4.1.2.1.- Isotermas de adsorción.....	262
4.1.2.2.- Superficies equivalentes o aparentes	285
4.1.2.3.- Porosidad.....	315
4.1.3.- EVOLUCION DE LA SUPERFICIE EQUIVALENTE EN FUNCION DEL RENDIMIENTO GLOBAL DEL PROCESO DE PREPARACION.....	341
4.2.- INFLUENCIA DE LA MATERIA PRIMA.....	348
4.3.- ADSORCION DE SOLUTOS EN DISOLUCION COMO TECNICA COMPLEMENTARIA PARA LA CARACTERIZACION DE LAS MUESTRAS.....	364
V.- <u>CONCLUSIONES</u>	375
VI.- <u>BIBLIOGRAFIA</u>	379

1.- INTRODUCCION

1.- INTRODUCCION

1.1.- CARBONES ACTIVOS

Los carbones activos son materiales constituidos fundamentalmente por carbono, preparados a partir de sustancias orgánicas de origen biológico, de forma que se produzca un considerable desarrollo de su estructura interna, la cual, debido a determinadas propiedades superficiales, puede adsorber compuestos muy diversos, tanto gaseosos como solutos en disolución.

El término general de "carbon" es muy amplio y no está perfectamente definido, puesto que existe una gran variedad de materiales muy diferentes entre sí que reciben idéntica denominación. Esto trae como consecuencia la existencia de numerosas clasificaciones de estos materiales, ninguna de las cuales está completamente aceptada. Una de las más adecuadas (1), clasifica los carbones en los siguientes grupos :

a) Carbones minerales, denominación reservada a los carbones naturales, tales como la antracita, lignito, etc.

b) Carbones preparados por pirolisis de diversos materiales, como son la madera, resinas sintéticas etc, que pueden ser no activados (con estructura porosa poco desarrollada) o activados. En este grupo están incluidos los carbones activos, que pueden prepararse a partir de sustancias de origen biológico, tales como madera, carbones minerales, cáscara de coco, azúcar, etc. o de polímeros como Saran, cloruro de polivinilo y diversos plásticos.

c) Negros de carbón, preparados por "quemado" de sustancias orgánicas con alto contenido de carbón, como hidrocarburos gaseosos, aceites, etc. Estos materiales pueden ser o no porosos, dependiendo del material de partida y del procedimiento de preparación.

d) Carbones puros. Son materiales de muy alta pureza, en los que no se ha desarrollado la porosidad. En este grupo existen carbones cristalinos como el grafito y diamante, y no cristalinos como el carbón vítreo.

La estructura de todos estos materiales carbonosos, con excepción del diamante, es similar a la estructura grafítica, aunque bastante menos ordenada que ésta (2). Como es conocido, el grafito está constituido por capas planas de átomos de carbono ordenados en hexágonos regulares (Figura 1.1); la distancia entre átomos contiguos en una capa plana es de 1'42 Å y la existente entre dos capas planas paralelas es de 3'35 Å. En un grafito perfecto, el ordenamiento es total y no existen defectos de ningún tipo en la red cristalina. Ahora bien, tanto en el grafito natural como en el artificial, existen unos defectos cristalinos, en mayor o menor proporción, que deforman la estructura teórica, perfectamente ordenada. El resultado es un grafito constituido por microcristales con un ordenamiento relativamente perfecto, cuyos tamaños varían desde unas decenas a unos centenares de Angstrons. Estos microcristales están, a su vez, orientados entre sí de una manera imperfecta, es decir, desordenados, aunque con orientaciones preferentes.

Al aumentar la concentración de defectos, la orientación de los microcristales grafíticos va disminuyendo, al igual que lo hace el espesor de las capas grafíticas, alejándose cada vez más de la estructura ideal del grafito, y obteniéndose una nueva estructura que, aunque sigue siendo laminar, el apilamiento de las capas está de una forma totalmente desordenada; ésta es la que actualmente se denomina como estructura turbostrática (Figura 1.1).

Todos los carbones, incluyendo los carbones activos y con excepción del diamante, poseen una estructura turbostrática en la que los microcristales grafíticos están orientados al azar y sus dimensiones más frecuentes son de un grosor de 9 a 12 Å y una anchura de alrededor de 20 a 30 Å; es decir, estos microcristales contienen alrededor de tres

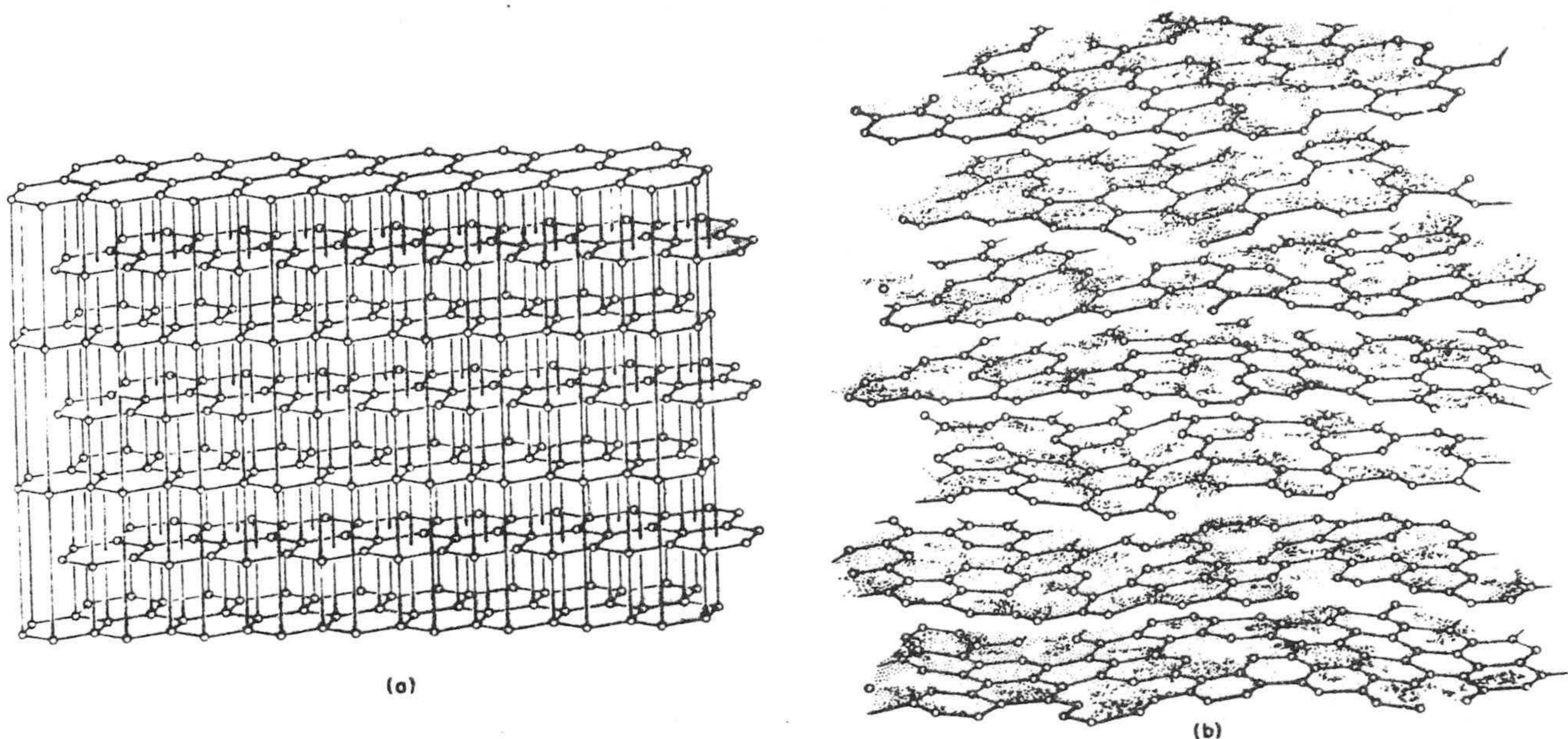


FIGURA 1.1.- Esquema de una red gráfica ideal (a) y una estructura turbostrática (b)

capas planas gráficas paralelas y con una anchura de alrededor de nueves veces la correspondiente a un hexágono gráfico. Estos valores son solamente orientativos, puesto que pueden variar ampliamente, dependiendo de las condiciones experimentales de preparación y del material de partida. El desordenamiento entre capas gráficas debido a la concentración de defectos en la red cristalina trae como consecuencia la existencia de unos huecos vacíos, entre los microcristales, denominados poros.

Los carbones activos suelen proceder de sustancias orgánicas (de origen biológico principalmente) con un contenido relativamente alto de carbón. Por un tratamiento de carbonización, es decir, por pirólisis, generalmente en atmósfera de nitrógeno, el producto orgánico va a ir enriqueciéndose en carbono al aumentar la temperatura y tiempo del proceso, obteniéndose un residuo carbonoso que puede ser o no grafitizable (3). Este producto no activado posee ya una estructura turbostrática, desordenada, y presenta una densidad muy inferior a la del grafito, como consecuencia del volumen de

poros existente en él. Aunque el mecanismo de descomposición térmica es complejo, y varía con la naturaleza del material de partida y las condiciones fijadas, es decir, temperatura, tiempo y gas inerte, básicamente ocurren tres clases de reacciones :

a) Reacciones monomoleculares, en las que ocurre una ruptura del precursor orgánico, liberándose componentes volátiles, alquitranes y gases (principalmente hidrógeno y metano). Estas reacciones en materiales celulósicos comienzan a producirse a partir de 200°C, liberándose gran cantidad de productos, tanto gaseosos como líquidos.

b) Reacciones de condensación, en las que hay ciertos reordenamientos químicos en el sólido resultante del tratamiento térmico, dando lugar a compuestos aromáticos polinucleares.

c) Cambios físicos en las disposiciones de las grandes unidades (microcristales), que van a determinar las propiedades físicas del carbón resultante (4).

El tamaño de los cristales grafíticos está influenciado fundamentalmente por la temperatura de carbonización, y el carbón producido de esta manera, a pesar de tener un volumen de poros relativamente grande, presenta muy poca capacidad de adsorción ya que los poros están parcialmente tapados o bloqueados, resultando prácticamente inaccesible la superficie interna de las partículas de carbón. Ahora bien, a pesar de que el producto carbonizado posee una pequeña capacidad adsorbente, su estructura porosa es de gran importancia en las propiedades finales del carbón activo, cuya textura viene condicionada por la del carbonizado y el proceso de activación.

La capacidad de adsorción del producto carbonizado puede aumentarse por exposición del carbón a la acción, a temperaturas elevadas, de gases oxidantes, es decir, sometiéndolo al proceso de activación. Durante este proceso se eliminan los átomos de carbono más externos y menos ordenados entre microcristales, dando lugar a espacios vacíos o poros.

Aquellos átomos de carbono situados en las aristas y en

los vértices de los microcristales, así como los situados en lugares defectuosos de la red cristalina son más reactivos porque sus valencias no están completamente saturadas. Estos lugares son llamados "centros activos" y representan un porcentaje pequeño de la superficie total del carbón expuesta al agente activante. Algunos autores suponen que el carbonizado tiene diferentes clases de centros activos, cada uno específico frente a un agente activante (5). La reacción de éste con el carbonizado transcurre mediante una previa quimisorción de las moléculas activantes en los citados centros activos, con formación de complejos superficiales que, por posterior ruptura, dada la temperatura de activación, conduce a su evolución de la superficie como dióxido o monóxido de carbono (6). Como resultado de esto, nuevos átomos de carbono quedarán expuestos sobre la superficie y, de esta forma, nuevos centros activos estarán preparados para continuar la activación. Dado que la eliminación del material no se produce de una manera uniforme, como consecuencia del distinto grado de cristalinidad que poseen los átomos de carbono, la activación dará lugar a la formación de nuevos poros y, en definitiva, a heterogeneidades superficiales. Estos poros que se crean y los que se van abriendo por eliminación de átomos que los bloqueaban, se van a ir modificando en fases posteriores de activación como consecuencia del ataque a que son sometidos los átomos de carbono que los forman. Al mismo tiempo, se estará produciendo la formación de poros mayores por el completo quemado de las paredes existentes entre poros adyacentes (1). Esto induce a un considerable aumento del tamaño de los poros así como del volumen de los mismos.

Los agentes de activación más ampliamente utilizados son el dióxido de carbono y el vapor de agua, ambos a temperaturas de reacción relativamente elevadas por tratarse de procesos endotérmicos. Sin embargo, sería posible utilizar temperaturas más bajas si se empleara oxígeno o aire como agente oxidante, pero entonces la reacción sería exotérmica y puede conducir a calentamientos locales y a que las condiciones operatorias no puedan definirse rigurosamente, ya que el control de la temperatura real de la muestra sería muy dudoso.

Se puede concluir entonces diciendo que la activación - va a ser un proceso decisivo que determina las propiedades físico - químicas finales de un carbón activo (7), y que el material de partida juega un papel fundamental ya que la textura porosa del carbonizado, que va a condicionar la porosidad del producto final, depende de la naturaleza de este material original.

El resultado de estos procesos de carbonización y activación será un carbón activo que suele poseer una textura porosa muy variada, no solo en lo que se refiere a la forma y tamaño de los poros sino también en la distribución de los mismos, aunque, generalmente, en una muestra determinada existen unas dimensiones privilegiadas (7), que normalmente reflejan la estructura del material original.

Aun cuando hay muchos intentos de clasificación de los poros, se suele aceptar actualmente la dada por la IUPAC (8) que hace tres grupos atendiendo a las dimensiones : a) macroporos, que son poros con diámetro superior a 50 nm, b) mesoporos o poros de transición, con dimensiones comprendidas entre 50 y 2 nm y c) microporos, con diámetro inferior a 2 nm. Dentro de los microporos, se suele añadir una subdivisión de tipo práctico, llamando submicroporos a aquellos que poseen dimensiones del tamaño de las moléculas más pequeñas.

Con objeto de dar una idea más intuitiva de la porosidad, en la Figura 1.2 se ha representado una partícula de carbón que contiene todos los tipos de poros mencionados.

Si se secciona una partícula de carbón activo se puede apreciar una gran variedad de poros, tanto en forma como en tamaño. Ahora bien, en un carbón activo suelen predominar los poros de pequeño tamaño, es decir, los microporos, aunque también existan meso y macroporos en menor cuantía. Precisamente estos últimos son los

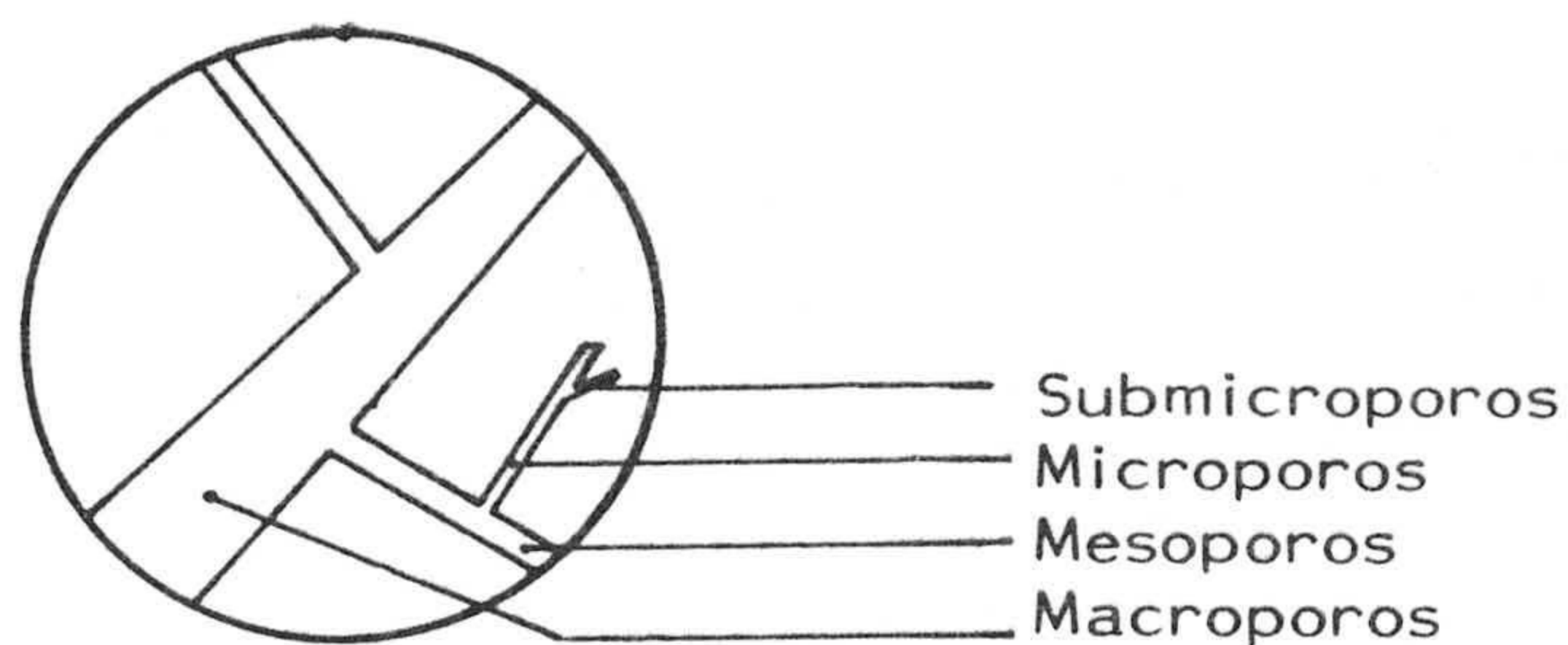


FIGURA 1.2.- Esquema de la textura porosa de los carbones activos

que van a permitir el acceso de las moléculas de adsorbato hacia el interior del carbón, es decir, hacia los microporos.

Los macroporos de un carbón activo suelen proceder de fisuras y espacios intersticiales presentes en el carbonizado, reflejando la estructura del material del que procede. Estos poros son visibles al microscopio óptico y representan sólo una pequeñísima fracción de la superficie específica del sólido. Por tanto, no van a jugar un papel muy importante en la capacidad adsorbente del sólido aunque, como se ha mencionado ya, sirven para facilitar el transporte de las moléculas desde la superficie externa hacia el interior de las partículas del carbón.

Los mesoporos o poros de transición suelen producirse, - bien en el proceso de carbonización, como defectos entre microcristales, o bien en los procesos de activación como enlaces entre dichos microcristales que se ensanchan al eliminarse gradualmente el material. La importancia de este tipo de poros en los carbones activos es muy grande, sobre todo en sistemas donde el adsorbente se presente en forma granular y la concentración de sustancia a adsorber sea alta. En estos casos, la etapa limitante de la cinética de adsorción va a ser la correspondiente al transporte del adsorbato desde la superficie externa del carbón hacia el interior y los mesoporos van a jugar un papel muy importante; de ahí que se les llame también "poros de difusión".

Los carbones activos con porosidad transicional desarrollada, llegan a poseer un volumen de mesoporos de $0.7 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ y unos valores de superficie específica de mesoporos de hasta alrededor de $400 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (9); por esto suelen ser usados para decolorar disoluciones en las que el soluto posee un tamaño molecular grande o está constituido, incluso, por partículas coloidales.

Los microporos se originan en los procesos de activación, en parte por eliminación de los átomos de carbono ordenados defectuosamente y en parte por eliminación de los átomos que obstruyen poros cerrados o bloqueados, haciéndolos accesibles desde la superficie externa. Estos poros presentan unas dimensiones parecidas a las de las moléculas que van a adsorberse y son los responsables de la casi totalidad de la superficie específica del adsorbente. Esto trae consigo que sean prácticamente los responsables de casi la totalidad de la capacidad de retención de gases y vapores, así como de la de los solutos en disolución, siempre que las moléculas que se adsorban sean de dimensiones del mismo orden o menores que las de estos poros; de ahí que se les llame también "poros de adsorción".

1.2.- ADSORCION EN CARBONES ACTIVOS

En general, siempre que un sólido adsorbente se pone en contacto con un gas o con un soluto en disolución, la presión del gas o la concentración de la disolución disminuirá como consecuencia del proceso de adsorción. En la interfase sólido-gas ó sólido-líquido hay un aumento de la concentración de adsorbato, el cual se empaqueta más estrechamente en esta zona que en el resto del sistema.

La adsorción es una consecuencia del campo de fuerzas existente en la superficie del adsorbente, que atrae las moléculas de gas o de solutos en disolución. Estas fuerzas de atracción que existen en el sólido pueden ser de dos clases, físicas y químicas,

por lo que los procesos de adsorción pueden ser de dos tipos : adsorción física o fisisorción y adsorción química o quimisorción.

Son muchos los estudios realizados para dilucidar el papel relativo que desempeñan las fuerzas físicas o químicas en los fenómenos de adsorción (10)(11)(12). La adsorción física se debe principalmente a fuerzas de Van der Waals de dispersión, que tienen naturaleza atractiva, y a fuerzas repulsivas de acción a corta distancia (11). Esto indica que la unión entre las moléculas adsorbidas y el adsorbente es débil. No hay pues, compartición ni cesión de electrones y no se trata realmente de un enlace químico. Además, la dependencia de estas fuerzas con la distancia es tal que la primera capa de moléculas adsorbida está fuertemente unida al adsorbente, pudiéndose unir más débilmente a esta capa otras capas de moléculas con una energía de adsorción mucho más pequeña, dando lugar a la adsorción en multicapa. Esto demuestra la falta de especificidad en el proceso, en contraposición con la adsorción química, que es bastante específica, ya que existe un enlace químico entre la superficie del adsorbente y la molécula adsorbida, lo que da lugar a que la unión sea más fuerte que en el proceso de fisisorción, no dándose la formación de multicapa.

A veces es difícil diferenciar entre interacciones físicas y químicas para el caso de la adsorción en disolución, ya que el criterio de que en un proceso de quimisorción el resultado es la formación de una capa de moléculas adsorbidas, como máximo, mientras que en la adsorción física hay formación de multicapa adsorbida (13), no puede tomarse de forma muy estricta. En la adsorción de solutos en disolución la interacción de las moléculas de soluto con las moléculas de disolvente es casi siempre significativamente más alta que la interacción entre las moléculas de soluto y así, después de la formación de la primera capa sobre la superficie del sólido, no suele haber formación de multicapa. El resultado de la ausencia de formación de multicapa da lugar a que el uso del parámetro superficie cubierta no sea adecuado como un método de distinguir entre adsorción

física y química. Este tipo de interacción no existe en sistemas en fase gaseosa ya que éstos solo constan de dos componentes, sólido y gas.

Dada la naturaleza no polar que en un principio presentan los carbones activos, cabe suponer que en ellos tendrán lugar preferentemente fenómenos de adsorción física, aunque, como se mencionará más adelante, la presencia de grupos superficiales puede modificar parcialmente esta situación.

Cuando un sólido poroso se pone en contacto con un gas en un espacio cerrado a una determinada presión, el sólido comienza a adsorber gas. Esta adsorción se pone de manifiesto, en un sistema gravimétrico, por una reducción gradual de la presión del gas y por un aumento del peso del sólido. Al cabo de cierto tiempo la presión permanece constante, así como el peso del adsorbente.

La cantidad de gas adsorbida, por gramo de sólido, depende de la presión de equilibrio, P , de la temperatura a la que se ha realizado la adsorción, T , y también de la naturaleza del gas y del sólido. Para un adsorbato dado que se adsorbe en un sólido determinado, y manteniendo fija la temperatura, hay una relación entre la cantidad adsorbida y la presión. Esta relación constituye la isoterma de adsorción.

La representación gráfica de la isoterma de adsorción tiene una forma que depende de la naturaleza del sistema adsorbato-adsorbente considerado en su conjunto. La mayoría de las isotermas de adsorción de gases puede enclavarse dentro de los cinco tipos de la clasificación de Brunauer, Deming, Deming y Teller -BDDT- (14), representadas en la Figura 1.3. Recientemente se han encontrado un gran número de isotermas en escalera, que no están incluidas en ninguna clasificación, y parecen ser características de sólidos no porosos que poseen superficies muy uniformes.

Las isothermas tipo I son características de sólidos microporos. La adsorción de sólidos no porosos da isothermas tipo II, pero en el caso en el que la interacción adsorbente-adsorbato sea muy débil, la forma de la isoterma encuadra en el tipo III de esta clasificación. Las isothermas tipo IV suelen presentarse en sistemas en los que el adsorbente es mesoporoso y si se trata de sólidos porosos en los que la interacción adsorbente-adsorbato es muy débil la isoterma tiende hacia la forma V de la clasificación de BDDT.

En el caso de la adsorción de solutos en disolución, cuando el sólido se pone en contacto con un líquido que tiene disuelto el compuesto a adsorber, ocurre un cambio de concentración en la interfase sólido-líquido, acumulándose el soluto en la superficie del sólido adsorbente y estableciéndose un equilibrio entre la concentración en la interfase y el resto del líquido (15). De forma análoga a lo que ocurría en la adsorción de gases la cantidad adsorbida de soluto por gramo de carbón depende de la concentración de equilibrio de la disolución, C , de la temperatura a la que se ha efectuado la adsorción, T , y de la naturaleza del adsorbente y del

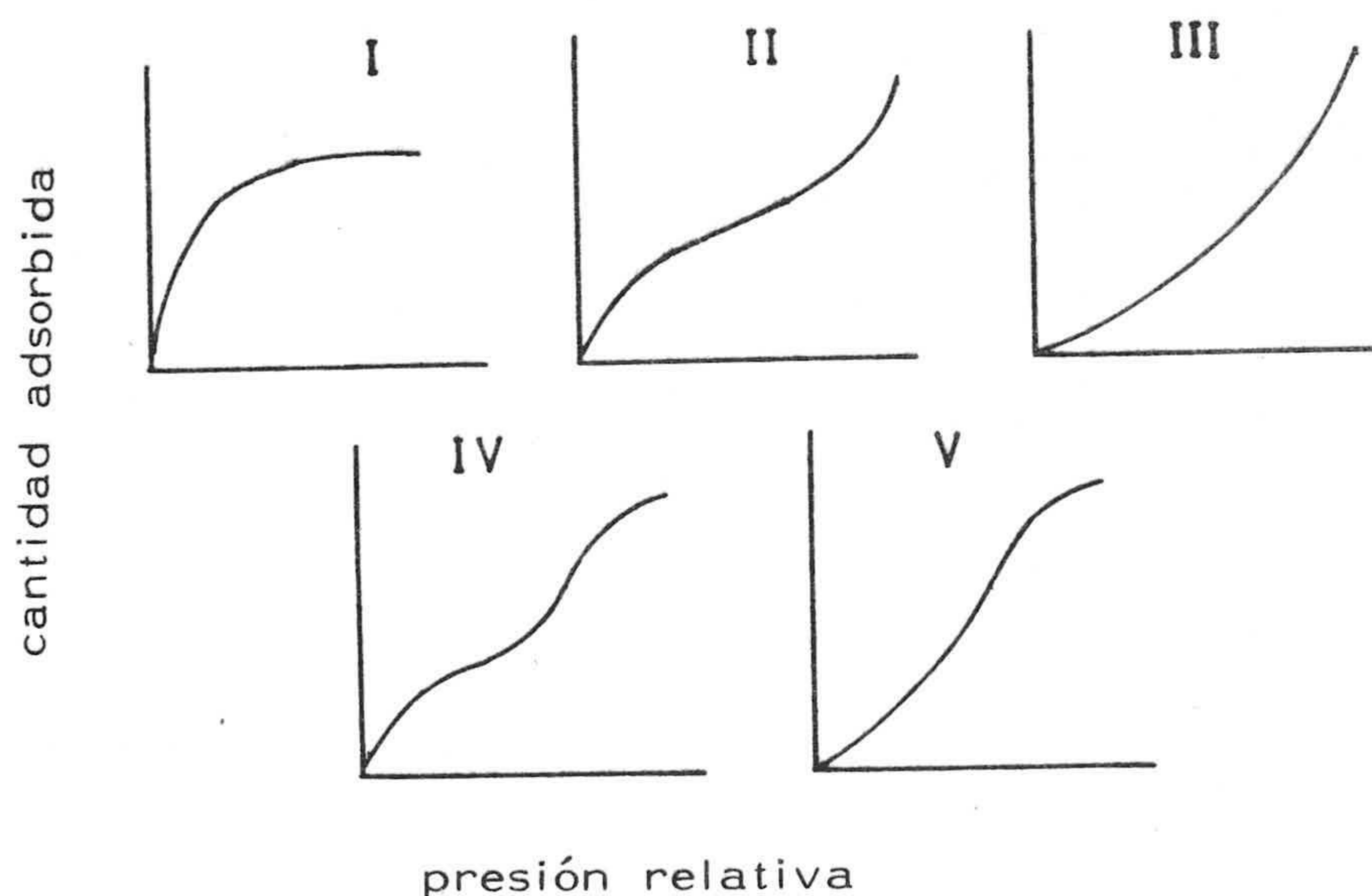


FIGURA 1.3.- Clasificación de las isothermas de adsorción de gases (B.D.D.T)

soluto a adsorber. La isoterma de adsorción se obtendría del mismo modo, por representación gráfica de la cantidad adsorbida de un soluto dado para una muestra dada en función de la concentración de la disolución, a temperatura constante. Ahora bien, la cantidad de soluto adsorbida se determina en este caso por medida del cambio de concentración de adsorbato a lo largo del proceso de adsorción. Esto supone implícitamente que el segundo componente (disolvente) no va a intervenir en el proceso de adsorción, considerándolo exclusivamente como el espacio por donde va a moverse el soluto (16). Este concepto puede ser aproximadamente válido para algunos sistemas pero no para otros, ya que la presencia del disolvente complica, en muchos casos, el estudio de la adsorción en disolución, dando lugar a una gran variedad en la forma de las isotermas, que dificulta notablemente una clasificación racional de éstas y complica su interpretación.

Giles y colaboradores (17) clasifican las isotermas de adsorción de solutos orgánicos en cuatro grandes grupos, relacionando el mecanismo de adsorción con la forma de la isoterma, de tal manera que se puede obtener información acerca de dicho mecanismo de acuerdo con la naturaleza del soluto y la superficie del adsorbente. Las cuatro clases de isotermas se denominan *S*, *L*, *H* y *C*, representadas en la Figura 1.4. Esta clasificación se ha realizado atendiendo a la pendiente inicial que posea la isoterma de adsorción, que indica cómo se va ocupando la superficie del adsorbente al aumentar la concentración de la disolución. Cuanto más soluto vaya

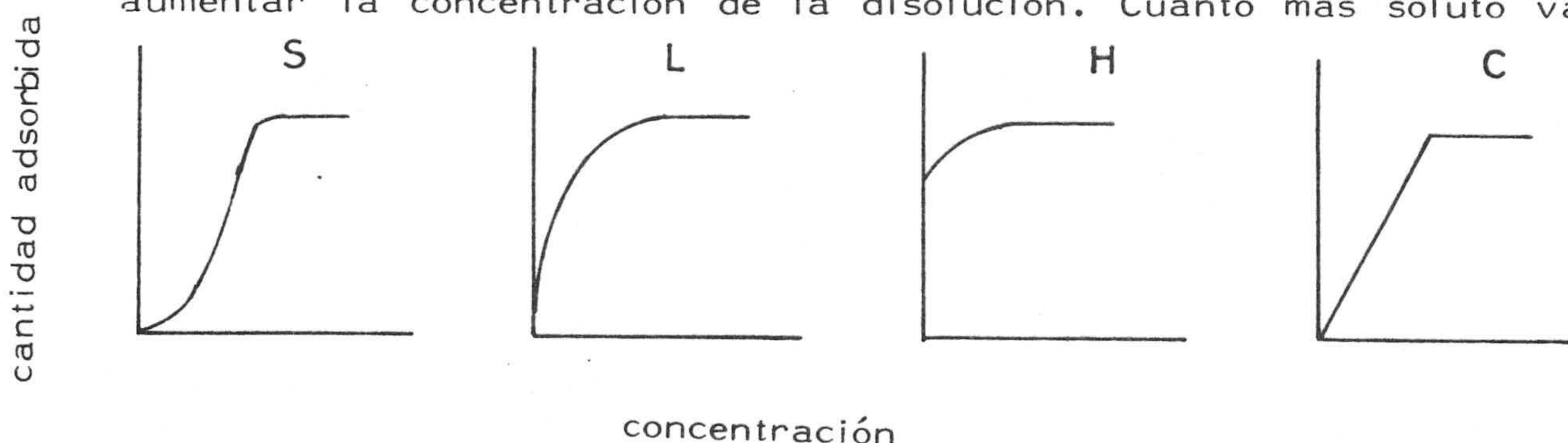


FIGURA 1.4.- Clasificación de las isotermas de adsorción de solutos orgánicos en disolución

adsorbiéndose en el carbón hay menos probabilidad de que las moléculas de adsorbato encuentren un sitio adecuado donde puedan ser adsorbidas, es decir, para que vayan adsorbiéndose cantidades mayores de soluto, la disolución externa deberá ser cada vez más concentrada. Efectivamente, esto ocurre en las isothermas tipo *L* y *H* pero no en la isoterma *S*. En este último tipo de isoterma lo que ocurre es justamente el efecto opuesto, es decir, cuanto más soluto ha sido adsorbido, más fácilmente puede adsorberse soluto adicional, al ir aumentando la concentración de la disolución. En las isothermas tipo *C*, en cambio, la posibilidad de encontrar sitios vacantes donde el adsorbato pueda ser retenido se mantiene constante hasta llegar a la saturación.

Se va a comentar muy brevemente cuáles son los sistemas adsorbente-adsorbato que suelen presentar cada tipo de isoterma, ya que la forma de ésta, igual que ocurría en la adsorción de gases, va a depender conjuntamente de ambos componentes.

La isoterma tipo *S* usualmente aparece cuando se cumplen las tres condiciones siguientes :

a) La molécula de soluto es monofuncional en el sentido de que posea un residuo hidrofóbico relativamente grande (de más de cinco átomos de carbono) y una marcada localización de las fuerzas de atracción por el adsorbente en una sección muy estrecha de su periferia, debido a la existencia de un grupo polar por el que va a fijarse a la superficie del adsorbente. En estas condiciones ocurre una adsorción cooperativa entre las moléculas adsorbidas, en la que una molécula de soluto es más estable estando adsorbida cuando hay otras ya fijadas en lugares adyacentes de la superficie del adsorbente. En la Figura 1.5 se esquematiza este tipo de adsorción. La molécula a se ha adsorbido más fácilmente que la b por la presencia de otras moléculas de su alrededor.

b) La atracción intermolecular en el soluto es moderada,

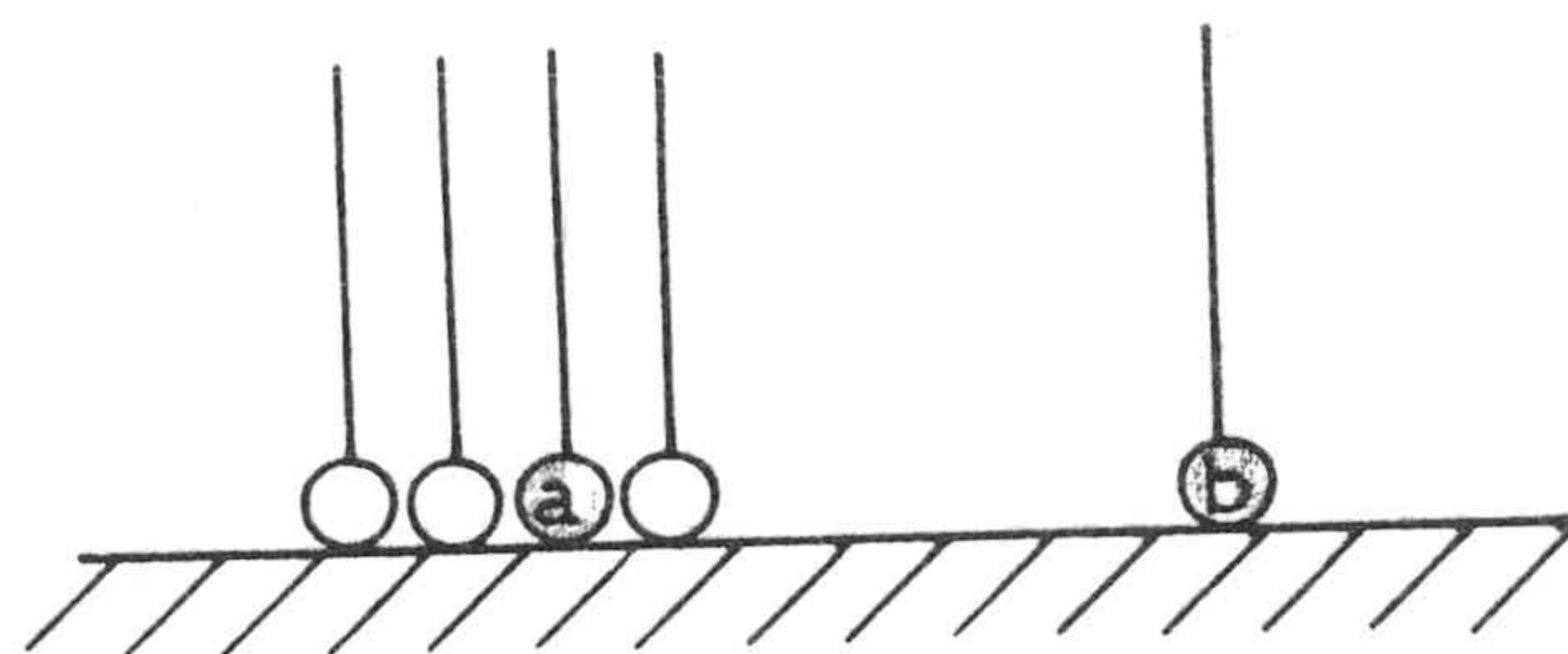


FIGURA 1.5.- Adsorción cooperativa

dando lugar a un empaquetamiento regular y en posición vertical en la capa adsorbida.

c) La molécula de soluto encuentra una fuerte competición para la adsorción frente a las del disolvente u otras especies adsorbidas.

En la isoterma L la curvatura inicial indica que al aumentar el número de sitios ocupados, va aumentando progresivamente la dificultad de encontrar sitios asequibles en el adsorbente que puedan retener más moléculas de soluto. Las isotermas de adsorción tipo L se presentan en sistemas en los que las moléculas adsorbidas se fijan fácilmente en posición plana o si se adsorben en posición vertical hay muy poca competición con el disolvente.

La isoterma H puede considerarse como un caso especial de la del tipo L en la que el adsorbente tiene una afinidad muy alta por el soluto, de tal forma que en disoluciones diluídas la adsorción es tan fuerte que la concentración de la disolución se hace nula, o al menos es tan pequeña que se escapa del intervalo de medida. La parte inicial de la isoterma es, por tanto, totalmente vertical. Esto se da normalmente en sistemas en los que las especies adsorbidas son unidades grandes, tales como micelas o moléculas poliméricas.

La isoterma C está caracterizada por un aumento lineal de la adsorción con la concentración de la disolución hasta un valor máximo en el que ocurre un cambio brusco a una línea horizontal. Normalmente suele darse este tipo de isotermas en adsorbentes porosos con regiones de diferente grado de cristalinidad.

Una vez que se hayan ocupado todos los sitios asequibles de la superficie del adsorbente, éste se ha saturado en su primer grado, y si el soluto tiene alta afinidad por el disolvente y baja afinidad por la capa de moléculas ya adsorbida, la posibilidad de que se retenga más cantidad de soluto es bastante menor que en el caso de la adsorción de gases en la que suele darse la adsorción en multicapa. Esto trae consigo el que, en algunos casos, se presente una gran meseta a partir de una cierta concentración de la disolución, y esta meseta va a permitir deducir el valor de la capacidad de la monocapa de un adsorbente determinado.

Ahora bien, en adsorbentes microporosos, como son los carbones activos y, particularmente si se presentan en forma granular, los valores de la monocapa obtenidos van a variar significativamente en función de las dimensiones de la molécula del adsorbato utilizado. Esto es debido a que el diámetro de los poros es muy pequeño, es decir, del orden de las dimensiones de las moléculas que van a adsorberse. Si las dimensiones de estas moléculas son menores que la anchura de los microporos, el adsorbato entrará hacia el interior del carbón, permitiendo ser adsorbido por este tipo de poros y el valor obtenido correspondiente a la monocapa será comparable al obtenido por adsorción de gases, por ser éstos en general de pequeño tamaño; en cambio, si se adsorben moléculas de dimensiones grandes, superiores a la anchura de los microporos, los valores de adsorción obtenidos pueden distar significativamente de los obtenidos con moléculas de menor tamaño, ya que el adsorbato no puede entrar en poros de menores dimensiones que los de su molécula. Estas diferencias serán tanto mayores cuanto mayor sea la diferencia de tamaño de las moléculas del soluto respecto al gas.

Como es lógico, la estructura porosa de un carbón activo debe de estar adaptada al tipo particular de utilización que vaya a dársele. Los carbones activos destinados a la eliminación de gases tienen muy desarrollada la región de los microporos ya que en esta zona la efectividad de la retención es muy alta, por ser aquéllos los que contribuyen con mayor superficie a la total del carbón, además de que en ellos la retención se da con mayor fuerza. En cambio, en la adsorción en fase líquida, los carbones activos han de fijar solutos que generalmente poseen mayores dimensiones moleculares que los gases, y van a ser los microporos más anchos (los que están prácticamente en la frontera de los mesoporos) los que contribuirán a la casi totalidad de la adsorción, ya que los poros de menores dimensiones no serán accesibles a dichos solutos. En el caso de efectuarse una adsorción de solutos macromoleculares o coloides, los poros de transición o mesoporos van a ser los responsables de dicha adsorción.

1.3.- APLICACIONES DE LOS CARBONES ACTIVOS

Los carbones activos, aunque son esencialmente microporosos, son pocos selectivos porque los tamaños de poros están muy ampliamente distribuidos. Aun cuando esto no suele ser un problema cuando se van a utilizar como adsorbentes generales, especialmente frente a gases o vapores, sí que puede ser un grave inconveniente cuando se trate de utilizarlos para separar mezclas de ellos. Lo mismo ocurrirá cuando se hayan de utilizar para adsorción de solutos en disolución. Por otra parte, esta falta de especificidad en la adsorción hace que las aplicaciones que vienen dándose a los carbones activos sean cada vez más amplias y numerosas, sobre todo en la industria química, farmacéutica y alimenticia. Así, entre las aplicaciones actuales del carbón activo podemos enumerar la de recuperación de disolventes (18-23) -en industrias en las que se producen evaporaciones en gran cantidad de éstos, que conviene recuperar por razones tanto de seguridad como de economía-, desodorización

del aire (24-28), para acondicionar recintos (papel en el que han venido a sustituir, muy satisfactoriamente, la utilización de ozonizadores químicos), decoloraciones de azúcares (29-31), purificación de aceites, grasas y alimentos (32)(33), tratamiento de aguas potables y aguas residuales (34)(35), catálisis en la industria química (36), (37) etc. Esto hace que la producción de carbones activos vaya creciendo enormemente, tanto por aumentar el número de aplicaciones como por el aumento del consumo ocasionado por la gran expansión industrial que viene produciéndose a escala mundial en los últimos años. Los campos de aplicación más prometedores en el futuro van a estar muy relacionados con la contaminación, especialmente con los tratamientos de gases industriales y de aguas. El tratamiento de gases industriales incluye un proceso de purificación de éstos en el que va a ser eliminada la materia orgánica que contengan, así como sustancias malolientes, azufre, etc.; también se incluye aquí la separación de gases sulfurosos como SH_2 , SO_2 , CS_2 , etc. Un campo especial en el que intervendrá el uso de carbones activos lo constituye la eliminación de gases radiactivos en las centrales nucleares. El tratamiento de aguas potables traerá también un fuerte aumento en la demanda de carbones activos ya que, al mismo tiempo que la demanda de aquella cada vez va en aumento, el grado de contaminación de la misma por sustancias orgánicas es cada vez mayor. Este tratamiento incluirá, entre otras, la extracción de sustancias orgánicas, cloro, olores, etc. El tratamiento de aguas residuales constituye, asimismo, un campo muy amplio de aplicación ya que el problema principal consiste en la eliminación de sustancias resistentes a la degradación biológica.

Para completar la información sobre los carbones activos conviene conocer en qué proporción se consume actualmente el carbón activo, aunque sea de una manera aproximada, para poder enfocar su producción de acuerdo con las necesidades que se exigen en la actualidad.

En la Tabla 1.1 se han reunido los datos correspondientes a los diferentes usos de carbones activos en el año 1972, en tanto por ciento. En dicho año el mayor consumo se debe a decoloración de azúcar, siendo éste de alrededor del 30% del total. Le sigue el tratamiento de aguas, principalmente aguas potables, que alcanza una cifra del 23% del consumo total de carbones activos (38).

En conjunto puede observarse que más de la mitad de la producción de carbones activos está encaminada al uso de tratamientos en fase líquida. Por tanto, la producción de carbones activos, en general, deberá ir encaminada hacia la preparación de estos materiales con vistas a su aplicación en procesos de adsorción en disolución, es decir, con una porosidad adecuada, a la que sean accesibles las moléculas de tamaño relativamente grande.

TABLA 1.1

PRINCIPALES USOS DE CARBONES ACTIVOS

Aplicación	Consumo %
Decoloración de azúcares	30
Tratamiento de aguas	23
Tratamiento de gases industriales	12
Eliminación de vapores de gasolina en motores de automóviles	7
Farmacia	5
Alimentación	4
Otras	19

1.4.- OBJETIVOS DEL PRESENTE TRABAJO

De las numerosas aplicaciones que poseen actualmente los carbones activos, se deduce el papel tan importante que éstos juegan en el desarrollo económico de un país. Dicha importancia queda sobradamente justificada a la vista del enorme consumo que vienen experimentando los carbones activos a nivel mundial. En la Tabla 1.2 se muestran los datos de producción de carbones activos en algunos países, correspondientes a 1974 (38). De ella se deduce que la capacidad de producción total en los citados países es de aproximadamente 300.000 Tm. y cabe esperar que dicha producción aumente progresivamente en los próximos años. Por tanto, uno de los principales problemas que se plantean en este sentido, a escala mundial, es la necesidad de producir carbones activos con unas capacidades de adsorción determinadas, una elevada pureza y un precio adecuado, de acuerdo con la demanda que cabe esperar que se produzca en los próximos años. Esto indica que las investigaciones futuras en este campo deben de ir encaminadas forzosamente hacia la búsqueda de nuevas materias primas para la preparación de carbones activos, que permitan una producción relativamente económica, manteniendo el nivel de calidad exigido actualmente, así como el desarrollo de propiedades específicas que permita una utilización más selectiva.

En este sentido, las grandes compañías internacionales productoras de carbón están realizando grandes esfuerzos para tratar de encontrar materias primas adecuadas que puedan permitir la obtención de carbones activos con las características anteriormente descritas. En la actualidad se utilizan carbones bituminosos, madera, cáscara de coco, antracita, etc., como materias primas para la obtención de estos carbones (31).

Resulta evidente que el material de partida debe de ser lo más económico posible para abaratar el producto al máximo. De ahí que la utilización de subproductos agrícolas, de gran abundan-

TABLA 1.2

PRODUCCION DE CARBONES ACTIVOS EN EL AÑO 1974

Países	Capacidad(Tm)
Estados Unidos	127.000
Japón	40.000
Asia y Sudamérica (excepto Japón)	20.000
Europa Occidental	100.000
Total	287.000

cia en la región andaluza y que no tienen utilización industrial alguna, haya constituido el objetivo principal de una de las líneas de investigación del Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada. Entre tales sub-productos figuran el hueso de aceituna, el orujo, la cáscara de almendra y la madera de olivo (39).

Las primeras investigaciones encaminadas a la obtención de carbón activo a partir de hueso de aceituna(40) demostraron claramente que el producto obtenido era comparable con los existentes en bibliografía, especialmente en lo que se refiere a la capacidad de adsorción de gases. Estos resultados indujeron a complementar, de una manera sistemática, el estudio de las propiedades adsorbentes de los carbones activos procedentes de hueso de aceituna (41). De dicho estudio se dedujo, en primer lugar, la notable pureza de los carbones activos preparados por carbonización del producto biológico y posterior activación con dióxido de carbono de dicho carbonizado. El contenido en cenizas es, en general, muy bajo (inferior al 0'15%) y el contenido en azufre es nulo. Asimismo se estudiaron las capacidades de adsorción de los productos resultantes de la carboni-

zación y activación de dicho material en el intervalo de temperaturas comprendido entre 700 y 900°C, dentro del cual se observan variaciones en las propiedades adsorbentes de estos carbones. A título meramente comparativo, también se estudiaron las capacidades de adsorción en disolución.

Dado que las investigaciones realizadas sobre carbones activos procedentes de hueso de aceituna habían proporcionado resultados altamente satisfactorios, se pensó en la utilización de otro subproducto agrícola, también muy abundante en nuestro país y de características similares a aquél, como es la cáscara de almendra. Un estudio sistemático de la preparación de carbones activos a partir de dicho material (42) lleva a resultados similares, en cuanto a pureza se refiere, a los obtenidos a partir de hueso de aceituna. Asimismo se demuestra (42) que la cáscara de almendra es una materia prima muy adecuada para la preparación de carbones activos. El estudio de las propiedades adsorbentes de los materiales obtenidos por carbonización del material de partida en atmósfera de nitrógeno y posterior activación con dióxido de carbono, demuestra que estos adsorbentes poseen una microporosidad muy desarrollada, que les van a convertir en materiales excepcionalmente aptos para la adsorción de gases y vapores.

Dada la posible implicación industrial de estos carbones activos se realizó posteriormente un estudio del comportamiento de éstos al reaccionar con aire a 350°C (43). Este estudio posee un gran interés ya que en los procesos de regeneración, los carbones activos van a estar expuestos a temperaturas relativamente altas y, por tanto, es conveniente conocer como va a ir modificándose la textura porosa de aquellos.

Todos estos trabajos llevan a la conclusión general de que los carbones activos preparados por carbonización y activación del hueso de aceituna y cáscara de almendra son adsorbentes muy microporosos y, por tanto, muy adecuados para la adsorción de -

gases. Ahora bien, la tendencia general de consumo de carbones activos (Tabla 1.1) declina hacia el uso de éstos fundamentalmente en procesos de adsorción en disolución y, sobre todo, en fenómenos de descontaminación y tratamiento de aguas, en los cuales, las sustancias a adsorber pueden ser moléculas de tamaño relativamente grande. Esto hace necesario el estudio de la capacidad de retención por estos carbones de moléculas con dimensiones superiores a las de gases y vapores, así como la posibilidad de desarrollar convenientemente la porosidad de éstos, con objeto de aumentar su capacidad de adsorción frente a dichos solutos, ya que si el material es muy microporoso y con muy poco desarrollo de la meso y macroporosidad, el intercambio de las moléculas a adsorber no va a estar favorecido por no poder penetrar en el interior del carbón y, por tanto, su capacidad de adsorción en disolución sería relativamente pequeña.

Por otro lado interesa también modificar las condiciones de preparación de estos carbones con objeto de optimizar el rendimiento del proceso necesario para su obtención. Este aspecto alcanza extraordinario interés en la actualidad como consecuencia del aumento continuo y progresivo de los precios de los productos petrolíferos. A título informativo, en la Tabla 1.3 se han recogido los valores correspondientes al precio, en España, del fuel-oil industrial (44), así como el incremento salarial, en tanto por ciento (45), tomando como base el correspondiente a 1970, en los últimos diez años. En dicha tabla puede observarse como, en los dos últimos años, tanto el precio oficial del producto energético como los salarios se han elevado de una manera vertiginosa, lo que obliga a un mejor aprovechamiento de los productos energéticos, así como el conseguir mejores rendimientos en los procesos de fabricación de estos carbones. Hay que puntualizar, por tanto, que en la actualidad una mejora en el proceso de preparación, por pequeña que sea, puede resultar muy ventajosa desde el punto de vista económico. Dado que la preparación de un carbón activo requiere normalmente una carbonización del material original a temperaturas de alrededor de 850°C,

TABLA 1.3

VALORES CORRESPONDIENTES A LOS PRECIOS DEL FUE-OIL INDUSTRIAL
Y MANO DE OBRA, EXPRESADA COMO INCREMENTO EN TANTO POR CIENTO,
EN LOS ULTIMOS DIEZ AÑOS

Año	Precio combustible (pts/Tm)	Salario Aumento acumulado(%)
1970	1555	-
1971	1650	13'3
1972	1650	30'0
1973	1650	55'0
1974	3200	87'5
1975	5000	133'3
1976	5000	216'6
1977	6750	316'6
1978	6750	400'0
1979	8300	477'5
1980	13000	532'5

así como una posterior activación a temperaturas de ese mismo orden, dichos procesos traen consigo un formidable gasto de energía. Por tanto, resulta imprescindible modificar el proceso de preparación de carbones activos, de tal manera que permita la obtención de materiales con la misma capacidad de adsorción reduciéndose el gasto energético, o bien la obtención de carbones activos con mayor capacidad adsorbente para unas condiciones de preparación dadas.

Teniendo en cuenta las anteriores consideraciones, y partiendo de la base de que los subproductos agrícolas mencionados son excelentes materias primas para la preparación de carbones activos, en un trabajo previo al aquí descrito se estudió, en primer lugar, la posibilidad de preparar un carbón activo por activación directa

del material original (cáscara de almendra) suprimiendo la primera etapa, es decir, la carbonización (46). Los resultados obtenidos por adsorción de gases se compararon con los procedentes de trabajos anteriores, resultando ser, en principio, bastante similares entre sí. Asimismo se pensó en la utilización del aire como agente activante para la segunda etapa del proceso de preparación de estos carbones ya que así se abarata notablemente el proceso, máxime teniendo en cuenta que en este caso no se necesitan temperaturas tan altas como con el dióxido de carbono para la activación del material carbonoso (46). Para ello se prepararon dos series de carbones activos procedentes de cáscara de almendra, la primera de ellas por activación con aire de un carbonizado a temperaturas de alrededor de 350°C, y la segunda por reacción con aire del material original a dichas temperaturas y posterior tratamiento térmico en nitrógeno. Los resultados obtenidos, por adsorción de gases, para los distintos carbones preparados indicaban que los valores de superficie específica no eran tan elevados como aquellos producidos en la activación con dióxido de carbono, aunque los rendimientos obtenidos en los procesos de activación con aire fueron superiores. Además, los datos de volumen correspondientes a macro y mesoporos, deducidos por porosimetría de mercurio, denotaban un considerable desarrollo de la porosidad en este intervalo de poros, lo que podía corresponder a un aumento en la capacidad de adsorción de solutos en disolución.

A la vista de estos resultados tan satisfactorios se ha creído conveniente continuar el estudio, de una manera sistemática, de las condiciones más favorables de preparación de carbones activos a partir de ambos subproductos agrícolas (hueso de aceituna y cáscara de almendra); este estudio se ha planteado y enfocado, en forma resumida, hacia los objetivos siguientes :

- 1) Posibilidad de optimizar las condiciones de preparación de carbones activos procedentes de ambos materiales. Para ello se han introducido algunas modificaciones en el proceso clásico de

preparación. Estas modificaciones incluyen, por un lado, la posibilidad de obtener carbones activos por activación directa del material original, hueso de aceituna y cáscara de almendra y, por otro lado, un tratamiento previo con aire de dichos materiales para después activarlos en condiciones similares a las anteriores. Con objeto de poder comparar los resultados obtenidos con los correspondientes a carbones activos preparados por el método tradicional de carbonización y activación, se ha preparado asimismo una serie de carbones activos en estas condiciones tradicionales.

II) Estudio de las diferencias existentes entre los carbones activos procedentes de ambos subproductos agrícolas, hueso de aceituna y cáscara de almendra. Dichos carbones activos han sido preparados en idénticas condiciones experimentales, y según las modificaciones expresadas en el objetivo anterior, con la finalidad de resaltar la importancia del material de partida y las ventajas de cada uno de ellos en un sistema de adsorción determinado.

La realización de los anteriores objetivos requiere un estudio detallado de la textura porosa, así como de la capacidad adsorbente de las distintas series de carbones activos, que permita deducir, por un lado, el comportamiento de estos materiales a lo largo del proceso de activación y, por otro lado, medir cuantitativamente las posibles ventajas que puedan aportar cada una de estas modificaciones en ambos subproductos. Para ello se ha hecho uso principalmente de las tres técnicas siguientes, que son complementarias entre sí :

a) Adsorción física de gases que, como se sabe, es la técnica que más se utiliza para caracterizar la superficie específica y la textura porosa, y que incluye la determinación del volumen de poros y la distribución de tamaños de los mismos.

b) Adsorción de solutos en disolución, de la que se deduce la capacidad de retención de estos materiales frente a adsorba-

tos de tamaño molecular creciente. En dichos adsorbatos se incluyen desde moléculas con dimensiones ligeramente superiores a las de gases, hasta moléculas con dimensiones tan grandes que van a retenerse exclusivamente en los mesoporos.

c) Porosimetría de mercurio, que permite estudiar la macroporosidad y parte de la mesoporosidad del adsorbente, por relacionar el volumen de estos poros en función del radio de los mismos.

III) Análisis conjunto de los resultados obtenidos por aplicación de estas tres técnicas, raramente utilizadas de forma simultánea, para la evaluación de la textura porosa de estos carbones activos, resaltando las ventajas y limitaciones de su empleo en adsorbentes microporosos.

En los próximos capítulos se hará una descripción somera de los métodos experimentales seguidos, así como de los resultados obtenidos, seguida de una discusión detallada de los mismos.

II.- MATERIALES UTILIZADOS Y METODOS EXPERIMENTALES

II.- MATERIALES UTILIZADOS Y METODOS EXPERIMENTALES

Para la realización del trabajo experimental de esta Memoria se han utilizado una serie de materiales y métodos experimentales que se describen someramente a continuación.

2.1.- MATERIAS PRIMAS

2.1.1.- HUESO DE ACEITUNA

Como se hacía constar en el capítulo anterior, para la preparación de carbón activo se suele partir de sustancias de origen principalmente biológico. En principio, el hueso de aceituna posee unas características botánicas adecuadas, al mismo tiempo que es interesante desde el punto de vista económico por ser un subproducto abundante y barato en la región andaluza, al que no se le ha encontrado aplicación industrial adecuada. Trabajos anteriores en este Departamento (41) confirmaron la alta calidad de los carbones activos procedentes de hueso de aceituna, el cual resulta ser, por tanto, una materia prima excelente para la preparación de dichos carbones.

El hueso de aceituna utilizado en el presente trabajo, al igual que en otros trabajos anteriores del Departamento, es procedente de una industria local en la que los huesos son previamente separados de las aceitunas. Dichos huesos se han quebrantado y tamizado hasta un tamaño de partícula comprendido entre 2 y 1'6mm de diámetro, con el objeto de obtener a partir de ellos un carbón activo granular de un diámetro aproximado de 1mm. Una vez troceado el material de partida se le somete a un lavado externo con una disolución acuosa de ácido sulfúrico al 10%, con agitación intermitente y tiempo de contacto de seis horas (40). Transcurrido dicho tiempo, se procedió a realizar una serie de lavados con agua destilada para

la eliminación del ácido sulfúrico, hasta que las aguas de lavado dieron reacción negativa frente al agua de barita. El producto resultante se secó al aire a temperatura ambiente, quedando ya en condiciones de su utilización en posteriores procesos.

2.1.2.- CASCARA DE ALMENDRA

Dado que la cáscara de almendra posee unas características estructurales similares a las del hueso de aceituna, además de resultar muy abundante en la zona oriental y sur de nuestro país, se ha considerado también como material de partida adecuado para la preparación de carbones activos, proceso en el que en el Departamento de Química Inorgánica se viene trabajando desde hace varios años. Resultados obtenidos anteriormente demuestran la calidad de los adsorbentes obtenidos a partir de cáscara de almendra (42), competitivos con los que se producen en la actualidad en la industria (46).

La cáscara de almendra utilizada en el presente trabajo procede de la variedad de almendra denominada "marcona", al igual que en trabajos anteriores, por presentar mayor dureza respecto a la mayoría de las otras variedades, característica fundamental para la preparación de un buen carbón activo granular.

Esta materia prima ha sido igualmente quebrantada y tamizada a un tamaño de partícula comprendido entre 2 y 1'6mm y el producto se ha lavado a continuación con una disolución acuosa de ácido sulfúrico al 10% en peso, durante seis horas; después se ha lavado con agua destilada y posteriormente fue secado en idénticas condiciones al hueso de aceituna, con objeto de poder comparar los resultados obtenidos con ambos materiales.

2.2.- PROCESOS PREVIOS AL DE ACTIVACION

La preparación de los carbones activos estudiados en el presente trabajo consiste en un tratamiento inicial de los materiales originales, hueso de aceituna y cáscara de almendra, seguido de un proceso de activación física adecuado.

Este tratamiento inicial ha sido, por un lado, una carbonización en atmósfera inerte (método tradicional de preparación de carbones activos) y, por otro lado, una oxidación parcial del material de partida en atmósfera de aire, durante un tiempo determinado y a temperaturas mucho más bajas que las de carbonización, dando un producto carbonoso susceptible de ser activado posteriormente.

2.2.1.- PROCESOS DE CARBONIZACION

La carbonización es, generalmente, el primer paso para la preparación de carbón activo a partir de productos de origen vegetal; este proceso se realiza en atmósfera inerte y en él la mayoría de los elementos no carbonosos son eliminados en forma gaseosa.

Para llevar a cabo el proceso de carbonización se ha utilizado un horno cilíndrico horizontal, suministrado por la casa Heraeus y que puede alcanzar 1200°C. Dado que el proceso se lleva a cabo en ausencia de aire, en el interior del horno se ha colocado un tubo de cuarzo, de longitud mayor que la del horno (para asegurar que los extremos del tubo estén a una temperatura próxima a la ambiente). De esta forma, se puede preparar el sistema de carbonización, tal como puede observarse en la Figura 2.1.

Para el control de temperatura del horno se ha construido un sistema electrónico que permite, no solo una regulación de la temperatura sino que, además, hace posible variar la velocidad de

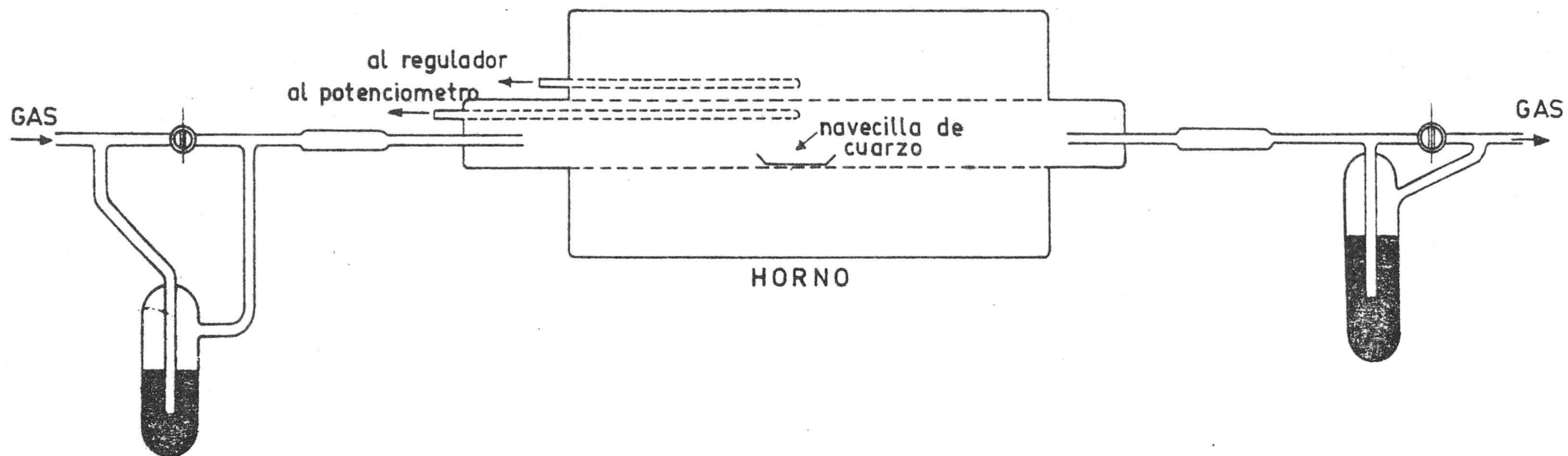


FIGURA 2.1.- Esquema del dispositivo para los procesos de carbonización y activación

calentamiento. Este sistema contiene dos termopares de chromel-alumel, uno situado entre el tubo de cuarzo y el tubo del horno, y otro situado en el interior del tubo de cuarzo, justamente en la posición que va a ocupar la muestra a carbonizar. El primero de los termopares va conectado al sistema electrónico de regulación de temperatura, mientras que el segundo se utiliza para la medida de la temperatura de carbonización mediante un potenciómetro de la casa Pye, modelo 7569/P. Las uniones frías de ambos termopares se mantienen a 273 K en un vaso Dewar, que contiene hielo en equilibrio con agua destilada.

Como se comentó anteriormente, la carbonización se realiza en ausencia de aire; en nuestro caso particular se ha utilizado una atmósfera inerte de nitrógeno de 99'998% de pureza. Para ello, el extremo de entrada de gases del tubo de cuarzo se ha conectado a una bala de nitrógeno con su manoreductor y dosificador. Entre dicho manoreductor y la entrada del horno se ha instalado una trampa (A) que contiene aceite Apiezon, de muy baja presión de vapor, con el objeto de no contaminar el gas que entrará al horno. Otra trampa (B) se ha dispuesto a la salida del horno que permite la salida de gases y el control de flujo del nitrógeno e impide la entrada de aire al sistema, como puede observarse en la Figura 2.1.

Una vez instalado el sistema, se procedió a la carbonización de ambas materias primas, hueso de aceituna y cáscara de almendra. En una navecilla de cuarzo se introduce la muestra, y, una vez pesada, se coloca en el centro del horno. Ambos termopares tienen sus extremos también en el centro del horno, uno situado próximo a la navecilla (termopar de medida) y otro exterior al tubo de cuarzo. A continuación se cierra el tubo de combustión con dos tapones de goma horadados que permitan la entrada y salida de gases. Una vez preparado el sistema, se hace circular nitrógeno por el interior del horno, graduando un flujo de entrada de $80 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ y se fija una velocidad de calentamiento de $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. El horno se

conecta al controlador proporcional, que a su vez está conectado a la red eléctrica y se le permite subir hasta una temperatura de 800 ó 850°C, dependiendo de las condiciones fijadas en el proceso. El tiempo que se mantiene la muestra a esta temperatura, en todos los casos, es de dos horas. Pasado dicho tiempo, se deja enfriar el horno manteniéndose el flujo de nitrógeno hasta que se alcanza la temperatura ambiente. Finalmente, se procede a pesar el producto carbonizado con objeto de poder conocer el rendimiento del proceso.

2.2.2.- TRATAMIENTO TERMICO CON AIRE

El tratamiento térmico con aire de los materiales de partida se ha realizado en el mismo dispositivo experimental utilizado en el proceso de carbonización. El modo de operar es también idéntico, con la salvedad de que se ha sustituido el flujo de nitrógeno por otro de aire. La navecilla de cuarzo, que contiene una cantidad conocida de materia prima, se coloca en el centro del horno, justo debajo del extremo del termopar de medida. Se hace pasar la corriente de aire con un flujo constante de $20 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, al tiempo que se calienta el horno a la velocidad programada de $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, hasta llegar a la temperatura seleccionada para el proceso. Estos tratamientos se han realizado a las temperaturas de 250, 300 y 350°C (bastante más bajas que las correspondientes a los procesos de carbonización) ya que en estas condiciones la reacción del aire con los materiales utilizados (hueso de aceituna y cáscara de almendra) se da de una forma controlada (46). Una vez que se llega a la temperatura deseada, se mantiene constante durante un tiempo de dos horas para todos los procesos, pasado el cual se saca la muestra del horno y se deja enfriar, para pesarla a continuación.

Dado que la reacción del material de partida (sustancias de origen vegetal) con el aire a temperaturas por encima de 200°C es exotérmica, por existir combustión de gases y de destilados, el

control de la temperatura requiere mayor cuidado, puesto que a veces se llegan a producir variaciones de mayor cuantía que las encontradas en un proceso de carbonización convencional.

2.3.- PROCESOS DE ACTIVACION

En el capítulo anterior se comentó, de una manera muy general, el método de preparación de carbones activos. La activación constituye, sin duda, la fase más importante del método, por ser la causante del aumento de la capacidad adsorbente de un carbón activo dado, y puede definirse como la eliminación parcial del material carbonoso por su reacción con un agente oxidante a temperaturas adecuadas. En la presente Memoria se ha utilizado el dióxido de carbono a altas temperaturas como agente activante. La muestra que va a ser sometida al proceso de activación se introduce en una navetilla de cuarzo y, una vez pesada, se sitúa en el centro del horno de la Figura 2.1, en las mismas condiciones que las descritas para el proceso de carbonización. A continuación se cierra el horno y se hace circular a través de él, de una forma continua, un flujo de dióxido de carbono de $80 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. Se fija una velocidad de calefacción de $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, como más adecuada, a la vista de resultados anteriores (41)(42); se conecta el controlador de temperatura a la red y se comienza el proceso de activación. Una vez alcanzada la temperatura máxima fijada para el proceso, se estabiliza y se mantiene durante el tiempo convenido, pasado el cual, se deja enfriar el horno y posteriormente se procede a pesar la muestra para calcular el rendimiento de la operación. Por tanto, la temperatura y el tiempo de activación van a ser los parámetros determinantes del proceso de activación.

Otra variable de especial importancia en el presente trabajo ha sido el material de partida utilizado, en el proceso de activación. Dichos materiales pueden clasificarse en tres grupos



procedentes de hueso de aceituna y otros tres de cáscara de almendra, de acuerdo con el tratamiento que se le haya dado a éstos - antes del proceso de activación. El primer grupo corresponde a los carbones activos que han sido preparados por carbonización del material biológico en atmósfera de nitrógeno y posterior activación del producto carbonizado con dióxido de carbono. Las temperaturas utilizadas han sido de 800 y 850°C y los tiempos de activación han sido muy variables (comprendidos entre 8 h y 19 h) y serán descritos detalladamente en el capítulo siguiente.

El segundo grupo corresponde a carbones activos preparados por activación directa del material original (hueso de aceituna y cáscara de almendra) en condiciones idénticas, en cuanto a temperatura y tiempo del proceso, a las correspondientes al grupo anterior, con objeto de realizar comparaciones de sus capacidades adsorbentes.

El tercer grupo está constituido por los productos resultantes del tratamiento térmico de las materias primas con aire, de las cuales han sido activadas posteriormente a las temperaturas de 800 y 850°C; los tiempos de activación también han sido muy variables entre sí y similares a los correspondientes a los otros grupos.

2.4.- ADSORCION DE GASES

Tanto las muestras carbonizadas como las activadas han sido caracterizadas por adsorción física de gases en las condiciones que se especifican seguidamente.

2.4.1.- SISTEMA DE ADSORCION DE GASES

Dado que los carbones activos, en general, suelen presentar gran superficie específica, se ha elegido la técnica gravimétrica

de adsorción como la más adecuada, que permite conocer el aumento de peso experimentado por el adsorbente al ponerlo en contacto con el gas a una presión determinada. Por otra parte, el sistema experimental puede adaptarse de tal forma que se puedan determinar las isotermas de adsorción de varias muestras simultáneamente.

En la Figura 2.2 puede observarse el sistema experimental de adsorción de gases empleado en este trabajo. Dicho sistema ha sido diseñado por nosotros y construido por el Servicio de Soplado de Vidrio de la Universidad de Granada. En esencia, consta de tres cámaras de adsorción, F,G,H, en cuyo interior hay suspendida, por un capilar de vidrio, una espiral de cuarzo(47), de la cual cuelga un cubilete pequeño construido en papel de aluminio, en el que se coloca la muestra objeto de estudio. Las espirales de cuarzo utilizadas fueron suministradas por Thermal Syndicate (Inglaterra) y son capaces de soportar una carga máxima de 0'5 g.

Dichas espirales permiten determinar la cantidad de gas - adsorbido por las muestras, dado que éstas experimentan un aumento de peso para cada presión de equilibrio, con lo cual varía la elongación de las mismas. Es necesario pues, calibrar dichas espirales, para conocer el peso que corresponde a cada elongación. Para ello se introducen en los cubiletos de aluminio de cada una de ellas unos pesos calibrados y contrastados. De esta forma se mide el alargamiento sufrido por la espiral en cada caso mediante un catetómetro Ealing fabricado por "The Precision Tool Instruments" (Surrey, Inglaterra), que puede apreciar hasta 0'01 mm.

En la Tabla 2.1 se exponen los resultados de los calibrados de las espirales utilizadas para el presente trabajo. Las constantes de calibrado se han obtenido del valor de la pendiente de la recta resultante al ajustar los puntos de la Tabla 2.1 por el método de mínimos cuadrados, obteniéndose los valores de :

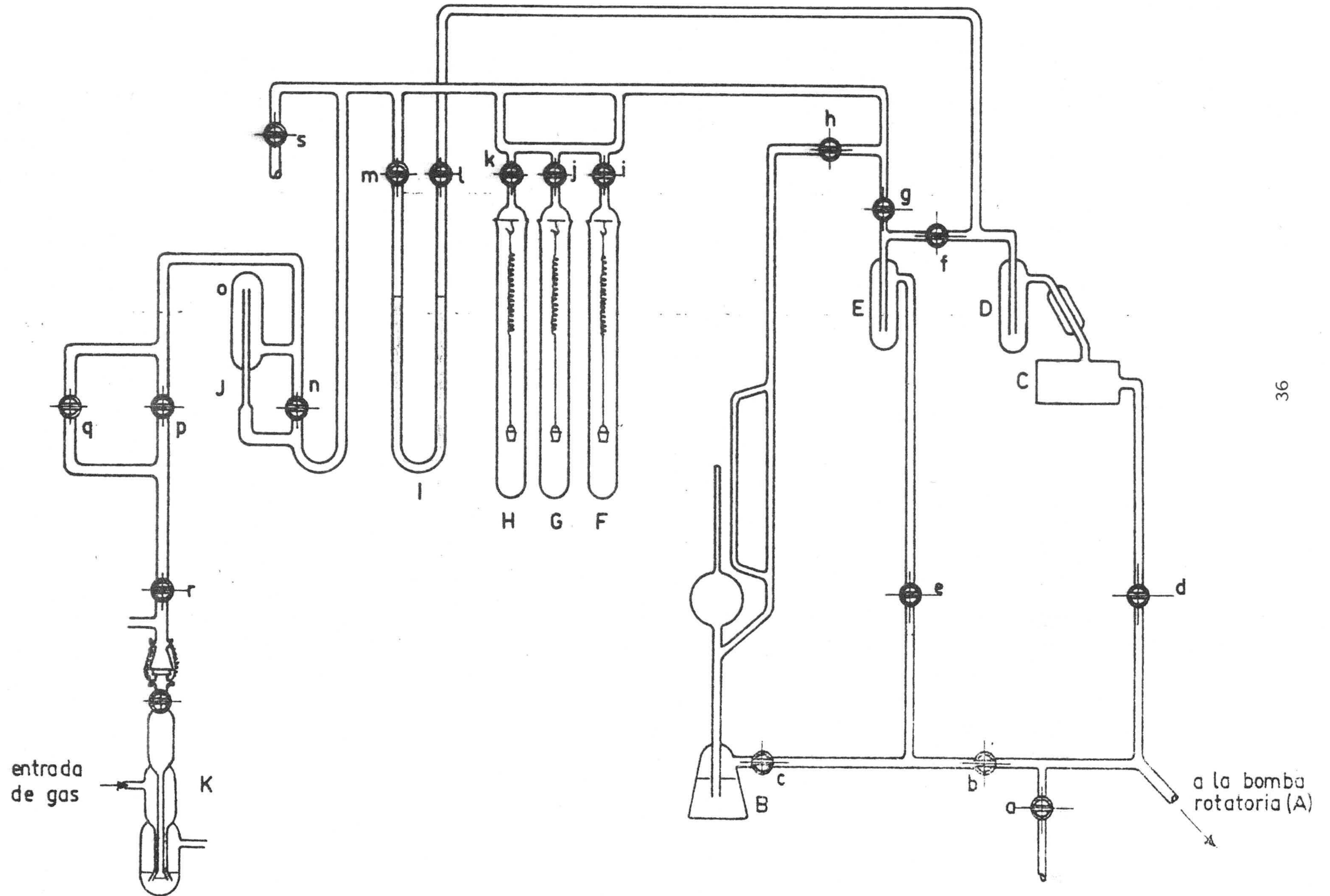


FIGURA 2.2.- Esquema detallado del sistema experimental de adsorción de gases

$$\begin{array}{lcl}
 \text{Espiral 1} \dots & K_1 = & 37'71 \pm 0'01 \text{ cm.g}^{-1} \\
 \text{Espiral 2} \dots & K_2 = & 29'93 \pm 0'01 \text{ cm.g}^{-1} \\
 \text{Espiral 3} \dots & K_3 = & 30'54 \pm 0'01 \text{ cm.g}^{-1}
 \end{array}$$

TABLA 2.1

CALIBRADO DE LAS ESPIRALES DE CUARZO

Peso (mg)	Espiral 1		Espiral 2		Espiral 3	
	Elongaciones (cm)	ΔL (cm)	Elongaciones (cm)	ΔL (cm)	Elongaciones (cm)	ΔL (cm)
0	46'872	-	49'760	-	50'832	-
5	46'682	0'190	49'610	0'150	50'677	0'155
50	44'986	1'886	48'254	1'506	49'307	1'525
100	43'096	3'776	46'753	3'007	47'773	3'059
150	41'197	5'675	45'237	4'523	46'240	4'592
200	39'334	7'538	43'772	5'988	44'722	6'110
250	37'450	9'422	42'276	7'484	43'204	7'628

Las cámaras de adsorción van conectadas a un sistema de alto vacío (formado por una bomba rotatoria de aceite y una difusora de mercurio), a un sistema de entrada de gases y a un sistema de medida de presión.

El sistema de vacío está constituido por una bomba rotatoria de aceite, A, suministrado por Edwards, modelo ED-50, capaz de alcanzar una presión de 5×10^{-4} torr, y una bomba difusora de mercurio, C, que permite alcanzar una presión de 10^{-6} torr, necesaria para la adecuada desgasificación del adsorbente(11). El sistema va conectado al resto del aparato a través de una trampa fría, D, que condensa los vapores de mercurio que no lo hicieran en el refrigerante de la difusora.

Para comprobar en todo momento la presión en el sistema de adsorción durante el proceso de desgasificación, se dispone de un vacuómetro tipo McLeod, previamente calibrado, que relaciona la presión del sistema con la distancia que existe desde el nivel alcanzado por el mercurio en el capilar hasta su extremo superior. El vacuómetro McLeod posee gran sensibilidad, pero su intervalo de medida es muy limitado (solo hasta 10^{-1} torr); como para obtener la isoterma se han de medir las presiones de equilibrio sólido-gas en un intervalo que supera el valor de 10^{-1} torr, se ha instalado un manómetro diferencial de presión, I, una de cuyas ramas está conectada al sistema de vacío y la otra a las cámaras de adsorción, con el gas, como puede observarse en la Figura 2.2.

La entrada de gases se efectúa desde la bala metálica a través de un dosificador, K, que permite el paso de gas lentamente y, de forma controlada, con objeto de evitar variaciones muy bruscas de presión.

2.4.2.- DETERMINACION DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCION DE GASES

Para la obtención de las isotermas de adsorción de gases se ha utilizado el sistema gravimétrico anteriormente descrito.

Las muestras de carbón activo a estudiar se colocan en un cubilete construido de papel de aluminio suspendido de las espirales por medio de un hilo fino de vidrio. La cantidad de muestra pesada oscila alrededor de 0'15 g, con una precisión en la medida de 10^{-4} g.

Seguidamente se procede a la desgasificación de las muestras, proceso en el que se utiliza primero la bomba rotatoria de

aceite, hasta alcanzar el sistema una presión de 5×10^{-4} torr, para después conectar la bomba difusora de mercurio. Cuando la presión es inferior a 10^{-5} torr se procede a la desgasificación de la muestra. Esta se efectúa a través del tramo que contiene las llaves d, f y g, que deben de estar lógicamente abiertas. Con objeto de poder medir la presión del sistema, el vacuómetro McLeod ha de estar conectado a aquél, por lo que la llave h ha de permanecer abierta. La medida del vacío se hace por comparación del nivel del mercurio en las ramas capilares del vacuómetro, el cual ha sido previamente calibrado (48). La subida del mercurio se efectúa accionando la llave c, que es de doble paso y permite conectar el recinto B con el exterior, dándole presión a la reserva de mercurio. El otro paso de esta llave conecta el recinto B con la rama de vacío, lo que va a permitir bajar el mercurio, una vez efectuada la medida, por apertura de la llave b, habiendo cerrado previamente la llave d con objeto de no aumentar la presión en el sistema.

Durante la desgasificación la temperatura de las muestras de carbón activo es de 250°C y el tiempo que dura este proceso es el suficiente para que el sistema alcance la presión de 10^{-6} torr, siendo en la mayoría de los casos alrededor de cuatro horas.

Transcurrido este tiempo, se retira el horno utilizado y se dejan enfriar las muestras hasta la temperatura ambiente, manteniendo el sistema en vacío. A continuación se enfrían las cámaras de adsorción con un vaso dewar que contiene el líquido criogénico que permita una temperatura fija de adsorción, manteniendo constante siempre el nivel de dicho líquido, de tal manera que pueda considerarse que las muestras están a la temperatura del líquido criogénico. Una vez alcanzada la temperatura de equilibrio, se cierra la llave f con lo que se aísla el sistema de adsorción del alto vacío y a continuación se procede a introducir la primera dosis de adsorbato. Para ello se limpia previamente, durante algunos minutos, la conduc

ción por donde debe circular el gas, con objeto de asegurar que el gas que se va a introducir al sistema sea de la pureza del de la botella. Para evitar las oscilaciones y posibles rupturas de las espirales de cuarzo, al introducir la primera dosis de gas, y pasar de 10^{-6} torr a varios torr, la dosificación se efectúa lentamente haciendo pasar el gas a través del capilar o para lo cual se cierra la llave n. El cierre de la llave f también va a permitir aislar entre sí las ramas de manómetro, de modo que una esté conectada al sistema de adsorción y la otra al alto vacío; de esta forma se puede controlar el volumen de gas introducido por simple observación del manómetro diferencial.

Una vez puestos en contacto el adsorbente y la dosis de gas, se mantiene el tiempo necesario para que se alcance el equilibrio de adsorción a esa presión de gas. Transcurrido dicho tiempo se mide, con ayuda del catetómetro, la elongación de las espirales y la altura de las ramas manométricas para esa dosis de gas. Por comparación del dato de la elongación de la espiral cuando la muestra estaba desgasificada y el obtenido una vez conseguido el equilibrio en la adsorción, se puede calcular el volumen de gas adsorbido en condiciones normales de presión y temperatura. La diferencia entre las ramas del manómetro diferencial de mercurio, va a permitir calcular la presión del sistema en el equilibrio para el primer punto de la isoterma.

Para la obtención de los restantes puntos experimentales de la isoterma de adsorción se repiten sucesivamente todos los pasos anteriores, introduciendo cada vez nuevas dosis de gas y determinando en cada caso las longitudes de las espirales y sus correspondientes presiones de equilibrio.

Las parejas de datos de volumen de gas adsorbido en función de la presión de equilibrio del sistema, van a permitir definir la isoterma de adsorción.

2.4.3.- TEMPERATURAS DE ADSORCION DE GASES Y SUSTANCIAS CRIOGÉNICAS

Los procesos de adsorción de gases se han llevado a cabo a distintas temperaturas, dependiendo de los adsorbatos utilizados. Así, el nitrógeno se ha adsorbido a 77 y 90K. La temperatura de 77K se ha obtenido con nitrógeno líquido suministrado por el Servicio de Criogenia de esta Universidad. La temperatura de 90K se ha obtenido utilizando oxígeno líquido suministrado por la Sociedad Española de Oxígeno (SEO).

La adsorción de dióxido de carbono se ha llevado a cabo a 273K, temperatura conseguida mediante una mezcla de hielo y agua destilada.

Los gases de elevada pureza (99'997% para el nitrógeno y 99'998 % para el dióxido de carbono) utilizados tanto en las experiencias de carbonización y activación como en las de adsorción, así como el aire purificado utilizado para el tratamiento térmico de ambos materiales (hueso de aceituna y cáscara de almendra) han sido suministrados por la SEO en botellas metálicas de pureza garantizada.

2.5.- ADSORCION DE SOLUTOS EN DISOLUCION

Los carbones activos preparados han sido también caracterizados por adsorción de diversas sustancias en disolución acuosa, por las razones expuestas en el apartado 1.4, con el objeto, entre otros, de realizar un estudio de la superficie accesible a un adsorbato determinado en función de sus dimensiones moleculares.

La adsorción de solutos en disolución se ha realizado en matraces erlenmeyer perfectamente cerrados, con objeto de evitar

cambios en la concentración de la disolución por evaporación parcial del disolvente. En estos matraces se introduce 0'1000 g. de carbón activo pesado exactamente y sobre éste se agregan 100 cm³ o 50 cm³ de disolución, dependiendo del adsorbato utilizado, manteniéndolos en contacto durante el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio, a una temperatura constante de 298K.

Para la determinación de una isoterma de adsorción en disolución se ha procedido de la siguiente forma: la muestra de carbón activo se deseca en estufa a 100-110°C durante toda la noche; se deja enfriar en desecador y se pesan con exactitud varias fracciones de 0'1000g. de la misma, agregándolas a varios matraces erlenmeyer. Por otra parte, se preparan disoluciones de distintas concentraciones perfectamente conocidas del soluto a adsorber, añadiendo 50 cm³ de cada disolución a los matraces que contienen el adsorbente (excepto en el caso de la adsorción de paranitrofenol, que se agregan 100 cm³ de disolución). De esta forma, cada matraz va a permitir obtener un punto de la isoterma de adsorción ya que en todos los casos contiene la misma cantidad de carbón y distinta concentración de adsorbato. Se transfieren a continuación estos matraces a un termostato Gallenkamp OB-1527 C con agua a 298K ± 0'1K que está provisto de agitación continuada y graduable, empleándose en todos los casos 120 oscilaciones.min⁻¹. El contacto adsorbente-adsorbato se mantiene el tiempo que sea necesario para alcanzar el equilibrio de adsorción, resultando ser éste de 5 días para la adsorción de paranitrofenol y 10 días para los distintos colorantes. Una vez alcanzado el equilibrio las disoluciones se diluyen convenientemente y se determina espectrofotométricamente la concentración de equilibrio. Hay que hacer constar que en el caso del paranitrofenol antes de efectuar las medidas espectrofotométricas se le adicionaron dos o tres gotas de ácido sulfúrico concentrado al matraz empleado para la dilución con objeto de bajar el pH de la disolución, por las razones que se expondrán más adelante.

La comparación de los valores de concentraciones que inicialmente tenían los matraces y las obtenidas en el equilibrio de adsorción, permite deducir la cantidad que ha sido retenida por el adsorbente para cada concentración de equilibrio de la disolución determinada. El conjunto de parejas de valores, cantidad retenida-concentración, obtenidas de esta forma va a permitir obtener la isoterma de adsorción.

2.5.1.- ADSORCION DE PARANITROFENOL

El paranitrofenol es uno de los compuestos más utilizados para la caracterización de sólidos de todo tipo, tanto porosos como no porosos (49)(50). Giles propuso este compuesto como adsorbato ideal para la determinación de superficies de sólidos por poseer las siguientes características:

- a) Ser altamente polar, asegurando su adsorción sobre sólidos polares.
- b) Tener propiedades hidrofóbicas, que le permitan la adsorción sobre sólidos no polares.
- c) Ser una molécula pequeña, que se adsorbe preferentemente en posición plana, de tal manera que la estimación del área que ocupa estando adsorbida pueda hacerse correctamente.
- d) No poseer una superficie altamente activa, imposibilitándose la formación de micelas en la superficie.
- e) Ser coloreada, lo que facilita el método de análisis utilizado.
- f) Ser soluble tanto en agua como en disolventes no polares, pudiéndose usar también para la adsorción sobre sólidos solubles en agua lo que aumenta sus posibilidades de uso.

Como se comentó anteriormente, las isotermas de adsorción

de paranitrofenol, así como las correspondientes a los otros solutos se han determinado por medida del cambio de la concentración de una disolución cuando ésta se pone en contacto con una cantidad conocida de carbón. La medida de las concentraciones iniciales y finales ha sido determinada espectrofotométricamente. Este método se basa en el hecho de que distintas sustancias absorben radiación de una frecuencia dada en magnitud diferente; por ello, se busca la longitud de onda, λ , correspondiente al máximo de absorción por determinación de la cantidad de luz adsorbida a diferentes λ para una misma concentración. En la Figura 2.3 se puede observar el espectro de absorción de una disolución acuosa de paranitrofenol, (de pureza reactivo análisis y suministrado por Eastman Organic Chemicals) de concentración próxima a 10^{-4} M, realizado con un espectrofotómetro Beckman modelo Acta III. De él se deducen dos máximos de absorción, correspondientes a las longitudes de onda de 317nm (U.V.) y 397 nm (Visible), así como un hombro a 328 nm .

Dado el carácter ligeramente ácido que presentan las disoluciones acuosas de paranitrofenol (51), así como las variaciones de pH que experimentan las disoluciones al agregarle una cierta cantidad de carbón activo (2), se ha creído conveniente realizar un estudio espectrofotométrico de este compuesto en función de la acidez del medio (Tabla 2.2). Para ello se ha modificado el pH de una disolución de paranitrofenol de concentración alrededor de 10^{-4} M por adición de unas gotas de ácido o de base concentradas con el fin de evitar, dentro de lo posible, variaciones en la concentración de la disolución por dilución de ésta. Al agua destilada que contiene la celdilla espectrofotométrica de referencia se le adiciona también ácido o base en la misma cuantía evitándose con ello posibles cambios en la medida de la absorbancia debidos a la presencia de estas sustancias adicionadas.

Al ir aumentando el pH del medio se observa por un lado, que los valores de absorbancia correspondientes al máximo de 397nm

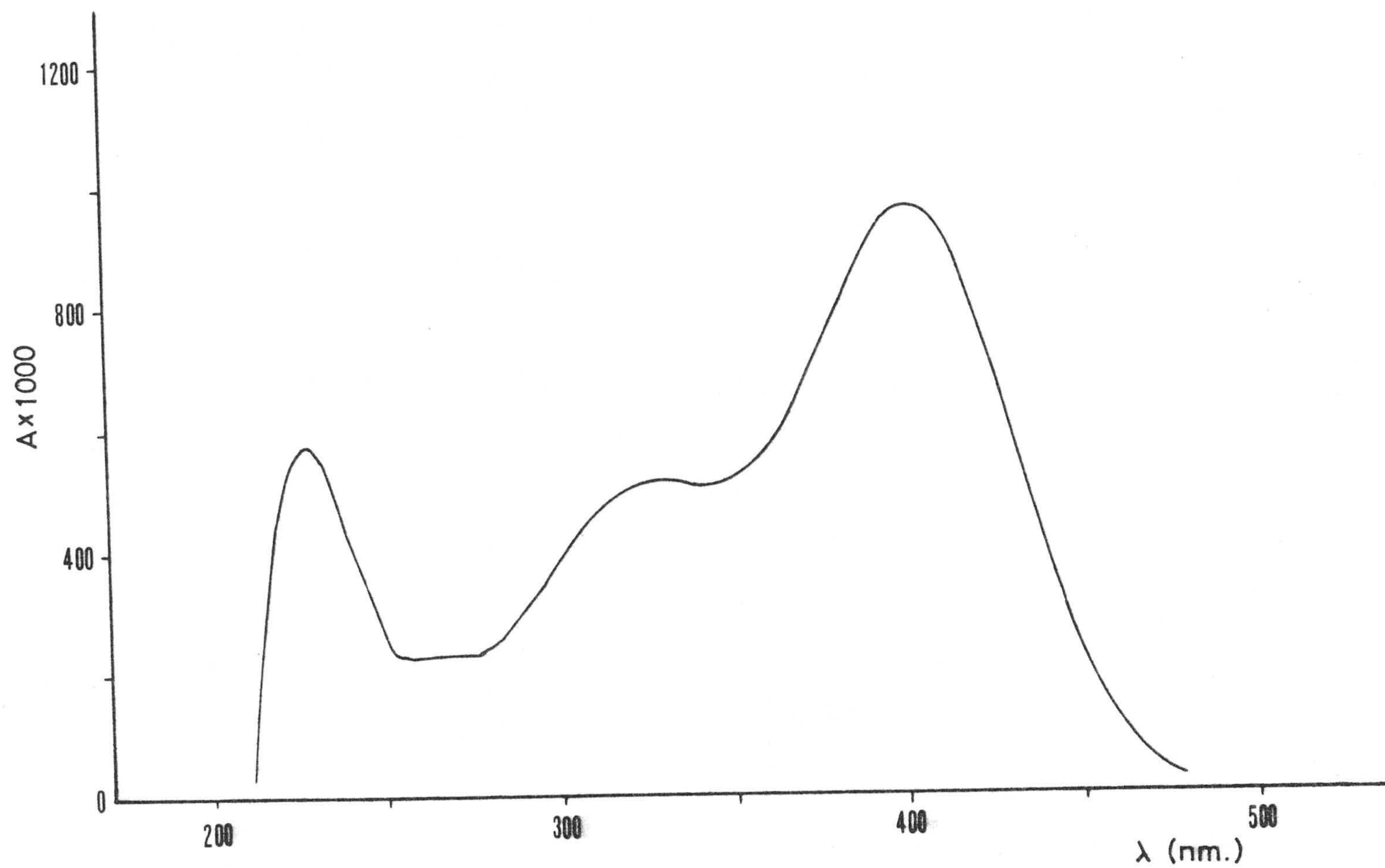


FIGURA 2.3.- Curva espectral del paranitrofenol en disolución acuosa. Concentración: $10^{-4}M$

TABLA 2.2

VARIACION DE LA ABSORBANCIA DEL PARANITROFENOL EN FUNCION DEL
pH DEL MEDIO

$$C = 10^{-4} \text{ M}$$

A x 1000		pH
397 nm	317 nm	
22	940	4'00
30	940	4'56
60	936	5'35
118	880	5'70
198	840	6'03
845	558	6'96
970	520	7'00
1550	260	7'40
1660	190	8'03
1723	160	9'70
1723	160	10'44
1720	156	11'94

van aumentando de una forma continua hasta alcanzar un valor límite, para esta concentración, de alrededor de 1'72, en el que se mantiene prácticamente constante, y que corresponde a un valor de pH de 9'7. Por otro lado, al máximo de absorción correspondiente a 317 nm le ocurre el fenómeno opuesto en el sentido de que al ir aumentando el pH del medio, el valor correspondiente a la absorbancia a esa longitud de onda va disminuyendo, si bien aparecen dos intervalos de pH, (por debajo de 5'35 y por encima de 9'7) en el que dicha absorbancia se mantiene constante.

Ahora bien, para valores de pH comprendidos entre 5'3 y 9'7 la absorbancia está influenciada notablemente, a ambas longitudes de onda, por la acidez del medio. Esto está relacionado con la actuación del paranitrofenol como indicador (52) en el que cada máximo de absorbancia corresponde a las formas disociada y sin disociar que presenta la molécula, perteneciendo uno de ellos a la zona del visible (397 nm). Por tanto, para poder efectuar correctamente una medida espectrofotométrica de la concentración de una disolución acuosa de paranitrofenol, el pH de la misma ha de ser mayor de 9'7, con lo que se seleccionaría una longitud de onda de 397nm, o menor de 5'3, utilizando una longitud de onda de 317nm ya que así puede considerarse que casi todas las moléculas de paranitrofenol presentan una sola forma. En la presente memoria se ha elegido éste último valor de λ , 317nm, por presentar un intervalo de cumplimiento de la ley de Beer (53) más amplio, reduciendo por tanto errores experimentales que se cometen al efectuar diluciones muy grandes, ya que las concentraciones de trabajo son superiores a las de medida.

Como antes se ha señalado, se ha estudiado el cumplimiento de la ley de Beer para el paranitrofenol a 317nm. Para ello se han preparado 16 disoluciones de paranitrofenol de concentración perfectamente conocida y se les ha agregado un par de gotas de ácido sulfúrico para bajar el pH de la disolución por debajo de 5'3. Las

disoluciones así preparadas se han medido espectrofotométricamente, obteniéndose la recta patrón en estas condiciones. En la Tabla 2.3 se relacionan los valores obtenidos de absorbancias y concentraciones. La representación gráfica de estos datos constituye la Figura 2.4. El coeficiente de extinción molar viene determinado por la pendiente de la recta y tiene un valor de 9236'17 unidades de absorbancia . mol⁻¹.

A partir de los datos de absorbancia, A , se han obtenido los correspondientes valores de transmitancia, T , de la Tabla 2.3, con el objeto de aplicar el criterio de Ringbom (54) y determinar el intervalo óptimo de cumplimiento de la ley de Beer, el cual, como puede observarse en la Figura 2.5, está comprendido entre $3'0 \times 10^{-5}$ y $9'0 \times 10^{-5}$.

2.5.2.- ADSORCION DE COLORANTES

Los colorantes han sido ampliamente utilizados en la determinación de superficies de sólidos no porosos (49)(55). Generalmente suelen dar isotermas tipo L con un gran plateau, lo que permite hacer una buena estimación de la capacidad de la monocapa (15). Por otra parte, se pueden seleccionar colorantes con distintas dimensiones moleculares, de forma que sea posible realizar un estudio de la porosidad de las muestras, desde el punto de vista de distribuciones de superficies atendiendo a la forma y tamaño de los poros (56).

En el presente trabajo se han utilizado cuatro colorantes como adsorbatos, en disolución acuosa, cuyos nombres comerciales son azul de metileno, naranja II, violeta cristal y azul de victoria. Todos los productos son de pureza espectroscópica y han sido suministrados por las casas Merck y Carlo Erba.

TABLA 2.3

DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DEL PARANITROFENOL

($\lambda = 317 \text{ nm}$)

$C \times 10^4$ (M)	$A \times 1000$	$100 - T$ (%)
1'50	1379	95'82
1'30	1201	93'70
1'10	1019	90'43
1'00	926	88'14
0'90	835	85'38
0'80	744	81'97
0'70	647	77'46
0'60	554	72'07
0'50	459	65'25
0'40	371	57'44
0'30	277	47'16
0'20	187	34'99
0'15	140	27'56
0'10	88	18'34
0'08	75	15'86
0'06	61	13'10

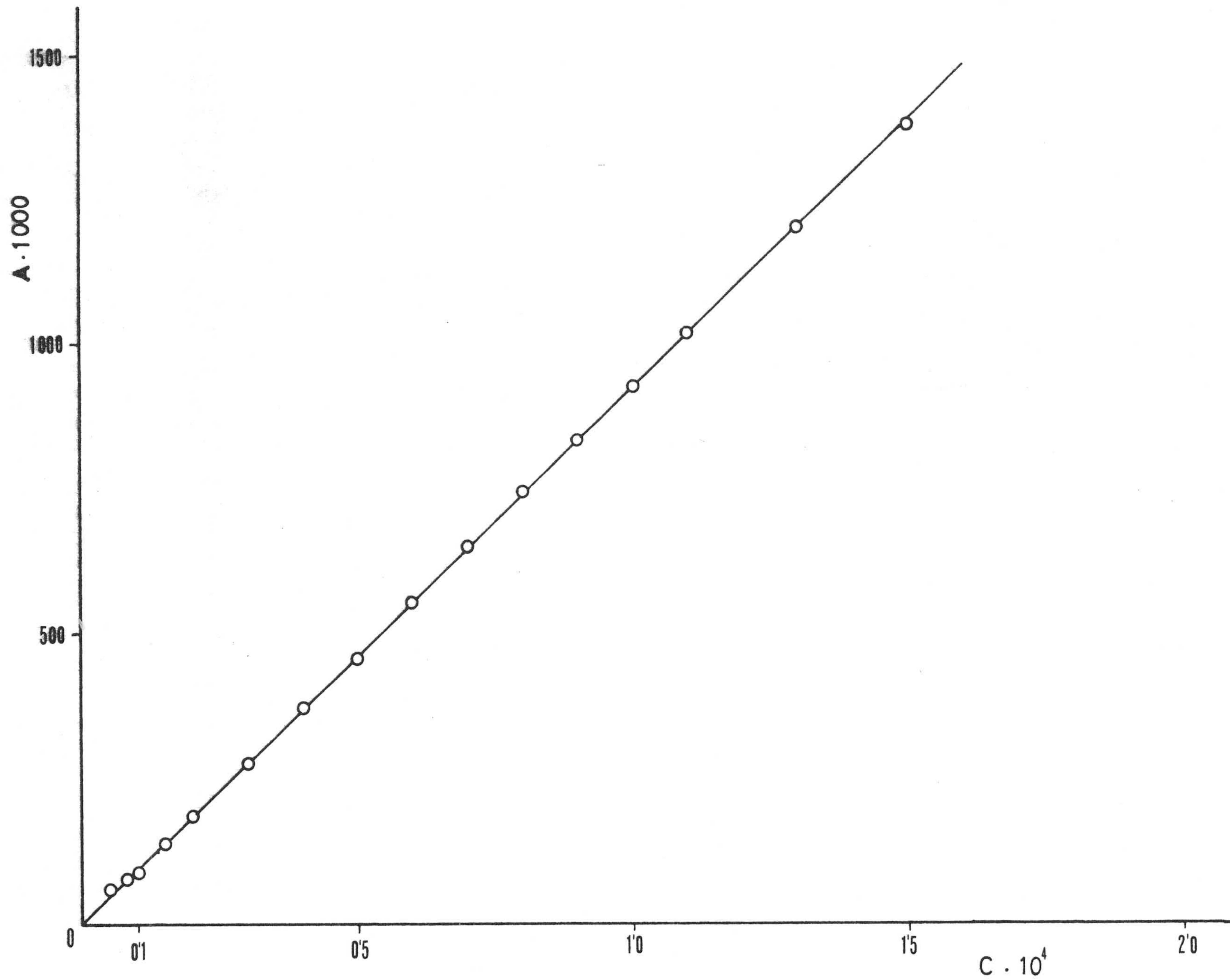


FIGURA 2.4.- Aplicación de la Ley de Beer a la determinación analítica en medio acuoso de paracetamol. $\lambda = 317 \text{ nm}$

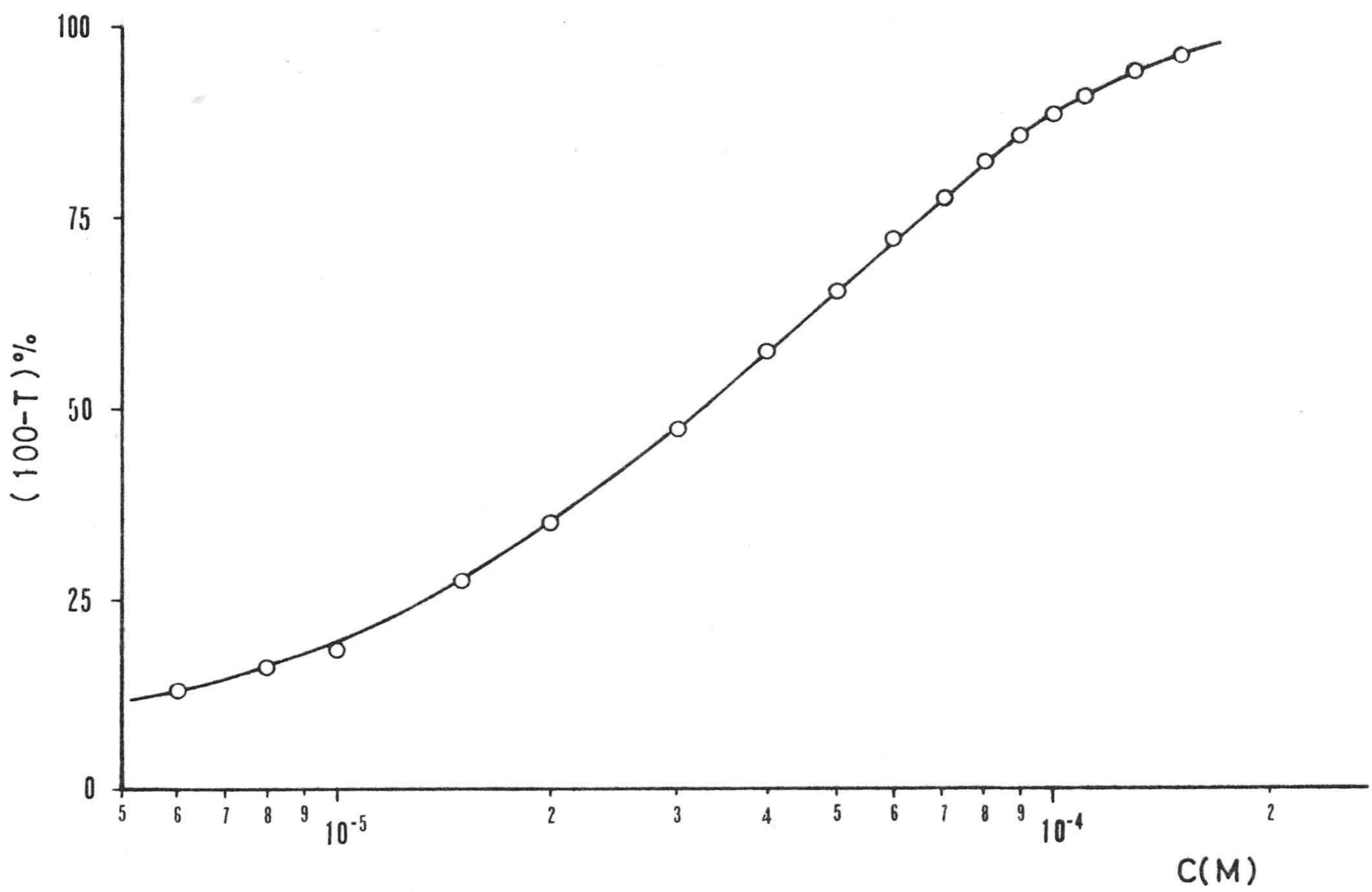


FIGURA 2.5.- Aplicación del criterio de Ringbom a la determinación de paranitrofenol

El estudio de la retención de los colorantes por las muestras de carbón activo se ha realizado tal como se describió anteriormente, determinando las concentraciones espectrofotométricamente.

2.5.2.1.- Azul de Metileno

El espectro de absorción correspondiente a una disolución de azul de metileno en agua, de concentración aproximada de $2.5 \times 10^{-5} \text{ M}$, viene representado en la Figura 2.6 en el intervalo de longitudes de onda comprendido entre 475 y 700nm. En él puede observarse un máximo de absorción a una longitud de onda de 662nm, correspondiente a la zona del visible. A este valor de λ se ha estudiado el cumplimiento de la ley de Beer para este compuesto, para lo cual se han preparado 14 disoluciones, de concentraciones perfectamente conocidas, en el intervalo comprendido entre 0.5×10^{-6} y $20 \times 10^{-6} \text{ M}$. La representación gráfica de las absorbancias correspondientes a estas concentraciones (Tabla 2.4) determina la recta de calibrado, representada en la Figura 2.7.

Para calcular el intervalo óptimo de cumplimiento del método analítico se ha aplicado el criterio de Ringbom a los datos de la Tabla 2.4, permitiéndonos llegar a la representación de la transmitancia en función de la concentración (Figura 2.8), de la que se deduce que el intervalo de aplicabilidad del método está comprendido entre las concentraciones molares de 3.0×10^{-6} y 9.0×10^{-6} .

La pendiente de la recta de calibrado en este intervalo permite la utilización analítica de ésta: su valor es 75700'22 unidades de absorbancia $\cdot \text{ mol}^{-1}$, por lo que

$$A = 75700'22 \cdot C \text{ (M)}$$

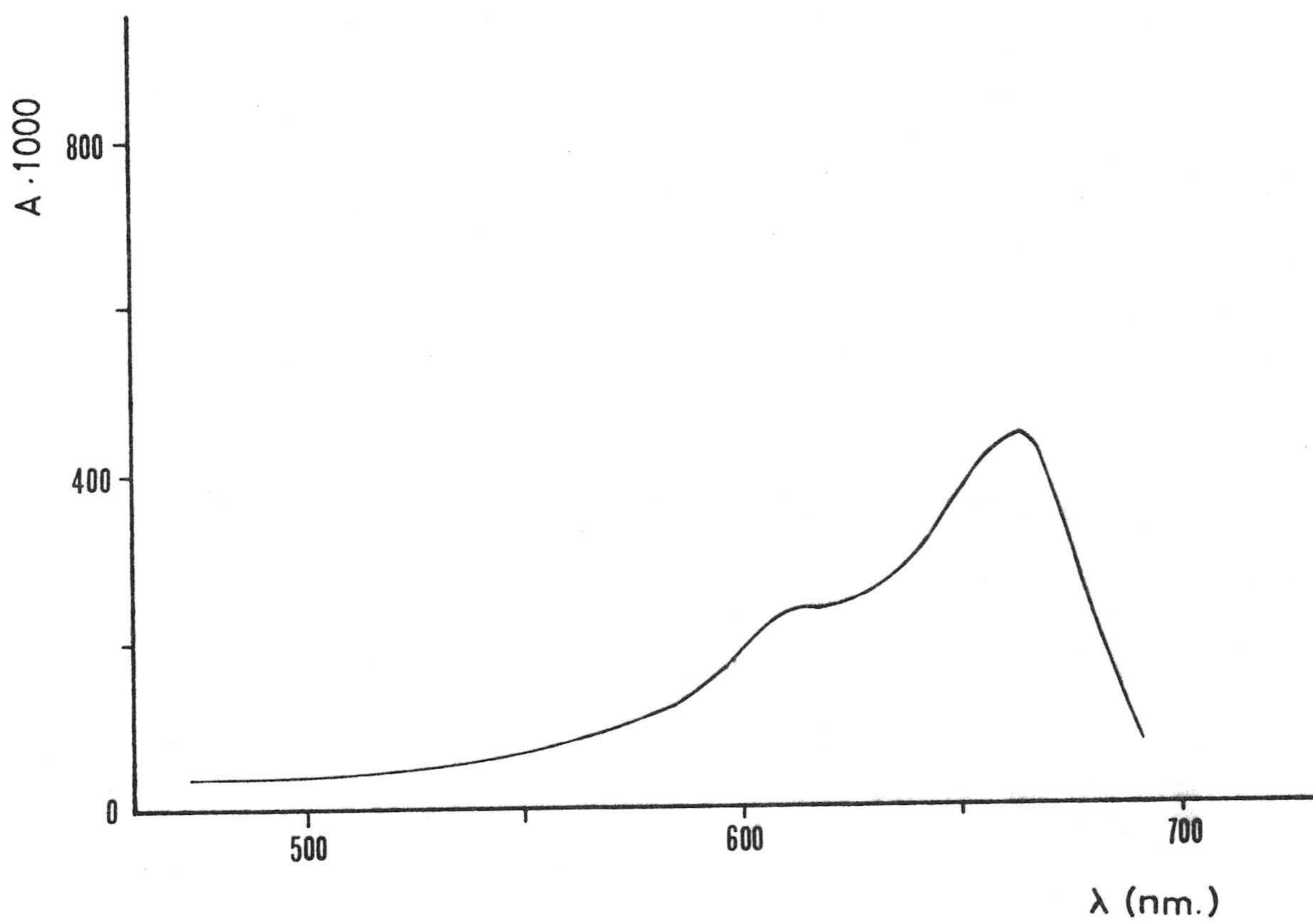


FIGURA 2.6.- Curva espectral del azul de metileno en disolución acuosa. Concentración : $2'5 \cdot 10^{-5} M$

TABLA 2.4

DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DEL AZUL DE METILENO

($\lambda = 662 \text{ nm}$)

$C \times 10^6$ (M)	$A \times 1000$	$100 - T$ (%)
20	1230	94'11
15	1080	91'68
12	856	86'07
10	752	82'30
9	678	79'01
8	605	75'17
7	530	70'49
6	453	64'76
5	378	58'12
4	300	49'88
3	230	41'11
2	155	30'01
1	78	16'43
0'5	36	7'95

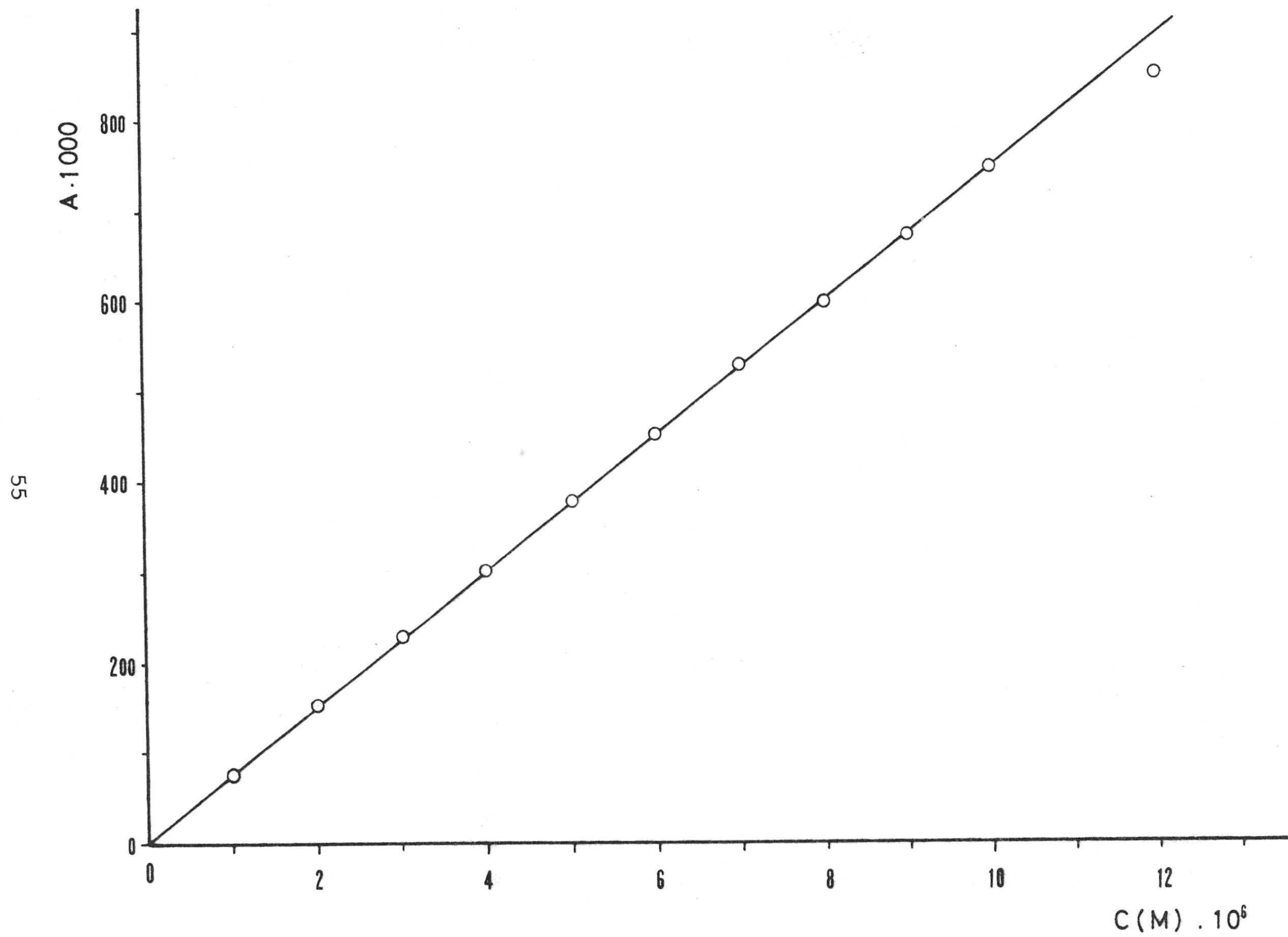


FIGURA 2.7.- Aplicación de la Ley de Beer a la determinación analítica en medio acuoso de

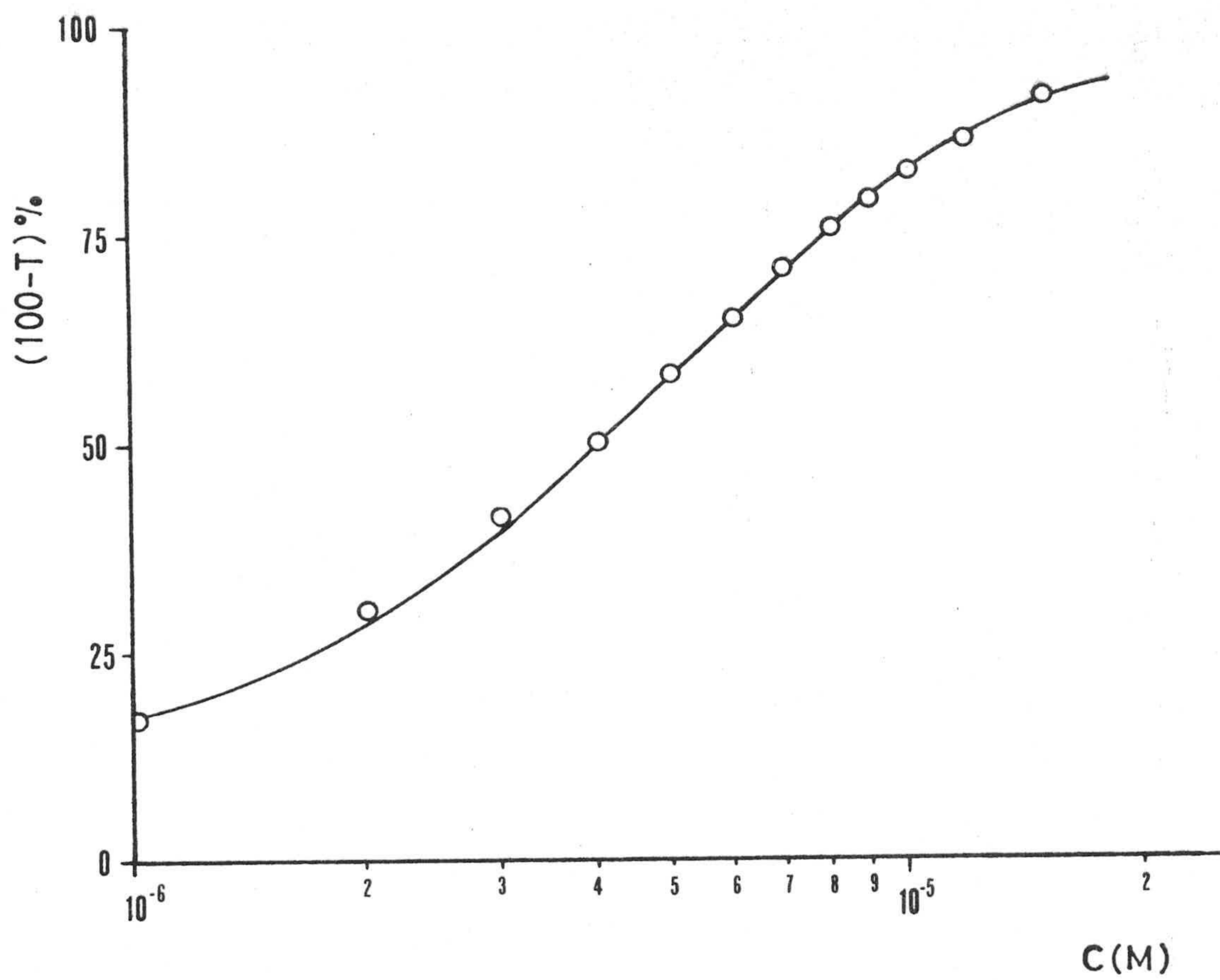


FIGURA 2.8.- Aplicación del criterio de Ringbom a la determinación de azul de metileno

Este valor tan elevado de K da una idea de la sensibilidad del método, que va a permitir la determinación de datos experimentales para las isotermas de adsorción aún a concentraciones muy bajas.

2.5.2.2.- Naranja II

El estudio de este colorante ha sido realizado de forma similar al del azul de metileno. En la Figura 2.9 puede observarse el espectro de absorción de este producto, dando un máximo de absorbancia a una longitud de onda de 482nm. A esta longitud de onda se ha estudiado la relación entre la absorbancia y la concentración, utilizando 13 disoluciones preparadas a concentraciones conocidas, cuyos datos se encuentran en la Tabla 2.5. La representación gráfica de la absorbancia frente a la concentración se encuentra en la Figura 2.10, donde se observa una relación lineal, con un coeficiente de extinción molar de 20600'29 unidades de absorbancias $\cdot \text{mol}^{-1}$ indicando, también en este caso, la gran sensibilidad del método, característica que se va a dar en todos los colorantes utilizados.

La aplicación del criterio de Ringbom (Figura 2.11) permite deducir la zona de optima aplicabilidad del método, que está comprendida entre $0'8 \cdot 10^{-5}$ y $4 \cdot 10^{-5}$ M.

2.5.2.3.- Violeta Cristal

El espectro de absorción de una disolución acuosa de concentración alrededor de $5 \cdot 10^{-6}$ M está representado en la Figura 2.12, presentando un máximo de absorción a 590nm. A esta longitud de onda se ha estudiado la ley de Beer para este colorante, resultando los valores de la Tabla 2.6 de cuya representación gráfica (Figura

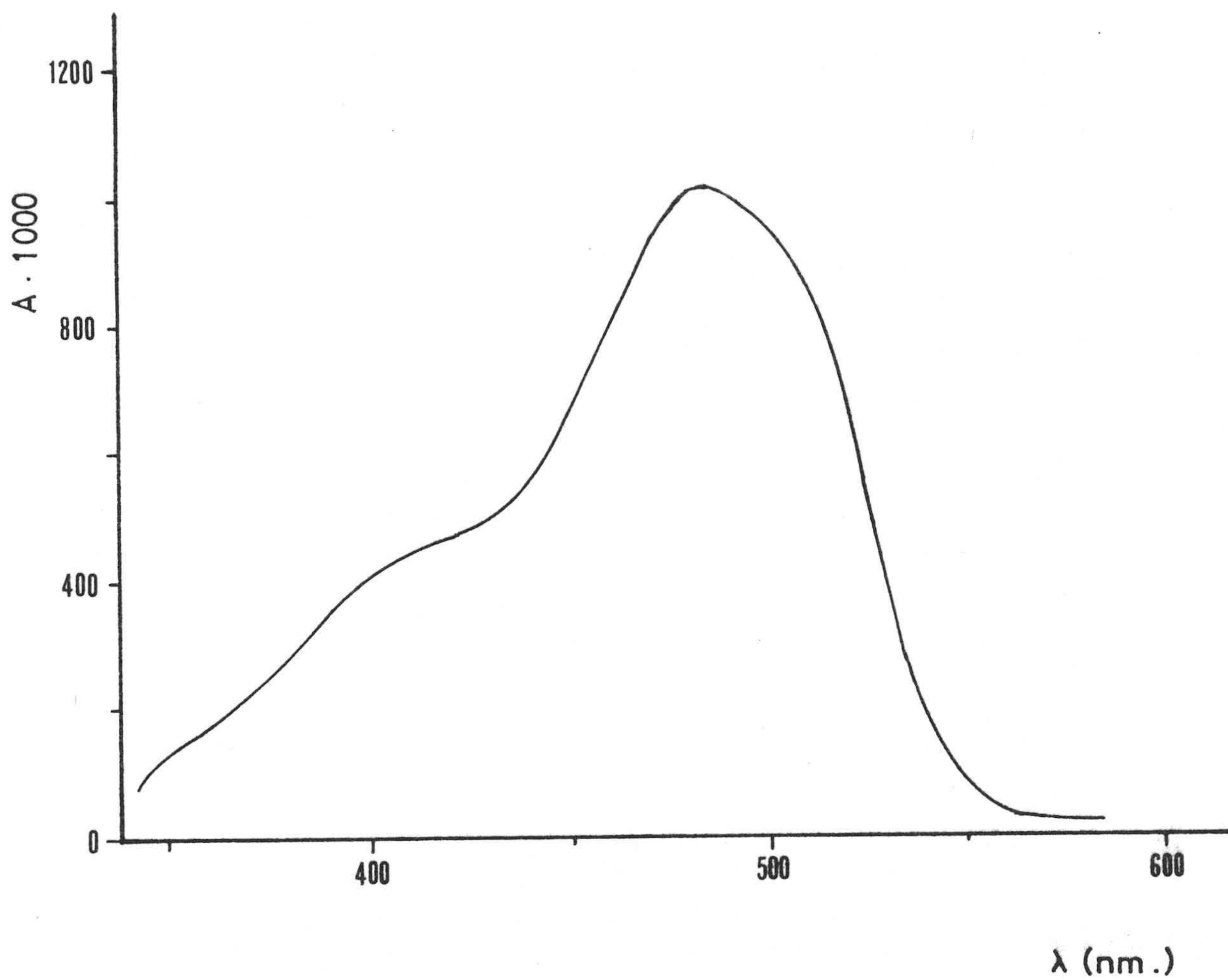


FIGURA 2.9.- Curva espectral del naranja II en disolución acuosa .
Concentración : $5 \cdot 10^{-5} M$

TABLA 2.5

DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DEL NARANJA II

($\lambda = 482 \text{ nm}$)

$C \times 10^5$ (M)	$A \times 1000$	100 - T (%)
6'0	1212	93'86
5'0	1016	90'36
4'0	818	84'79
3'5	720	80'95
3'0	620	76'01
2'5	510	69'09
2'0	414	61'45
1'5	308	50'80
1'0	208	38'06
0'8	165	31'60
0'6	124	24'84
0'4	82	17'21
0'2	40	8'80

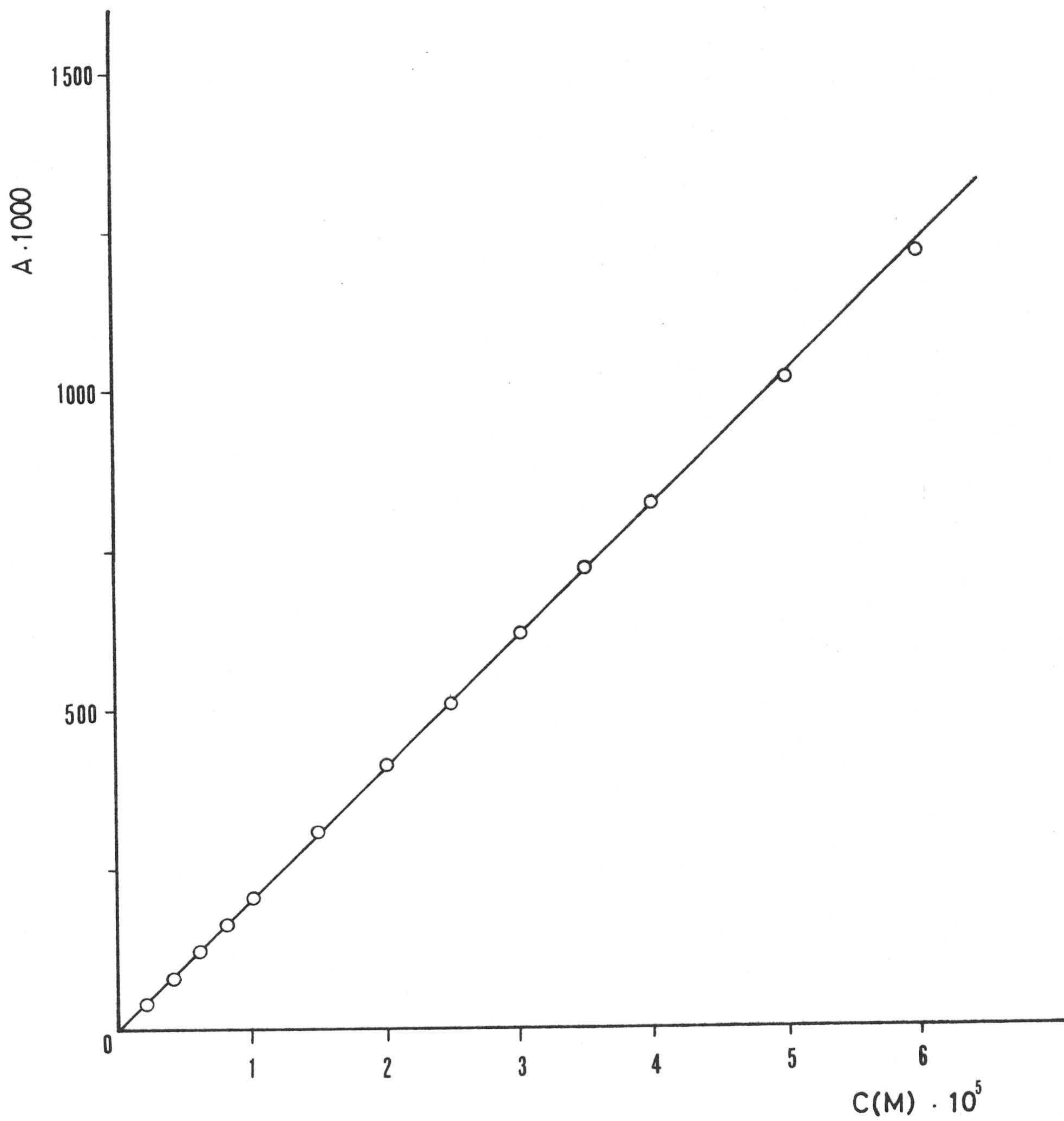


FIGURA 2.10.- Aplicación de la Ley de Beer a la determinación analítica en medio acuoso de naranja II. $\lambda = 482 \text{ nm}$

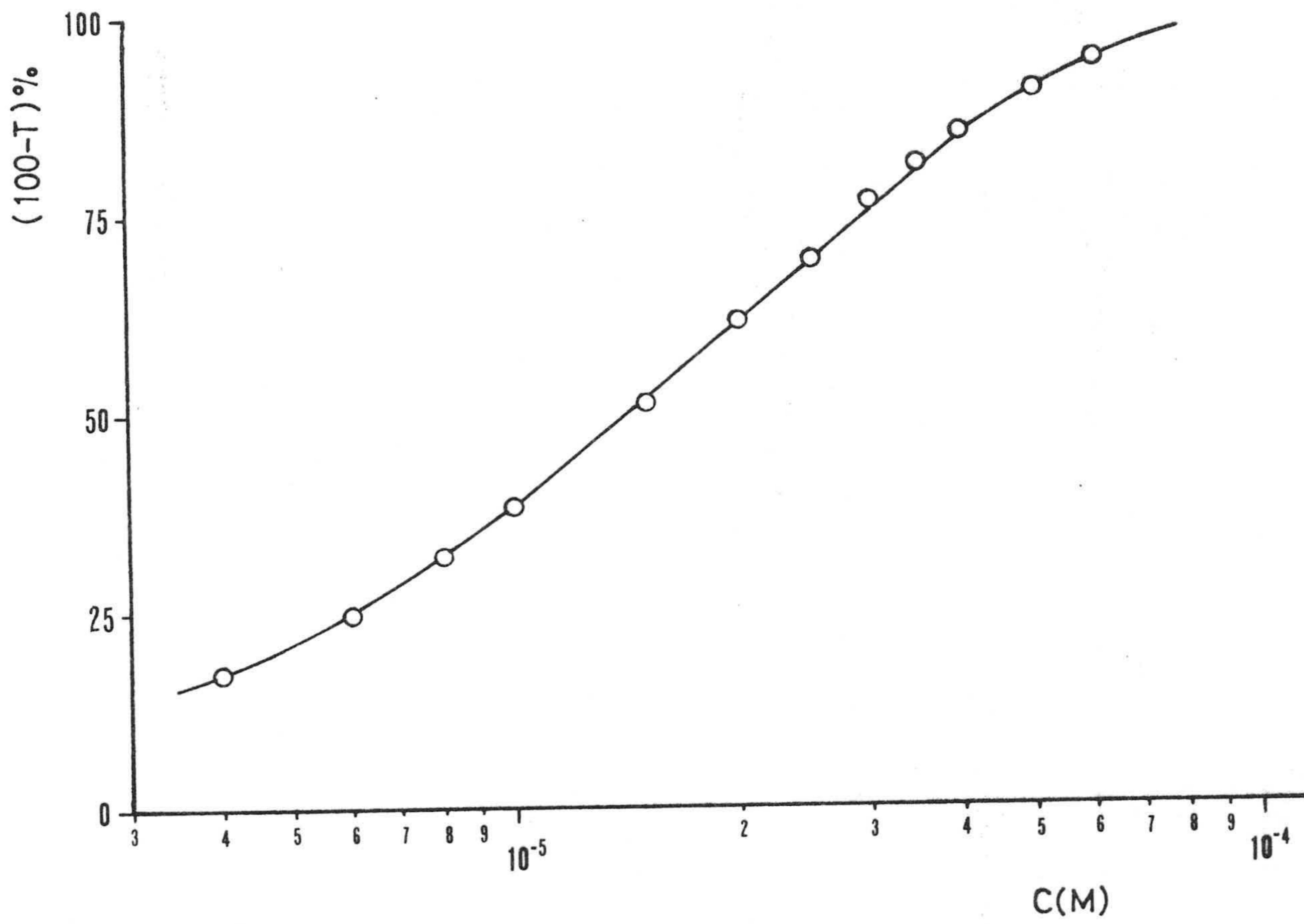


FIGURA 2.11.- Aplicación del criterio de Ringbom a la determinación de naranja II

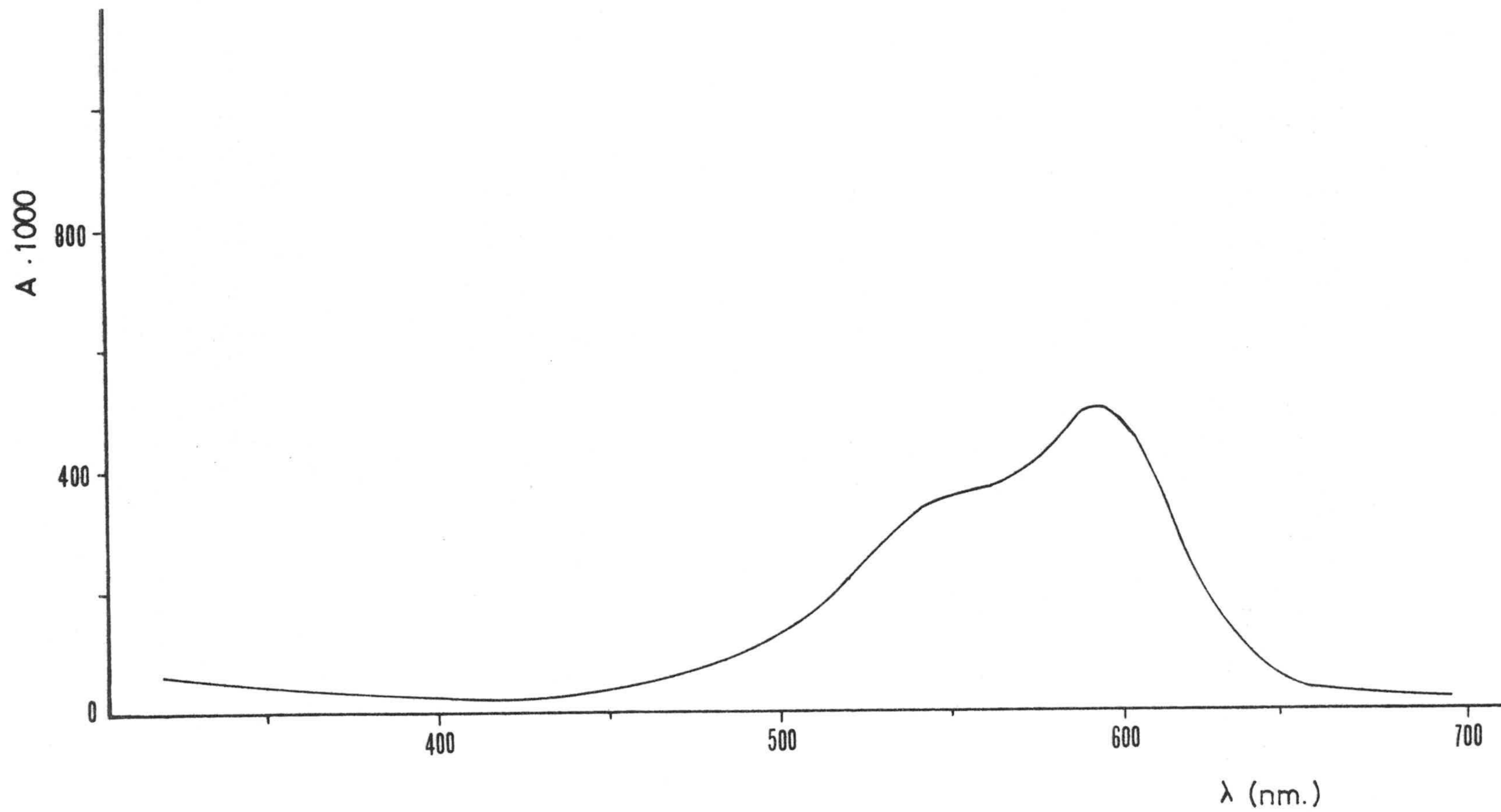


FIGURA 2.12.- Curva espectral del violeta cristal en disolución acuosa. Concentración : $5 \cdot 10^{-6} M$

TABLA 2.6

DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DEL VIOLETA CRISTAL

($\lambda = 590 \text{ nm}$)

$C \times 10^5$ (M)	$A \times 1000$	$100 - T$ (%)
1'6	1680	97'91
1'4	1370	95'73
1'2	1180	93'39
1'0	950	88'78
0'8	762	82'70
0'7	670	78'62
0'6	575	73'39
0'5	479	66'81
0'4	387	58'98
0'3	286	48'24
0'2	188	35'14
0'1	97	20'02
0'06	55	11'90

2.13) se obtiene una línea recta de pendiente 95510'98 unidades de absorbancia. mol⁻¹. El intervalo de máxima linealidad entre la absorbancia y la concentración puede deducirse de la aplicación del criterio de Ringbom, y es el comprendido entre las concentraciones de 2.10⁻⁶ y 8.10⁻⁶ M, como puede observarse en la Figura 2.14.

2.5.2.4.- Azul de Victoria

El método utilizado para la medida de la concentración de las disoluciones acuosas de azul de victoria en equilibrio con el adsorbente es también espectrofotométrico, procediéndose para su estudio de idéntica forma a la descrita para los demás colorantes.

La curva espectral de este colorante posee un máximo de absorción a una longitud de onda de 585 nm (Figura 2.15) eligiéndose ésta para la determinación de la recta de Beer. Los valores obtenidos de la medida de la absorbancia a partir de 12 disoluciones de concentración perfectamente conocida, figuran en la Tabla 2.7 y la representación gráfica de estos valores se encuentra en la Figura 2.16 .

De la aplicación del criterio de Ringbom se obtiene el intervalo de concentraciones de mejor cumplimiento de la ley de Beer, resultando estar comprendido entre 0'4.10⁻⁵ y 1'2.10⁻⁵ M, a la vista de la representación gráfica de la Figura 2.17

2.6.- POROSIMETRIA DE MERCURIO

La porosimetría de mercurio es una técnica que permite obtener la distribución del tamaño de los poros, de dimensiones superiores a 7'5nm, de un adsorbente determinado. El principio básico

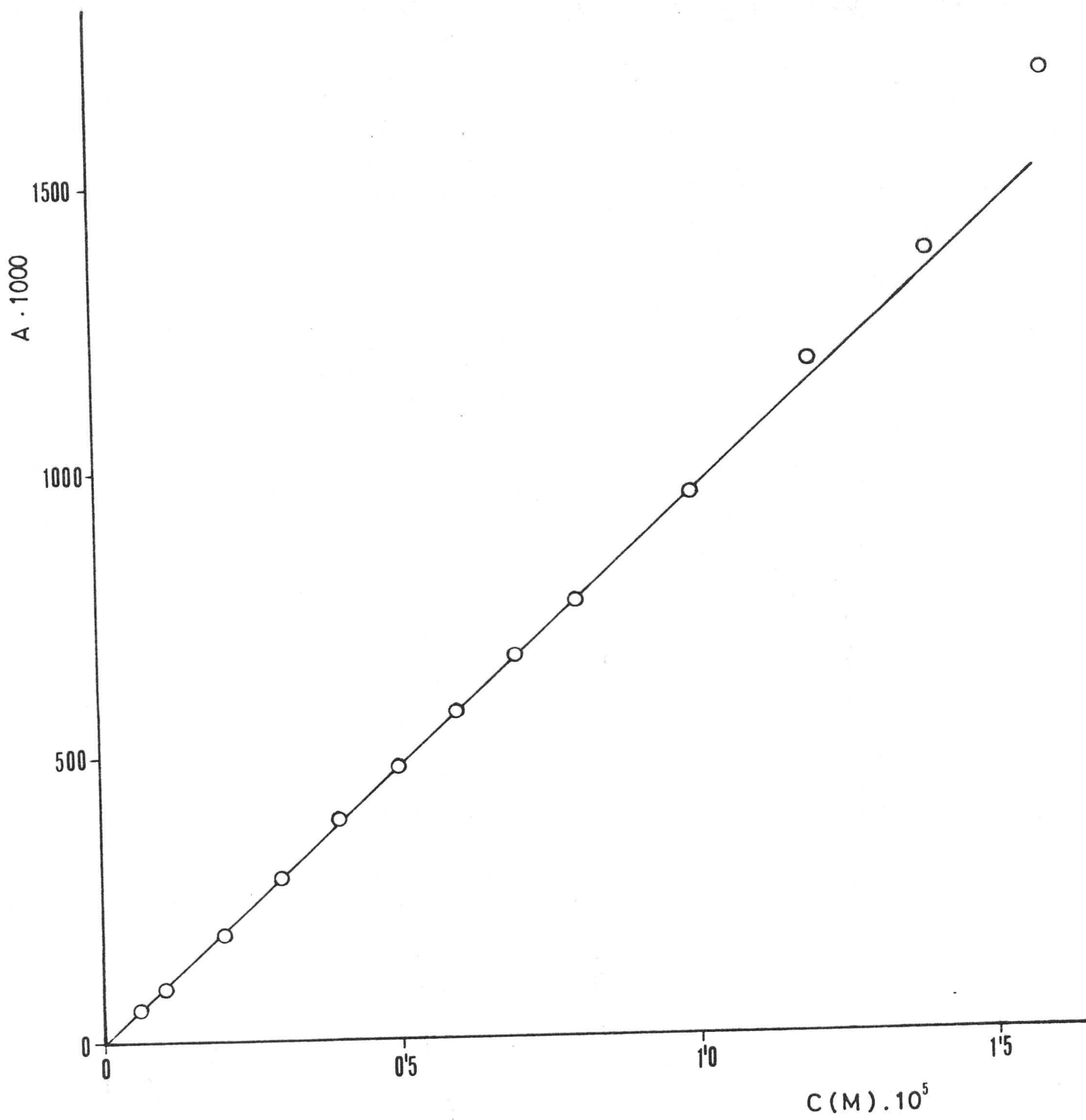


FIGURA 2.13.- Aplicación de la Ley de Beer a la determinación analítica en medio acuoso de violeta cristal. $\lambda = 590\text{nm}$

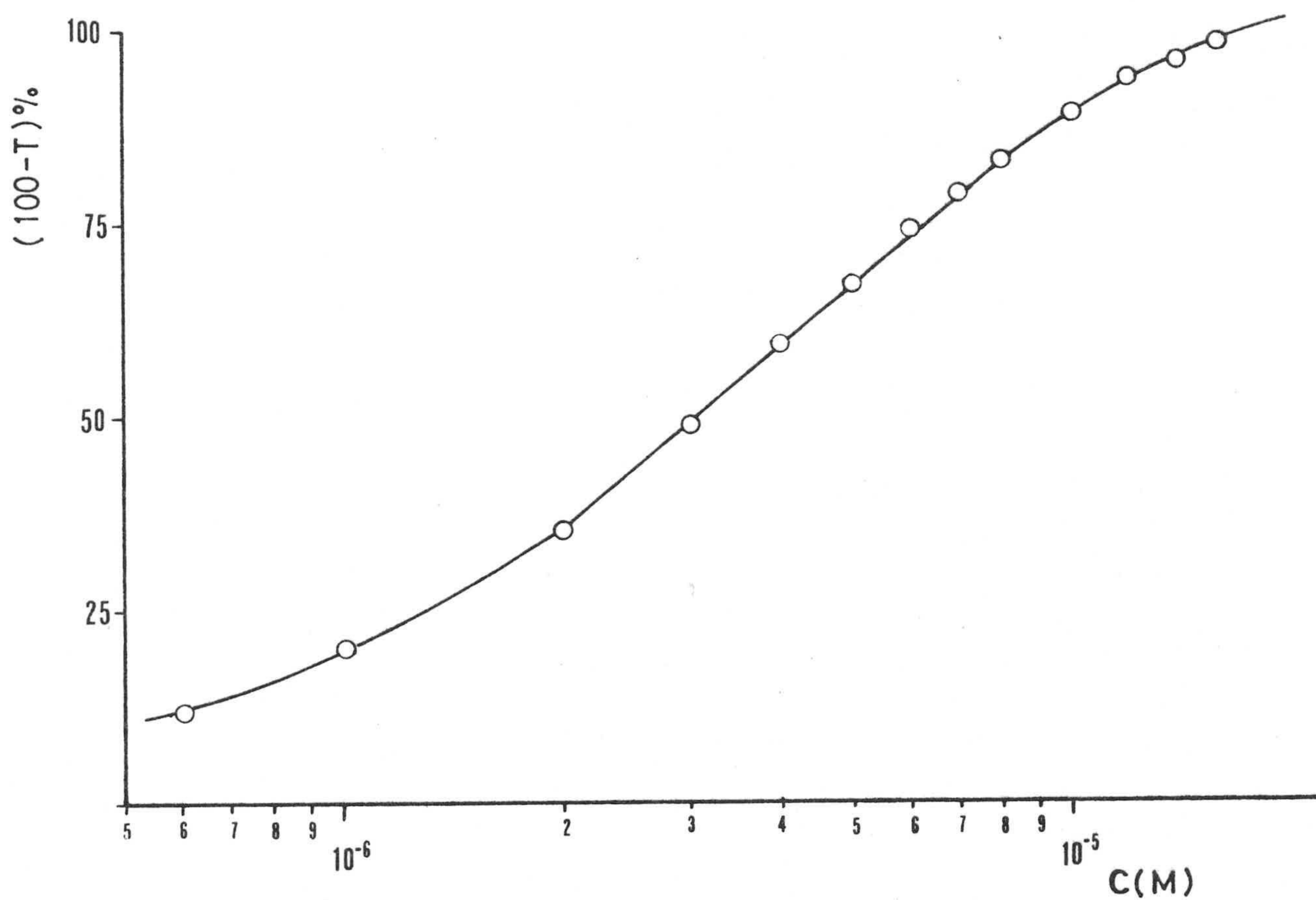


FIGURA 2.14.- Aplicación del criterio de Ringbom a la determinación de violeta cristal

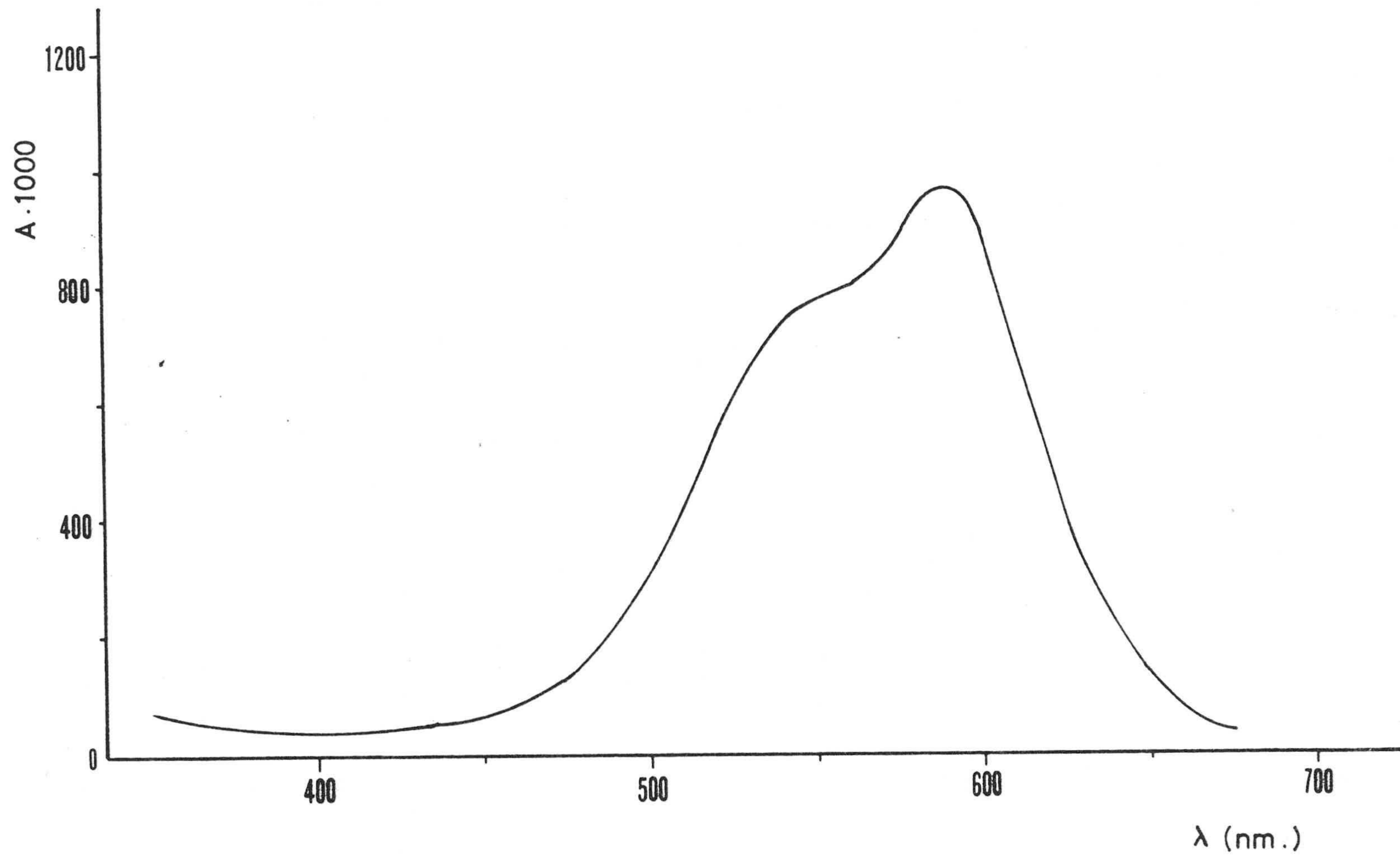


FIGURA 2.15.- Curva espectral del azul de victoria en disolución acuosa. Concentración: $5 \cdot 10^{-6} M$

TABLA 2.7

DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DEL AZUL DE VICTORIA

($\lambda = 585 \text{ nm}$)

$C \times 10^5$ (M)	A x 1000	100 - T (%)
2'10	1180	93'39
1'80	1030	90'67
1'50	845	85'71
1'20	692	79'67
1'00	578	73'58
0'90	523	70'00
0'75	435	63'27
0'60	347	55'02
0'45	261	45'17
0'30	171	32'55
0'15	110	22'38
0'09	44	9'63

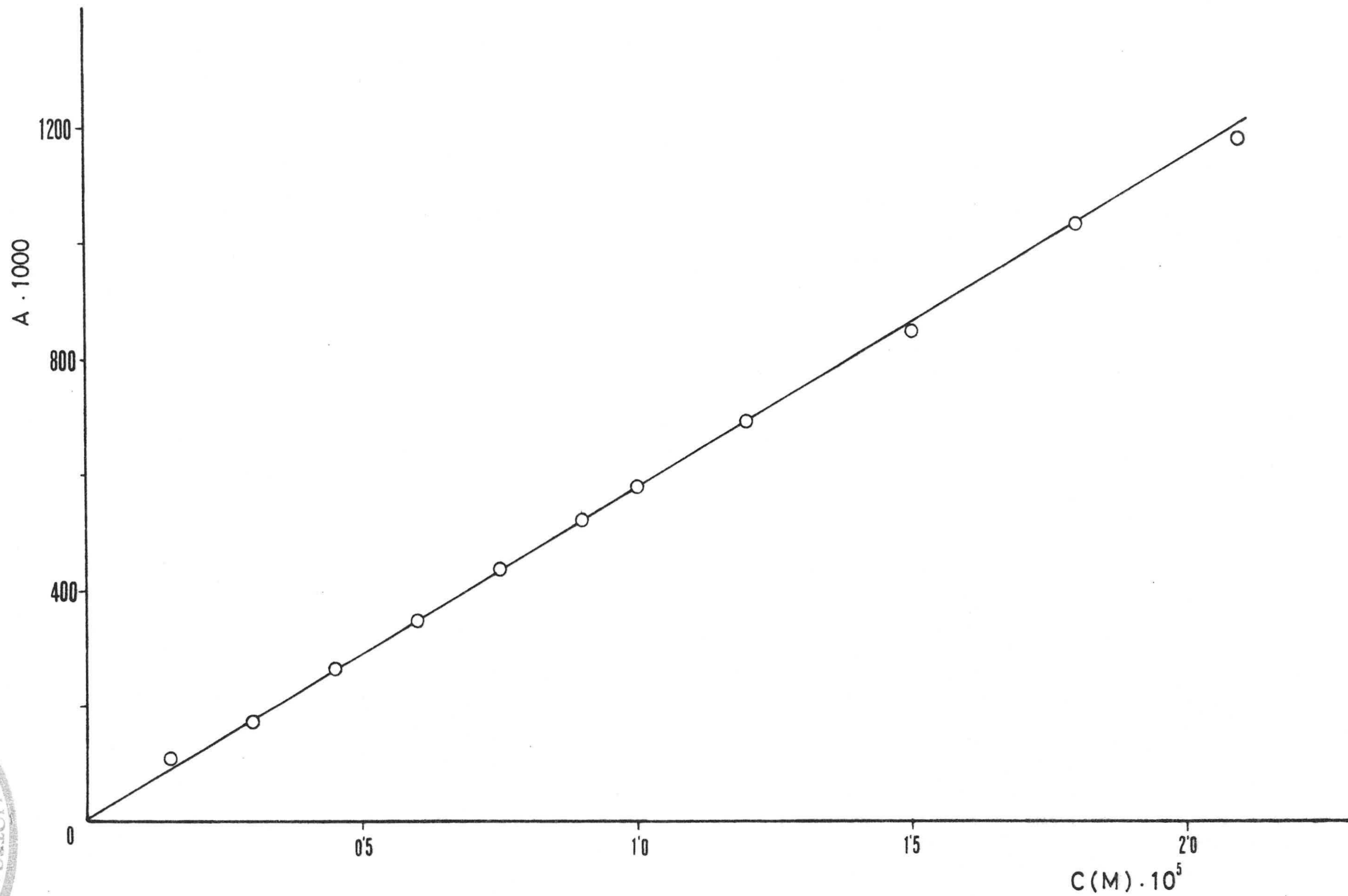


FIGURA 2.1.6- Aplicación de la Ley de Beer a la determinación analítica en medio acuoso de azul de victoria . $\lambda = 585 \text{ nm}$

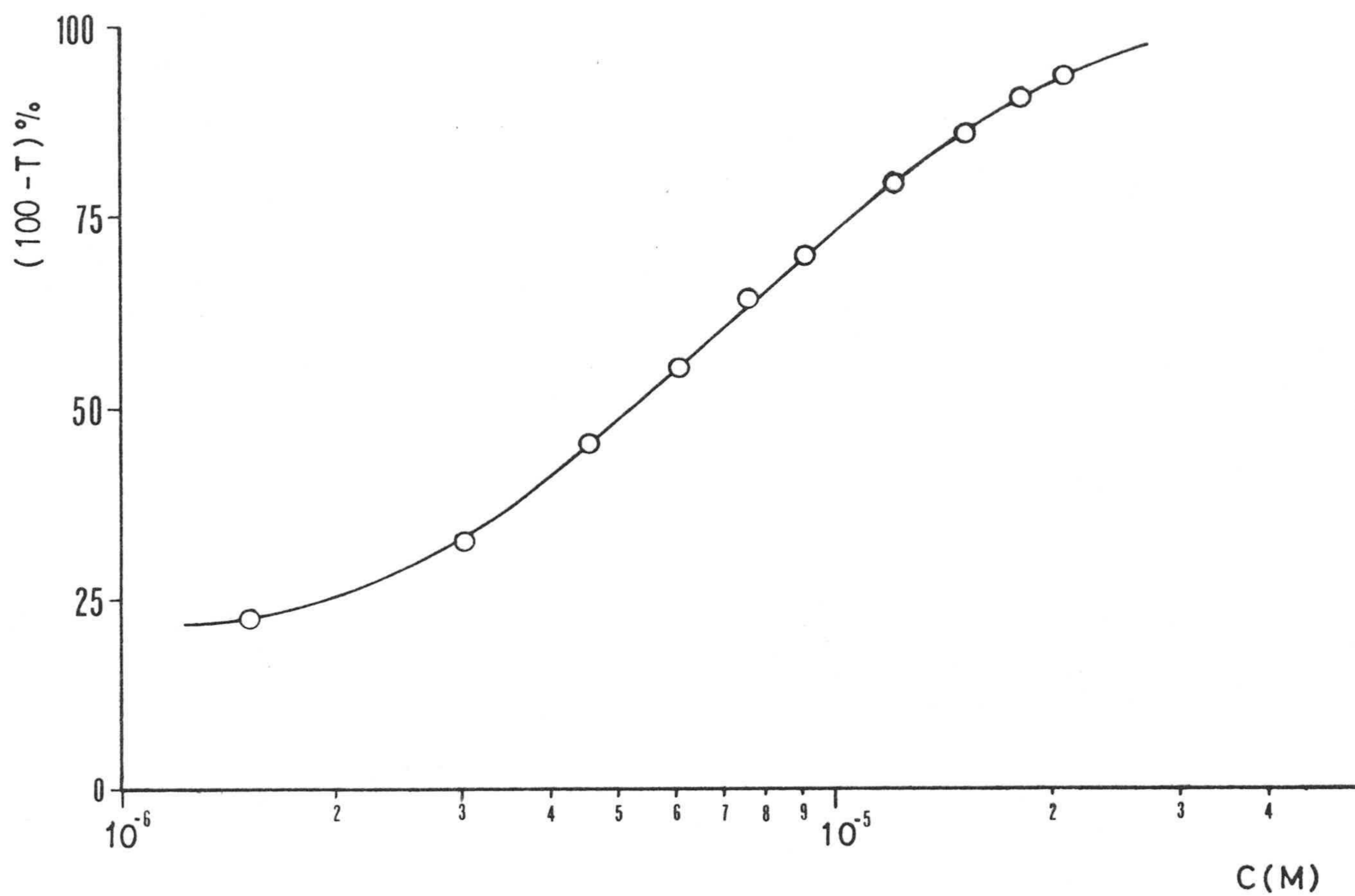


FIGURA 2.17.- Aplicación del criterio de Ringbom a la determinación de azul de victoria

de esta técnica es el siguiente: cuando un sólido se sumerge en un líquido no mojante, como es el mercurio, éste no entra en los poros espontáneamente a no ser que se le suministre cierta presión externa que fuerce la entrada a éstos. Cuanto menor sea el diámetro del poro mayor deberá ser la presión que se haya de suministrar al líquido para que pueda penetrar en estos poros.

La relación cuantitativa entre la presión externa aplicada y el radio del capilar que se llenaría a esta presión es (57):

$$P = \frac{2 \sigma \cos \theta}{r} \quad (I)$$

donde : P = presión total aplicada al mercurio

σ = tensión superficial del mercurio en el poro

θ = ángulo de contacto del mercurio en las paredes del sólido

r = radio del poro, supuesto cilíndrico.

Esta ecuación indica que cuanto mayor sea el radio del poro menor es la presión a la que se ha de someter el mercurio para que penetre en dicho poro. Tomando como valor de la tensión superficial del mercurio $480 \text{ dinas.cm}^{-1}$ (58) y el ángulo de contacto $141'30''$ (59) y suponiendo los poros cilíndricos, en la práctica esta relación sería:

$$r = \frac{7500}{P} \quad (II)$$

donde \underline{r} viene expresado en nanómetros y \underline{P} en Kg.cm^{-2} .

En un porosímetro de mercurio se mide el volumen de mercurio que ha penetrado en los poros del adsorbente a una presión determinada.

2.6.1.- DESCRIPCION DEL APARATO

El porosímetro utilizado en el presente trabajo ha sido el fabricado por Carlo Erba, modelo 200, que consta principalmente de tres circuitos:

- a) Circuito de medida y registro de nivel.
- b) Circuito multiplicador de presión.
- c) Circuito de medida y registro de presión.

Un esquema del aparato se muestra en la Figura 2.18. La medida de nivel consta de un pequeño autoclave A que contiene en su interior un dilatómetro de vidrio. La parte baja de éste lleva un electrodo soldado y la parte alta una junta esmerilada que permite su conexión con un capilar de vidrio calibrado con sección interna constante.

La cabeza del autoclave contiene una varilla montada coaxialmente con un tornillo micrométrico que termina en una aguja. Puesto que la varilla está en contacto eléctrico con el electrodo del dilatómetro a través del mercurio, cuando aumenta la presión, el nivel de mercurio desciende en el capilar del dilatómetro y el circuito eléctrico se interrumpe. A continuación un motor de avance conectado con la varilla a través del tornillo micrométrico hace bajar la aguja hasta que el contacto queda restablecido. Simultáneamente, un sistema electrónico registra gráficamente el descenso de mercurio en el dilatómetro.

La presión necesaria para introducir el mercurio con los poros es producida en un multiplicador de presión, M, que opera con aceite, llevándolo de la reserva, C, a éste por medio de una bomba de presión, B. La presión se transmite al mercurio del dilatómetro por medio de alcohol etílico, que fluye de la reserva, E, al autoclave. El sistema de presión también está conectado a un registro

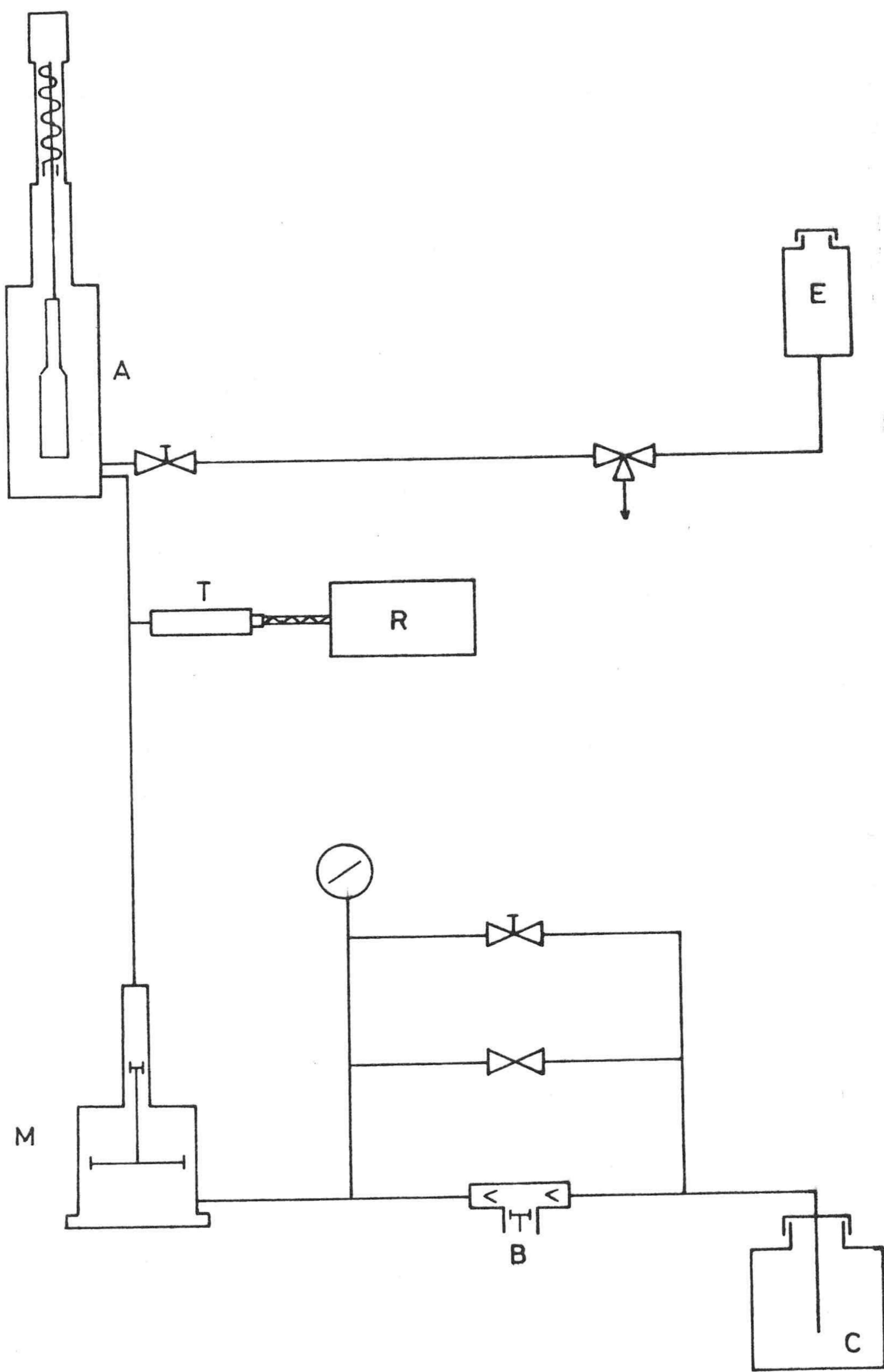


FIGURA 2.18.- Esquema de un porosímetro de mercurio

gráfico, R , por medio de un transductor de presión, T , que permite conocer el valor de ésta en todo momento.

2.6.2.- DETERMINACION DE UNA CURVA DE POROSIDAD

La muestra de carbón activo a estudiar, desecada a 110°C durante dos horas, se pesa exactamente y se coloca en el dilatómetro de vidrio. Dicho dilatómetro se conecta a una bomba rotatoria de vacío y se deja desgasificar hasta llegar a una presión alrededor de 10^{-3} torr. (Figura 2.19). El dilatómetro es llenado de mercurio a vacío, por estar conectado a una reserva de dicho líquido. A continuación se coloca el dilatómetro en el autoclave, se cierra ésta, se llena de alcohol y se pone en marcha la bomba que irá subiendo la presión.

A partir del descenso del mercurio, automáticamente registrado, y dado que se conoce perfectamente el diámetro del capilar del dilatómetro (3mm), se puede conocer el volumen de los poros que se han llenado a una presión determinada.

Debido a que el mercurio tiene cierta compresibilidad se ha de hacer un ensayo en blanco, sin muestra, para la adecuada corrección de los datos anteriores.

Representando gráficamente el volumen de poros a cada presión del sistema en función de la presión medida en cada instante (o bien en función del diámetro de poro correspondiente a esa presión por aplicación de la ecuación II), se obtienen las curvas acumuladas de volúmenes de poros. A partir de estos datos se pueden hacer las correspondientes distribuciones de tamaño de poros superiores a 7'5 nm de diámetro, que es el límite correspondiente a la penetración de mercurio a una presión de 2000 kg.cm^{-2} .

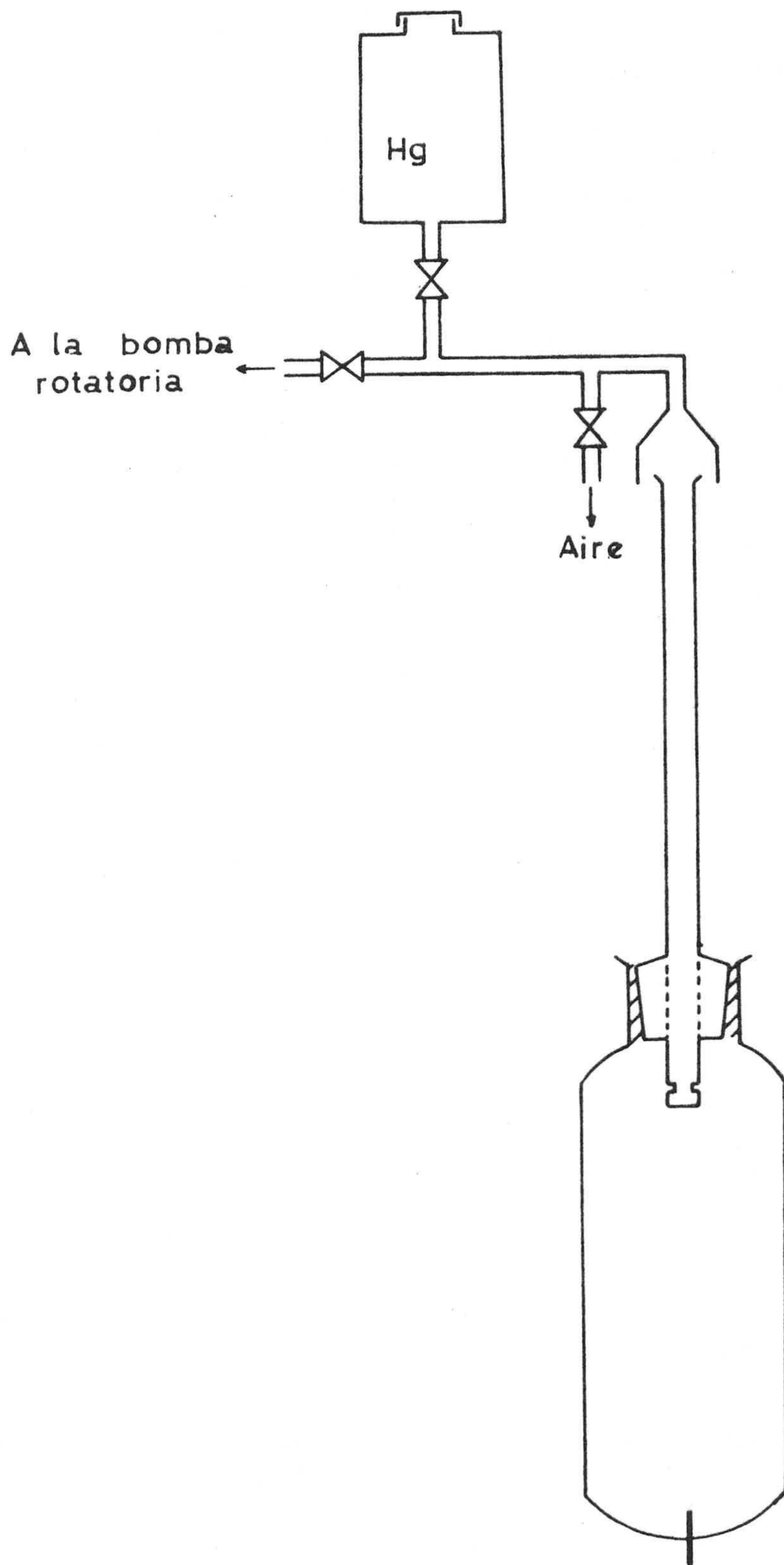


FIGURA 2.19.- Dispositivo de llenado de mercurio de un dilatómetro

III.- RESULTADOS EXPERIMENTALES

III.- RESULTADOS EXPERIMENTALES

En este capítulo se procederá a exponer los resultados experimentales obtenidos, así como los cálculos necesarios para la caracterización de los diferentes carbones activos preparados.

3.1.- PROCESOS PREVIOS AL DE ACTIVACION

3.1.1.- PROCESOS DE CARBONIZACION

Los procesos de carbonización de ambas materias primas (hueso de aceituna y cáscara de almendra) se han llevado a cabo siguiendo el método experimental descrito en el capítulo anterior.

De acuerdo con los resultados de trabajos anteriores (41) (42), se han fijado las condiciones más idóneas de carbonización procediendo, en todos los casos, en idénticas condiciones para ambos materiales, con objeto de poder comparar los resultados. Todos los procesos de carbonización se han llevado a cabo en flujo constante de nitrógeno de $80 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ y se ha empleado una velocidad de calentamiento programada de $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. La duración del proceso de carbonización, una vez alcanzada la temperatura deseada, ha sido siempre de dos horas. En las Tablas 3.1 y 3.2 se expresan los rendimientos de los distintos procesos de carbonización que se han realizado, y las temperaturas a las que fueron efectuados, junto con la nomenclatura que va a utilizarse en el resto de la presente Memoria.

Hay que hacer constar que para cada temperatura se realizaron varios procesos de carbonización, con el fin de obtener la cantidad necesaria de muestra (ya que el horno disponible era peque

TABLA 3.1

DATOS DE LOS PROCESOS DE CARBONIZACION DE HUESO DE ACEITUNA

Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Rendimiento (%)	Nomenclatura
800	2	26	H-I
850	2	26	H-II

TABLA 3.2

DATOS DE LOS PROCESOS DE CARBONIZACION DE CASCARA DE ALMENDRA

Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Rendimiento (%)	Nomenclatura
800	2	24	C-I
850	2	24	C-II

ño) y que los rendimientos expresados en las Tablas 3.1 y 3.2 son la media de los obtenidos en los distintos procesos individuales. No obstante, hay que indicar que los resultados, dentro de cada una de las temperaturas fijadas para los procesos de carbonización, fueron prácticamente coincidentes; esto es importante, ya que el producto final es la mezcla homogénea de los distintos procesos individuales para cada temperatura.

A pesar de que las condiciones experimentales se han seleccionado de acuerdo con trabajos anteriores, se ha considerado necesario hacer un estudio, para ambos materiales, del rendimiento del proceso de carbonización en función de la temperatura a la que se ha realizado. Los resultados obtenidos se han incluido en las Tablas 3.3 y 3.4. Hay que indicar que en estos ensayos, una vez alcanzada la temperatura deseada, se desconectaba el horno, por lo que el tiempo que la muestra permanecía a la temperatura máxima era muy pequeño. La representación gráfica de estos datos constituye la Figura 3.1.

3.1.2.- TRATAMIENTO TERMICO CON AIRE

Trabajos anteriores (46) parecían abrigar la posibilidad de mejorar las condiciones de preparación de carbones activos por tratamiento del material de partida con aire a temperaturas de alrededor de 300°C, tratamiento que iría seguido de una posterior activación con dióxido de carbono.

Esta posibilidad resulta bastante interesante desde el punto de vista económico, ya que la temperatura del proceso es baja y el aire empleado no necesitaría ningún tratamiento previo. El procedimiento experimental utilizado para este tratamiento se describió en el capítulo anterior.

TABLA 3.3

RENDIMIENTO DEL PROCESO DE CARBONIZACION DE HUESO DE ACEITUNA

Temperatura (°C)	Rendimiento (%)
100	97
200	92
250	69
300	48
400	38
500	30
600	27
800	26
850	26

TABLA 3.4

RENDIMIENTO DEL PROCESO DE CARBONIZACION DE CASCARA DE ALMENDRA

Temperatura (°C)	Rendimiento (%)
100	93
200	90
250	81
300	54
400	29
500	25
600	25
700	25
800	24
900	24

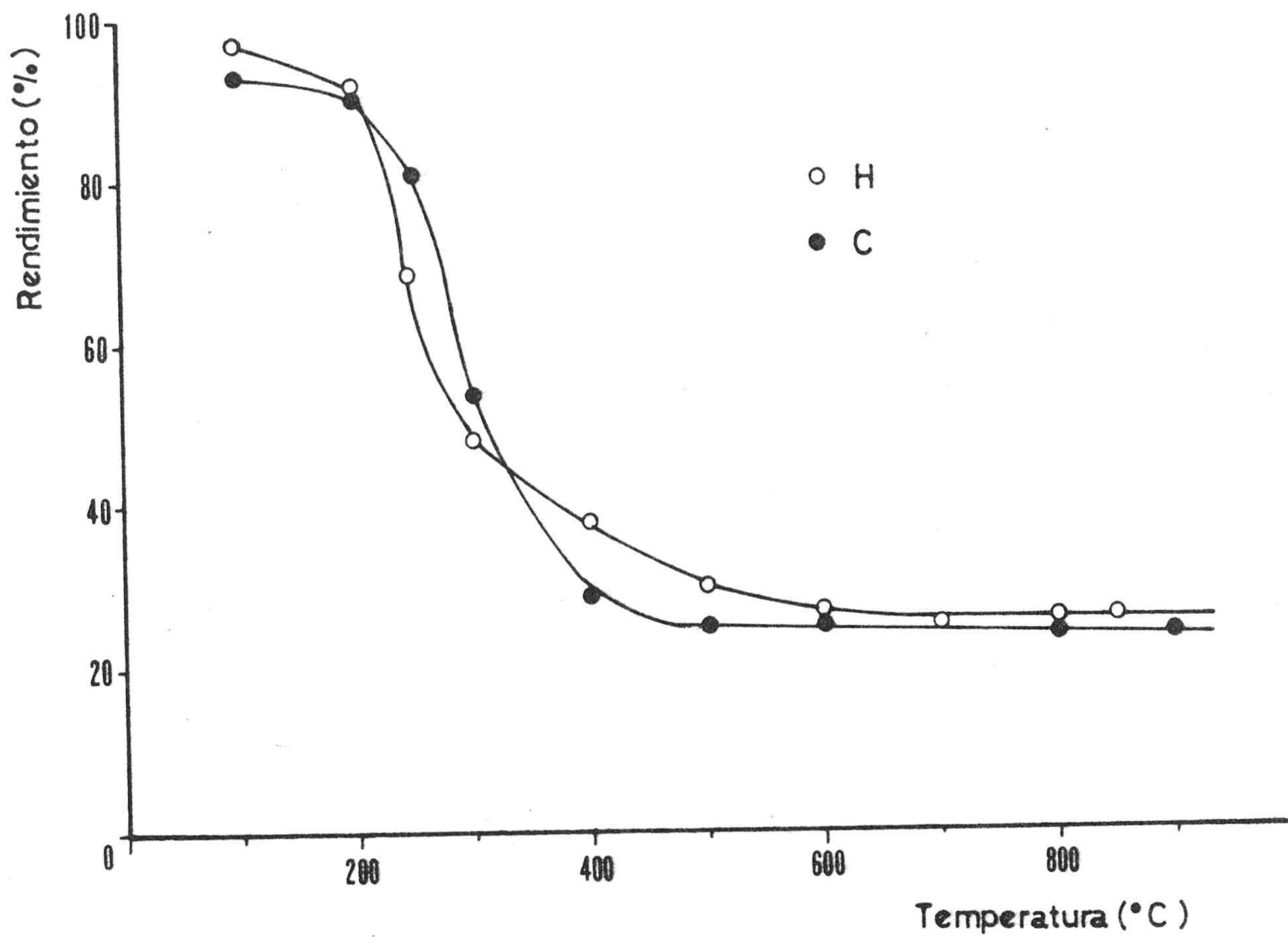


FIGURA 3.1.- Rendimiento del proceso de carbonización

El flujo de aire a la entrada del horno ($20 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) ha sido cuidadosamente controlado y la subida de temperatura se ha programado a $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

Igual que en el proceso de carbonización, las condiciones experimentales del tratamiento térmico con aire para ambos materiales han sido idénticas, con el fin de poder efectuar comparaciones entre éste y los sucesivos procesos. Con el objeto de poder comprobar cuál era la temperatura que pudiera inducir mayor modificación en la textura porosa de los productos activos finales se seleccionaron a título de prueba, las temperaturas de 250, 300 y 350°C para este tratamiento. En las Tablas 3.5 y 3.6 figuran los resultados correspondientes a dichos tratamientos, con sus respectivos rendimientos, así como la nomenclatura de las muestras que se va a utilizar a lo largo de este trabajo.

3.2.- PROCESOS DE ACTIVACION

La obtención de un adsorbente con alto desarrollo de porosidad y una gran superficie requiere una activación del producto carbonizado. La activación física se realiza por exposición del carbonizado a la acción de un gas oxidante a una temperatura adecuada. En el presente trabajo se ha seleccionado el dióxido de carbono a las temperaturas de 800°C y 850°C (41)(42) por ser las que proporcionan una velocidad de activación más adecuada (se ha mantenido constante en todos los casos una velocidad de calentamiento de $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ y un flujo de gas activante de $80 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, habiéndose obtenido de esta forma dos series de carbones activos, según la materia prima utilizada para la preparación de las mismas. Estas series quedan identificadas como serie H, en la que todos los carbones activos pertenecientes a la misma proceden del hueso de aceituna y serie C, si se parte de la cáscara de almendra para la preparación de estos adsorbentes (Tablas 3.7 y 3.8).

TABLA 3.5

DATOS DE LOS DISTINTOS TRATAMIENTOS TERMICOS CON AIRE DEL
HUESO DE ACEITUNA

Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Rendimiento (%)	Nomenclatura
250	2	69	H-III
300	2	48	H-IV
350	2	38	H-V

TABLA 3.6

DATOS DE LOS DISTINTOS TRATAMIENTOS TERMICOS CON AIRE DE
CASCARA DE ALMENDRA

Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Rendimiento (%)	Nomenclatura
250	2	61	C-III
300	2	47	C-IV
350	2	34	C-V

TABLA 3.7

DATOS DE LOS PROCESOS DE ACTIVACION DEL HUESO DE ACEITUNA

Material de partida	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Porcentaje de quemado	Rendimiento global (%)	Nomenclatura
H-I	800	8	10	23	H-1.1
H-I	800	16	24	20	H-1.2
H-II	850	8	39	16	H-1.3
H-II	850	16	76	6	H-1.4
H-1.3	850	2	15	14	H-1.5
H-1.3	850	2'5	18	14	H-1.6
H-1.3	850	3'5	27	12	H-1.7
H-1.3	850	5	37	10	H-1.8
Hueso	800	8	76	24	H-2.1
Hueso	800	16	80	20	H-2.2
Hueso	850	8	84	16	H-2.3
Hueso	850	16	92	8	H-2.4
Hueso	850	9'5	86	14	H-2.5
Hueso	850	10'5	87	13	H-2.6
Hueso	850	12	88	12	H-2.7
Hueso	850	14	90	10	H-2.8
H-III	800	4	63	26	H-3.1
H-IV	800	3	43	27	H-3.2
H-V	800	2	34	25	H-3.3
H-IV	850	8	59	20	H-3.4
H-IV	850	12	64	18	H-3.5
H-IV	850	16	68	15	H-3.6

TABLA 3.8

DATOS DE LOS PROCESOS DE ACTIVACION DE LA CASCARA DE ALMENDRA

Material de partida	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Porcentaje de quemado	Rendimiento global (%)	Nomenclatura
C-I	800	8	11	21	C-1.1
C-I	800	16	21	19	C-1.2
C-II	850	8	28	18	C-1.3
C-II	850	16	57	11	C-1.4
C-1.3	850	2	11	16	C-1.5
C-1.3	850	4	21	14	C-1.6
C-1.3	850	6	27	13	C-1.7
C-1.3	850	7'5	38	11	C-1.8
Cascara	800	8	78	22	C-2.1
Cascara	800	16	81	19	C-2.2
Cascara	850	8	82	18	C-2.3
Cascara	850	16	87	13	C-2.4
Cascara	850	10	83	17	C-2.5
Cascara	850	14	85	15	C-2.6
Cascara	850	19	89	11	C-2.8
C-III	800	4	58	26	C-3.1
C-IV	800	3	43	27	C-3.2
C-V	800	2	33	23	C-3.3
C-IV	850	8	54	22	C-3.4
C-IV	850	12	62	18	C-3.5
C-IV	850	16	74	12	C-3.6

Uno de los objetivos que se expusieron en el primer capítulo era el de estudiar diferentes condiciones de preparación de carbones activos. Por ello, la activación se ha realizado sobre tres materiales distintos, dando lugar a los tres grupos de muestras que se detallan a continuación :

Grupo 1.- Siguiendo el método general de preparación de carbones activos (1), es decir, partiendo del material previamente carbonizado, se ha obtenido un grupo de carbones activos procedentes de hueso de aceituna (Grupo H-1) y otro procedente de cáscara de almendra (Grupo C-1), como puede observarse en las Tablas 3.7 y 3.8. En cada uno de estos grupos pueden distinguirse perfectamente dos subgrupos de muestras, según se haya realizado la activación sobre productos carbonizados (muestras H-1.1 a H-1.4 y C-1.1 a C-1.4) o se hayan preparado por reactivación de carbones activos pertenecientes al subgrupo anterior (concretamente se trata de las muestras H-1.3 y C-1.3) como queda reflejado en la columna 1 de las mencionadas tablas. En el subgrupo primero, se han seleccionado las temperaturas de activación de 800 y 850°C (columna 2), y corresponden a las mismas temperaturas empleadas en los procesos de carbonización de ambos materiales. Asimismo, se ha fijado de antemano el tiempo de activación de 8 y 16 horas (columna 3), que también es idéntico para ambas series H y C, con objeto de poder hacer las oportunas comparaciones. En el segundo subgrupo, la temperatura de activación ha sido de 850°C y se ha supeditado la duración del proceso a la obtención de unos porcentajes de quemado gradualmente mayores, con objeto de estudiar su influencia en el desarrollo de la porosidad durante la activación .

Los resultados obtenidos de estos procesos han sido expresados, en primer lugar, como porcentaje de pérdida de peso producido durante el proceso de activación (columna 4), es decir, como porcentaje de quemado respecto al material de partida, expresado en la primera columna; y, en segundo lugar, como rendimiento global

del proceso de preparación (columna 5), calculado por cociente entre el peso del producto activado y el correspondiente al material original (hueso de aceituna o cáscara de almendra) requerido para obtener dicha cantidad de carbón activo. El resultado así expresado permite comparar al Grupo 1 con los restantes, como se verá posteriormente.

La nomenclatura utilizada para cada muestra (columna 6) consta de una letra, H ó C, que distingue si el carbón activo procede de hueso de aceituna o de cáscara de almendra; un primer número que indica el grupo al que pertenece, es decir, cuál ha sido el tratamiento previo al proceso de activación que se ha realizado y un segundo número que diferencia una muestra de otra, dentro del grupo.

Grupo 2.- Partiendo de las materias primas (hueso de aceituna y cáscara de almendra) se han obtenido por activación directa con dióxido de carbono los grupos de carbones H-2 y C-2. Las temperaturas utilizadas han sido idénticas a las descritas en el Grupo 1. Asimismo, cada grupo consta de dos subgrupos que comprenden las muestras en cuya preparación se han obtenido rendimientos globales similares a los correspondientes al Grupo 1.

Es de notar la inexistencia de la muestra C-2.7 (Tabla 3.8), la cual debía ser comparable, en rendimiento, con la C-1.7; pero dado que la muestra C-2.4 se ha preparado también por activación directa de la cáscara de almendra, habiéndose obtenido un rendimiento del 13% en su preparación, esta muestra va a servir para efectuar comparaciones dentro de los dos subgrupos de muestras y hace innecesaria la preparación de la muestra C-2.7.

Grupo 3.- Partiendo de las muestras previamente tratadas con aire se han obtenido los grupos H-3 y C-3 por activación de aquéllas con dióxido de carbono. Dado que el tratamiento con aire se efectuó a las temperaturas de 250, 300 y 350°C, la activación con dióxido de carbono a 800°C de los productos resultantes conduce a la obtención de

las muestras denominadas H-3.1 a H-3.3 (serie H) y C-3.1 a C-3.3 (serie C). Por otro lado, por las razones que se comentarán más adelante, son las muestras tratadas con aire a 300°C (denominadas H-IV y C-IV) las que han sido consideradas como las más idóneas para ser posteriormente activadas con el fin de estudiar en ellas el cambio experimentado en su textura porosa por el proceso de activación.

En conjunto, pueden observarse en las Tablas 3.7 y 3.8 tres grupos de muestras de carbones activos procedentes de hueso de aceituna y otros tres de cáscara de almendra, obtenidos de diferente forma. Cada uno de estos grupos permite un estudio completo del proceso de activación y de la evolución de la porosidad durante el mismo, por incluir desde muestras con un porcentaje de quemado respecto al producto carbonizado muy bajo hasta otras en las que dicho porcentaje es tan alto que puede considerarse como límite para la preparación de este tipo de carbones, dada la baja resistencia mecánica que adquieren y la baja rentabilidad del proceso.

3.3.- ADSORCION DE GASES

Las propiedades adsorbentes de los carbones activos preparados a partir de hueso de aceituna y cáscara de almendra han sido estudiadas por adsorción física de gases a diferentes temperaturas, permitiendo así obtener información acerca de la textura porosa de estos adsorbentes.

3.3.1.- ISOTERMAS DE ADSORCION

A partir de los correspondientes datos experimentales, se ha calculado el volumen de gas adsorbido en condiciones normales de

presión y temperatura (CNPT) por gramo de muestra, en función de la presión de equilibrio, datos con los que se han trazado las correspondientes isothermas de adsorción.

3.3.1.1.- Adsorción de N₂ a 90K

Trabajos anteriores (42)(46) han demostrado de una manera muy clara que el proceso de adsorción de N₂ a 77K sobre los productos carbonizados es extraordinariamente lento, como consecuencia de tratarse de materiales con una microporosidad de tamaño comparable a la molécula del adsorbato. En cambio, si se realiza la adsorción de N₂ a 90K no ocurre lo mismo, por favorecerse la difusión con el aumento de temperatura. Por tanto, se ha creído conveniente el uso del mismo adsorbato que vaya a utilizarse para el estudio de las muestras activadas (nitrógeno) a temperaturas superiores a 77K para el estudio de la superficie específica de estos materiales carbonizados.

Los datos de adsorción de N₂ a 90K se encuentran en la Tabla 3.9 y la representación gráfica de éstos en las Figuras 3.2 y 3.3. Asimismo, se ha creído conveniente incluir en dichas figuras las isothermas de adsorción de N₂ a 77K para muestras similares estudiadas en trabajos anteriores (41)(46) correspondientes a tiempos de contacto sólido-gas parecidos a los utilizados en la adsorción de N₂ a 90K (por tanto, muy lejanos de los correspondientes al equilibrio).

3.3.1.2.- Adsorción de N₂ a 77K

De acuerdo con el método experimental descrito en el capítulo anterior, se ha llevado a cabo la adsorción de N₂ a 77K en cada una de las muestras de carbones activos preparadas. Los resultados obtenidos quedan reflejados en las Tablas 3.10 a 3.20.

TABLA 3.9

DATOS DE ADSORCION DE N₂ A 90K

Adsorbente : H-I

P (torr)	P/P ₀ x 10 ²	V (cm ³ .g ⁻¹)
13'09	0'48	69'64
45'96	1'69	84'14
87'04	3'20	89'97
163'49	6'02	95'23
256'19	9'43	99'20
371'86	13'69	103'19
503'15	18'53	104'89
723'65	26'64	106'88

Adsorbente : H-II

P (torr)	P/P ₀ x 10 ²	V (cm ³ .g ⁻¹)
13'09	0'48	90'30
45'96	1'69	104'47
87'04	3'20	109'32
163'49	6'02	114'18
256'19	9'43	117'29
371'86	13'69	120'59
503'15	18'53	121'95
723'65	26'64	123'89

Adsorbente : C-I

P (torr)	P/P ₀ x 10 ²	V (cm ³ .g ⁻¹)
18'73	0'68	69'00
45'89	1'68	90'35
76'61	2'82	95'29
144'11	5'30	98'09
235'78	8'68	101'56
375'41	13'82	103'30
507'29	18'68	107'44
722'66	26'61	107'97

Adsorbente : C-II

P (torr)	P/P ₀ x 10 ²	V (cm ³ .g ⁻¹)
18'73	0'68	70'12
45'89	1'68	86'50
76'61	2'82	91'82
144'11	5'30	95'21
235'78	8'68	97'72
375'41	13'82	100'09
507'29	18'68	105'25
722'66	26'61	106'88

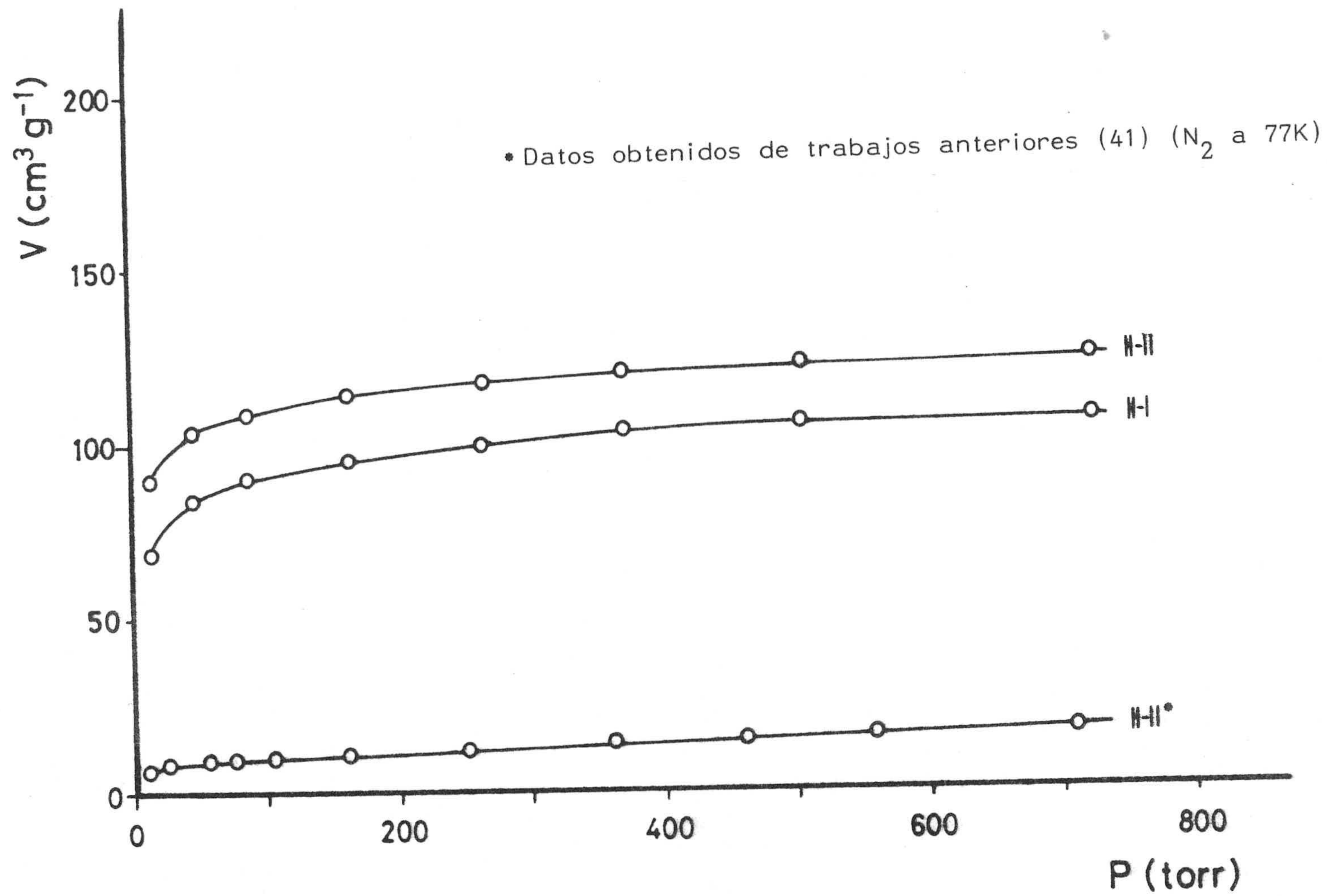


FIGURA 3.2.- Isothermas de adsorción de N_2 a 90K

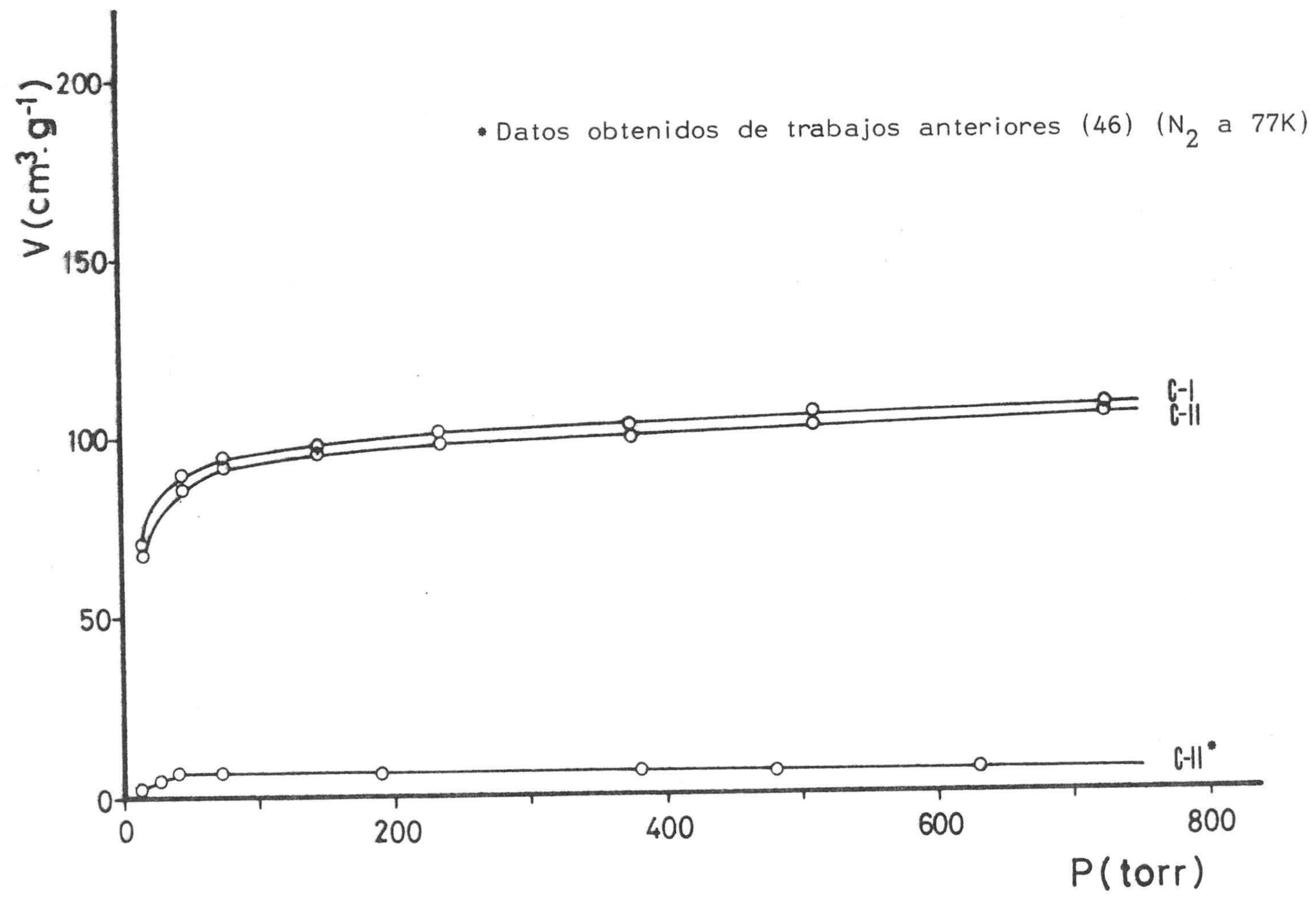


FIGURA 3.3.- Isothermas de adsorción de N_2 a 90K

TABLA 3.10

DATOS DE ADSORCION DE N₂ A 77K

Adsorbente : H-1.1

P (torr)	P/P ₀ x 10 ²⁰	V (cm ³ .g ⁻¹)
6'61	0'94	141'75
29'10	4'15	151'34
34'80	4'97	151'68
43'90	6'27	152'02
53'20	7'59	152'88
67'45	9'63	153'40
76'59	10'93	154'59
98'71	14'09	155'10
135'85	19'39	157'84
229'67	32'79	160'59
344'54	49'18	162'81
444'86	63'51	163'32
568'94	81'22	164'69
715'44	100'00	165'38

Adsorbente : H-1.2

P (torr)	P/P ₀ x 10 ²⁰	V (cm ³ .g ⁻¹)
4'89	0'69	166'26
18'68	2'66	177'74
30'32	4'31	179'42
40'55	5'77	182'78
52'06	7'40	184'46
69'27	9'85	187'26
87'20	12'42	188'10
115'19	16'39	191'18
171'13	24'35	192'58
229'40	32'64	195'10
321'28	45'71	195'66
415'92	59'17	200'41
541'23	77'00	201'82
719'36	100'00	202'93

Adsorbente : H-1.3

P (torr)	P/P ₀ x 10 ²⁰	V (cm ³ .g ⁻¹)
10'53	1'49	188'10
23'14	3'28	195'22
34'77	4'93	198'27
45'59	6'47	198'44
60'70	8'61	200'47
70'80	10'04	202'18
85'42	12'12	202'68
112'62	15'97	205'74
141'97	20'14	207'43
228'49	32'41	210'49
348'23	49'40	214'73
471'33	66'90	218'29
602'01	85'40	220'49
682'29	96'80	220'83

Adsorbente : H-1.4

P (torr)	P/P ₀ x 10 ²⁰	V (cm ³ .g ⁻¹)
0'08	0'01	128'54
16'07	2'26	284'22
33'79	4'75	300'23
47'85	6'73	309'51
58'63	8'24	312'53
68'16	9'58	316'94
86'27	12'13	318'80
111'45	15'67	323'20
139'03	19'55	325'99
225'71	31'74	336'20
340'43	47'87	346'17
426'37	59'96	353'37
560'69	78'85	364'27
667'17	93'82	366'59

TABLA 3.11

DATOS DE ADSORCION DE N₂ A 77K

Adsorbente : H-1.5

P (torr)	P/P ₀ x 10 ²	V (cm ³ .g ⁻¹)
8'84	1'24	207'08
25'00	3'53	218'82
37'69	5'32	224'17
46'63	6'58	226'21
59'70	8'43	229'02
70'48	9'95	230'29
82'79	11'69	232'84
107'44	15'17	233'86
135'05	19'07	236'92
231'60	32'72	240'75
331'93	46'86	246'87
452'49	63'88	252'22
575'38	81'23	255'29
673'33	95'06	257'58

Adsorbente : H-1.6

P (torr)	P/P ₀ x 10 ²	V (cm ³ .g ⁻¹)
12'97	1'84	221'88
21'04	2'98	228'48
33'01	4'68	234'03
44'40	6'29	237'46
52'12	7'39	239'31
67'19	9'52	240'63
81'65	11'60	244'33
94'08	13'30	245'39
136'41	19'33	248'29
227'89	32'30	253'31
339'00	48'00	257'54
447'41	63'42	262'82
561'22	79'51	265'72
652'24	92'46	268'89

Adsorbente : H-1.7

P (torr)	P/P ₀ x 10 ²	V (cm ³ .g ⁻¹)
8'84	1'24	227'45
25'00	3'53	241'10
37'69	5'32	246'80
46'63	6'58	249'24
59'70	8'43	251'69
70'48	9'95	253'93
82'79	11'69	256'17
107'44	15'17	258'41
135'05	19'07	260'65
231'60	32'70	265'94
331'93	46'86	271'03
452'49	63'88	277'95
575'38	81'23	281'82
673'33	95'06	283'45

Adsorbente : H-1.8

P (torr)	P/P ₀ x 10 ²	V (cm ³ .g ⁻¹)
5'35	0'76	226'16
19'71	2'79	245'23
32'17	4'55	251'22
47'07	6'67	256'76
58'46	8'28	258'54
68'52	9'70	263'19
80'74	11'44	265'41
106'34	15'06	268'74
135'49	19'20	271'84
233'97	33'20	278'05
331'81	47'03	282'04
445'03	63'18	289'14
549'50	77'92	293'79
690'84	97'96	298'23

TABLA 3.12

DATOS DE ADSORCION DE N₂ A 77K

Adsorbente : H-2.1

P (torr)	P/P ₀ x 10 ²	V (cm ³ .g ⁻¹)
6'61	0'94	144'99
29'10	4'15	153'98
34'80	4'97	155'29
43'90	6'27	156'27
53'20	7'59	156'79
67'45	9'63	157'74
76'59	10'93	158'88
98'71	14'09	159'21
135'85	19'39	162'15
229'67	32'79	164'44
344'54	49'18	166'24
444'86	63'51	167'22
568'94	81'22	168'20
715'44	100'00	168'36

Adsorbente : H-2.2

P (torr)	P/P ₀ x 10 ²	V (cm ³ .g ⁻¹)
4'89	0'69	169'11
18'68	2'66	178'37
30'32	4'31	182'55
40'55	5'77	184'18
52'06	7'40	186'00
69'27	9'85	188'54
87'20	12'41	189'45
115'19	16'39	190'35
171'13	24'35	192'54
229'40	32'64	194'35
321'28	45'71	195'08
415'92	59'17	198'53
541'23	77'00	198'89
719'36	100'00	200'34

Adsorbente : H-2.3

P (torr)	P/P ₀ x 10 ²	V (cm ³ .g ⁻¹)
0'08	0'01	131'74
16'07	2'26	212'23
33'79	4'75	217'95
47'85	6'73	221'51
58'63	8'24	223'17
68'16	9'58	224'69
86'27	12'13	225'33
111'45	15'67	227'49
139'03	19'55	230'03
225'71	31'74	233'59
340'43	47'87	238'30
426'37	59'96	240'97
560'69	78'85	243'00
667'17	93'82	243'51

Adsorbente : H-2.4

P (torr)	P/P ₀ x 10 ²	V (cm ³ .g ⁻¹)
4'89	0'69	259'27
18'68	2'66	286'34
30'32	4'31	296'46
40'55	5'77	303'30
52'06	7'40	308'22
69'27	9'85	314'51
87'20	12'41	316'70
115'19	16'39	321'08
171'13	24'35	326'82
229'40	32'64	332'29
321'28	45'71	338'31
415'92	59'17	345'69
541'23	77'00	354'17
719'36	100'00	361'28

TABLA 3.13

DATOS DE ADSORCION DE N₂ A 77K

Adsorbente : H-2.5

P (torr)	P/P ₀ x 10 ²	V (cm ³ .g ⁻¹)
8'13	1'15	210'66
22'19	3'15	222'39
33'83	4'80	227'13
46'87	6'66	229'84
57'28	8'14	231'64
72'15	10'25	233'22
80'73	11'47	234'80
105'04	14'92	235'25
135'55	19'25	238'18
232'56	33'02	243'37
338'55	48'16	247'20
445'85	63'37	251'04
568'31	80'71	252'16
650'78	92'45	255'10

Adsorbente : H-2.6

P (torr)	P/P ₀ x 10 ²	V (cm ³ .g ⁻¹)
8'13	1'15	223'38
22'19	3'15	235'67
33'83	4'80	240'92
46'87	6'66	244'03
57'28	8'14	246'98
72'15	10'25	249'11
80'73	11'47	249'77
105'04	14'92	251'41
135'55	19'25	254'19
232'56	33'02	259'77
338'55	48'16	265'34
445'85	63'37	269'76
568'31	80'71	273'37
650'78	92'45	276'15

Adsorbente : H-2.7

P (torr)	P/P ₀ x 10 ²	V (cm ³ .g ⁻¹)
12'97	1'84	248'86
21'04	2'98	258'69
33'01	4'68	265'87
44'40	6'29	269'85
52'12	7'39	272'11
67'19	9'52	276'28
81'65	11'61	279'30
94'08	13'30	282'33
136'41	19'33	284'78
227'89	32'30	292'54
339'00	48'00	298'40
447'41	63'42	305'02
561'22	79'51	310'31
652'24	92'46	313'72

Adsorbente : H-2.8

P (torr)	P/P ₀ x 10 ²	V (cm ³ .g ⁻¹)
5'35	0'76	242'19
19'71	2'79	264'32
32'17	4'55	271'75
47'07	6'67	276'07
58'46	8'28	279'70
68'52	9'70	285'24
80'74	11'44	286'96
106'34	15'06	291'11
135'49	19'20	293'36
233'97	33'20	301'49
331'81	47'03	307'88
445'03	63'18	315'31
549'50	77'92	320'50
690'84	97'96	323'61

TABLA 3.14

DATOS DE ADSORCION DE N₂ A 77K

Adsorbente : H-3.2

P (torr)	P/P ₀	V (cm ³ .g ⁻¹)
3'34	0'47	119'88
16'09	2'30	133'00
27'77	3'97	137'85
41'92	5'99	140'33
54'67	7'81	141'57
78'40	11'21	143'02
102'13	14'60	144'87
143'24	20'48	146'01
227'46	32'52	147'97
298'33	42'65	149'11
404'17	57'78	150'14
495'48	70'83	151'38
589'43	84'26	151'90
668'45	95'56	152'31

Adsorbente : H-3.4

P (torr)	P/P ₀	V (cm ³ .g ⁻¹)
13'27	1'85	217'42
23'57	3'30	224'15
34'86	4'88	228'90
45'38	6'35	231'04
58'01	8'12	233'65
70'34	9'85	235'94
104'22	14'59	240'54
213'44	29'90	249'11
282'99	39'64	252'63
387'64	54'30	257'07
435'81	61'05	258'60
522'81	73'24	261'97
609'84	85'43	265'49
687'17	96'26	267'64

Adsorbente : H-3.5

P (torr)	P/P ₀	V (cm ³ .g ⁻¹)
13'27	1'85	238'39
23'57	3'30	247'63
34'86	4'88	253'24
45'38	6'35	255'05
58'01	8'12	257'64
70'34	9'85	259'45
104'22	14'59	264'45
213'44	29'90	273'40
282'99	39'64	276'58
387'64	54'30	282'94
435'81	61'05	285'37
522'81	73'24	289'16
609'84	85'43	293'10
687'17	96'26	294'92

Adsorbente : H-3.6

P (torr)	P/P ₀	V (cm ³ .g ⁻¹)
13'27	1'85	280'87
23'57	3'30	294'59
34'86	4'88	306'11
45'38	6'35	310'85
58'01	8'12	315'76
70'34	9'85	320'34
104'22	14'59	328'13
213'44	29'90	342'53
282'99	39'64	349'64
387'64	54'30	359'64
435'81	61'05	364'55
522'81	73'24	373'02
609'84	85'43	379'63
687'17	96'26	384'54

TABLA 3.15

DATOS DE ADSORCION DE N₂ A 77K

Adsorbente : H-3.1

P (torr)	P/P ₀ x 10 ²	V (cm ³ .g ⁻¹)
3'34	0'47	142'46
16'09	2'30	152'22
27'77	3'97	154'85
41'92	5'99	156'40
54'67	7'81	158'41
78'40	11'21	160'30
102'13	14'60	161'66
143'24	20'48	162'74
227'46	32'52	165'38
298'33	42'65	166'31
404'17	57'78	169'10
495'48	70'83	169'41
589'43	84'26	170'34
668'45	95'56	170'95

Adsorbente : H-3.3

P (torr)	P/P ₀ x 10 ²	V (cm ³ .g ⁻¹)
3'34	0'47	105'57
16'09	2'30	126'37
27'77	3'97	133'18
41'92	5'99	135'28
54'67	7'81	136'32
78'40	11'21	138'25
102'13	14'60	140'00
143'24	20'48	140'35
227'46	32'52	141'05
298'33	42'65	142'97
404'17	57'78	144'02
495'48	70'83	144'54
589'43	84'26	144'54
668'45	95'56	144'54

Adsorbente : C-3.1

P (torr)	P/P ₀ x 10 ²	V (cm ³ .g ⁻¹)
10'87	1'53	141'63
23'21	3'27	146'93
35'14	4'96	148'75
48'14	6'80	150'24
60'92	8'60	150'90
82'35	11'64	152'07
110'98	15'68	153'89
166'51	23'53	155'54
229'62	32'44	156'87
292'68	41'35	157'53
364'90	51'56	158'03
437'08	61'76	158'69
547'24	77'32	159'02
668'22	94'42	159'52

Adsorbente : C-3.3

P (torr)	P/P ₀ x 10 ²	V (cm ³ .g ⁻¹)
10'87	1'53	134'31
23'21	3'27	138'13
35'14	4'96	139'36
48'14	6'80	140'89
60'92	8'60	141'96
82'35	11'64	143'94
110'98	15'68	144'86
166'51	23'53	145'78
229'62	32'44	147'76
292'68	41'35	148'07
364'90	51'56	148'23
437'08	61'76	148'23
547'24	77'32	148'99
668'22	94'42	149'15

TABLA 3.16

DATOS DE ADSORCION DE N₂ A 77K

Adsorbente : C-1.1

P (torr)	P/P ₀	V (cm ³ .g ⁻¹)
13'22	1'90	164'30
20'96	3'02	168'62
33'04	4'76	171'04
43'17	6'22	172'42
52'40	7'54	173'46
69'53	10'01	175'53
85'10	12'25	176'40
107'33	15'45	178'47
137'55	19'81	180'03
230'46	33'20	182'79
348'62	50'22	185'21
471'01	67'86	187'46
564'38	81'37	187'63
665'79	95'91	188'32

Adsorbente : C-1.2

P (torr)	P/P ₀	V (cm ³ .g ⁻¹)
2'32	0'33	176'68
20'97	3'02	194'43
29'98	4'31	195'82
41'38	5'95	199'68
52'09	7'49	202'45
64'61	9'29	203'68
74'63	10'73	204'15
103'97	14'96	205'39
143'65	20'66	209'40
221'50	31'86	210'94
310'48	44'66	215'26
425'63	61'22	217'11
516'91	74'35	218'34
672'87	96'79	219'74

Adsorbente : C-1.3

P (torr)	P/P ₀	V (cm ³ .g ⁻¹)
10'74	1'52	233'03
21'63	3'06	240'93
34'45	4'87	249'28
45'67	6'46	252'44
59'38	8'39	255'14
70'54	9'97	256'72
84'92	12'01	258'53
105'80	14'96	260'11
150'17	21'24	263'71
232'25	32'88	268'80
340'77	48'19	274'09
453'53	64'14	278'83
573'68	81'13	284'24
669'22	94'64	285'60

Adsorbente : C-1.4

P (torr)	P/P ₀	V (cm ³ .g ⁻¹)
6'66	0'94	321'50
21'99	3'12	352'98
32'94	4'67	364'55
43'51	6'16	373'57
56'50	8'00	381'40
69'10	9'79	387'11
80'76	11'44	391'10
108'13	15'32	397'47
137'41	19'47	402'65
226'98	32'16	411'81
339'01	48'03	422'04
447'09	63'34	434'12
555'83	78'75	442'76
642'85	91'07	448'60

TABLA 3.17

DATOS DE ADSORCION DE N₂ A 77K

Adsorbente : C-1.5

P (torr)	P/P ₀	V (cm ³ .g ⁻¹)
10'74	1'52	269'19
21'63	3'06	281'29
34'45	4'87	289'89
45'67	6'46	293'92
59'38	8'39	298'48
70'54	9'97	300'06
84'92	12'01	301'99
105'80	14'96	305'49
150'17	21'24	308'83
232'25	32'88	315'49
340'77	48'19	321'10
453'53	64'14	329'70
573'68	81'13	335'83
669'22	94'64	336'18

Adsorbente : C-1.6

P (torr)	P/P ₀	V (cm ³ .g ⁻¹)
3'40	0'48	253'48
18'40	2'60	285'13
28'58	4'04	294'14
41'68	5'90	302'12
55'94	7'92	306'75
67'17	9'50	310'35
80'69	11'42	311'90
105'82	14'98	315'77
142'92	20'23	321'16
235'84	33'38	326'56
356'08	50'39	333'51
458'20	64'84	339'17
561'88	79'52	342'78
687'08	97'23	348'18

Adsorbente : C-1.7

P (torr)	P/P ₀	V (cm ³ .g ⁻¹)
3'40	0'48	269'15
18'40	2'60	306'37
28'58	4'04	316'36
41'68	5'90	325'37
55'94	7'92	332'23
67'17	9'50	335'17
80'69	11'42	338'11
105'82	14'98	342'02
142'92	20'23	346'73
235'84	33'38	353'98
356'08	50'39	362'00
458'20	64'84	370'62
561'88	79'52	376'70
687'08	97'23	380'81

Adsorbente : C-1.8

P (torr)	P/P ₀	V (cm ³ .g ⁻¹)
5'42	0'77	302'68
19'32	2'74	339'19
30'90	4'39	354'27
41'27	5'86	364'59
53'52	7'60	372'00
66'31	9'41	378'35
81'40	11'60	383'11
108'06	15'36	388'67
135'21	19'23	393'70
230'48	32'73	404'81
351'31	49'95	414'60
422'74	60'08	420'68
541'73	76'91	431'79
679'14	96'40	439'47

TABLA 3.18

DATOS DE ADSORCION DE N₂ A 77K

Adsorbente : C-2.1

P (torr)	P/P ₀	V (cm ³ .g ⁻¹)
13'22	1'90	147'66
20'96	3'02	150'57
33'04	4'76	153'47
43'17	6'22	154'82
52'40	7'54	155'79
69'53	10'01	156'95
85'10	12'25	158'89
107'33	15'45	160'63
137'55	19'81	163'15
230'46	33'20	166'44
348'62	50'22	168'18
471'01	67'86	170'70
564'38	81'37	171'27
665'79	95'91	172'24

Adsorbente : C-2.2

P (torr)	P/P ₀	V (cm ³ .g ⁻¹)
2'32	0'33	186'35
20'97	3'02	206'05
29'98	4'31	209'56
41'38	5'95	212'40
52'09	7'49	214'82
64'61	9'29	215'23
74'63	10'73	217'12
103'97	14'96	218'87
143'65	20'66	222'25
221'50	31'86	225'35
310'48	44'66	228'86
425'63	61'22	231'69
516'91	74'35	233'04
672'87	96'79	235'34

Adsorbente : C-2.3

P (torr)	P/P ₀	V (cm ³ .g ⁻¹)
3'34	0'47	221'23
17'82	2'52	241'82
32'32	4'57	248'37
41'45	5'86	251'24
53'87	7'62	253'96
68'25	9'66	257'31
82'93	11'74	258'42
108'02	15'29	262'89
152'40	21'57	265'29
249'39	35'30	271'35
345'01	48'83	275'34
461'56	65'32	280'93
551'27	78'02	284'76
638'77	90'40	285'40

Adsorbente : C-2.4

P (torr)	P/P ₀	V (cm ³ .g ⁻¹)
6'66	0'94	282'17
21'99	3'12	303'24
32'94	4'67	311'11
43'51	6'16	316'90
56'50	8'00	320'37
69'10	9'79	323'84
80'76	11'44	325'46
108'13	15'32	329'40
137'41	19'47	334'03
226'98	32'16	337'27
339'01	48'03	344'67
447'09	63'34	352'08
555'83	78'75	356'71
642'85	91'07	360'65

TABLA 3.19

DATOS DE ADSORCION DE N₂ A 77K

Adsorbente : C-2.5

P (torr)	P/P ₀	V (cm ³ .g ⁻¹)
1184	0126	223199
16157	2136	246126
27160	3193	252120
37171	5137	257110
49157	7106	259177
60153	8162	260196
70112	9198	262189
92101	13110	264182
109184	15163	266175
167139	23183	270116
241127	34134	274161
352188	50123	280185
486116	69120	289116
653142	93101	294121

Adsorbente : C-2.6

P (torr)	P/P ₀	V (cm ³ .g ⁻¹)
1184	0126	239185
16157	2136	270182
27160	3193	278135
37171	5137	283173
49157	7106	286174
60153	8162	289111
70112	9198	291169
92101	13110	295113
109184	15163	297107
167139	23183	300129
241127	34134	304160
352188	50123	311148
486116	69120	319165
653142	93101	325103

Adsorbente : C-2.7

P (torr)	P/P ₀	V (cm ³ .g ⁻¹)
6166	0194	282117
21199	3112	303124
32194	4167	311111
43151	6116	316190
56150	8100	320137
69110	9179	323184
80176	11144	325146
108113	15132	329140
137141	19152	334103
226198	32120	337127
339101	48100	344167
447109	63136	352108
555183	78172	356171
642185	91113	360165

Adsorbente : C-2.8

P (torr)	P/P ₀	V (cm ³ .g ⁻¹)
5142	0177	309191
19132	2174	346138
30190	4139	359194
41127	5186	370110
53152	7160	379107
66131	9141	385184
81140	11160	390183
108106	15136	398160
135121	19123	402198
230148	32173	413175
351131	49195	420132
422174	60108	428110
541173	76191	438146
679114	96140	446143

TABLA 3.20

DATOS DE ADSORCION DE N₂ A 77K

Adsorbente : C-3.2

P (torr)	P/P ₀	V (cm ³ .g ⁻¹)
10'87	1'53	132'82
23'21	3'27	137'84
35'14	4'96	140'28
48'14	6'80	141'70
60'92	8'60	142'34
82'35	11'64	143'50
110'98	15'68	145'04
166'51	23'53	146'07
229'62	32'44	147'88
292'68	41'35	148'26
364'90	51'56	149'03
437'08	61'76	149'68
547'24	77'32	150'32
668'22	94'42	150'70

Adsorbente : C-3.4

P (torr)	P/P ₀	V (cm ³ .g ⁻¹)
7'35	1'03	205'24
16'30	2'29	215'27
23'85	3'35	218'41
34'67	4'87	222'74
48'12	6'76	225'49
56'66	7'96	227'26
68'30	9'59	229'42
111'25	15'63	232'76
164'78	23'16	235'71
235'51	33'09	239'84
323'37	45'44	242'79
411'24	57'79	245'93
541'09	76'04	248'69
671'06	94'30	253'40

Adsorbente : C-3.5

P (torr)	P/P ₀	V (cm ³ .g ⁻¹)
7'35	1'03	252'73
16'30	2'29	266'96
23'85	3'35	273'76
34'67	4'87	281'62
48'12	6'76	285'86
56'66	7'96	288'20
68'30	9'59	290'54
111'25	15'63	296'48
164'78	23'16	300'73
235'51	33'09	306'46
323'37	45'44	310'92
411'24	57'79	315'60
541'09	76'04	321'33
671'06	94'30	327'07

Adsorbente : C-3.6

P (torr)	P/P ₀	V (cm ³ .g ⁻¹)
7'35	1'03	323'96
16'30	2'29	351'34
23'85	3'35	367'06
34'67	4'87	384'37
48'12	6'76	401'33
56'66	7'96	409'80
68'30	9'59	418'64
111'25	15'63	440'19
164'78	23'16	454'50
235'51	33'09	468'45
323'37	45'44	482'05
411'24	57'79	495'83
541'09	76'04	510'49
671'06	94'30	542'64

La representación gráfica de los volúmenes de gas adsorbido (en CNPT por gramo de carbón) en función de las presiones de equilibrio respectivas, determinan las correspondientes isothermas de adsorción que vienen representadas en las Figuras 3.4 a 3.9.

3.3.1.3.- Adsorción de CO₂ a 273K

De manera análoga a la adsorción de nitrógeno, se ha realizado la de CO₂ a 273K sobre todas las muestras preparadas, obteniéndose los datos que se indican en las Tablas 3.21 a 3.34 los cuales, representados gráficamente, constituyen las Figuras 3.10 a 3.22.

3.3.2.- SUPERFICIE EQUIVALENTE

La adsorción física de gases sobre carbones activos es, en general, la técnica más utilizada para estudiar las propiedades texturales de estos materiales ya que permite, por un lado, seguir adecuadamente la evolución de las propiedades adsorbentes de las muestras de carbón activo en función de la activación y, por otro lado, la caracterización de los distintos adsorbentes, pudiéndose obtener información de su superficie, parámetro que sigue siendo el más usado para la caracterización de un sólido adsorbente.

El uso de este parámetro para la caracterización de sólidos, en general, presenta ventajas con respecto a otros, ya que permite la comparación de los valores deducidos por adsorción de gases con los obtenidos por aplicación de otras técnicas, como son la adsorción en fase líquida (60)(61), la porosimetría de mercurio (62), las medidas de permeabilidad (63), la difracción de Rayos X de ángulo pequeño (64) (65), las técnicas cromatográficas (66)(67), las técnicas calorimétricas (68)(69), la microscopía electrónica (70) (71), etc.

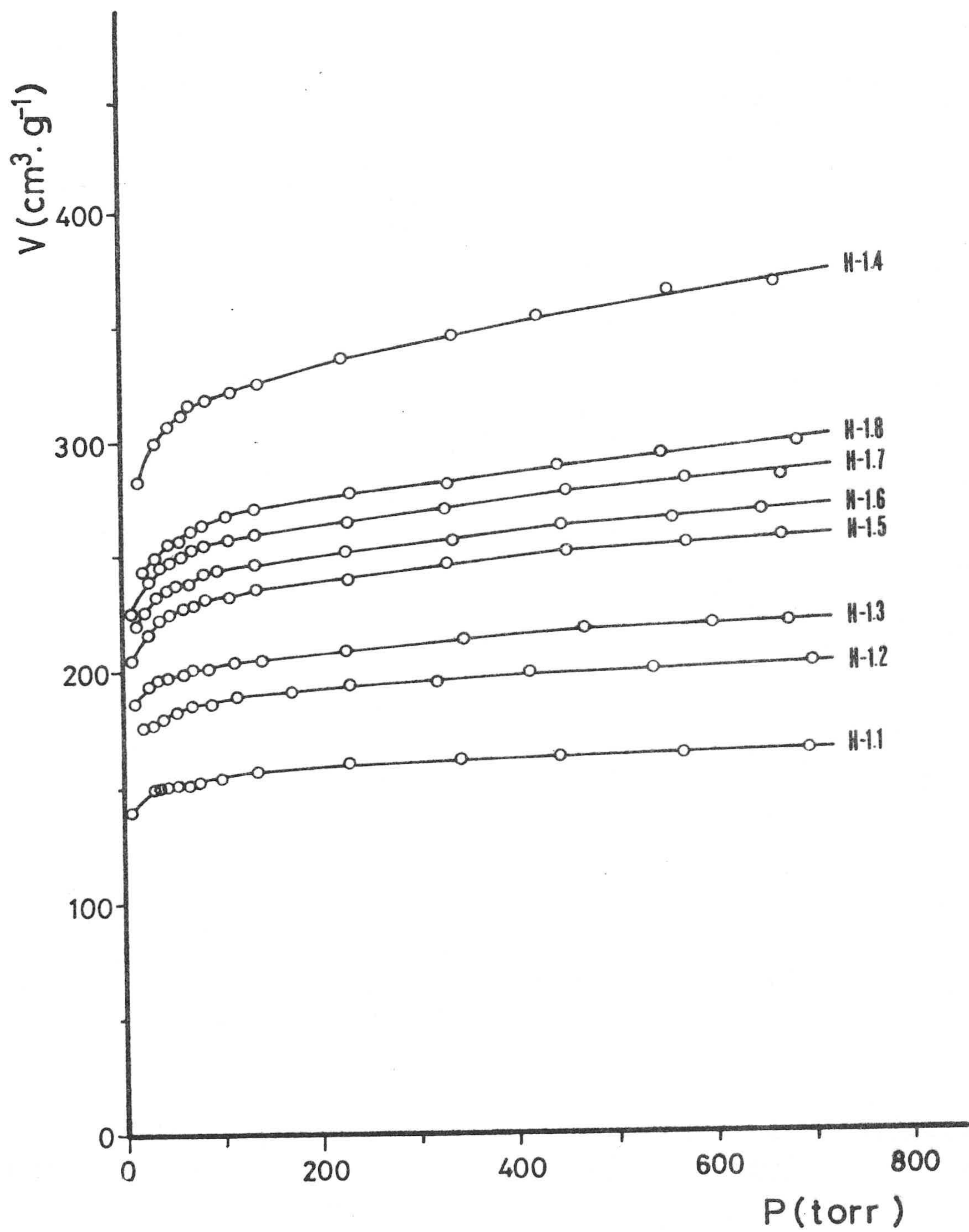


FIGURA 3.4.- Isothermas de adsorción de N₂ a 77K

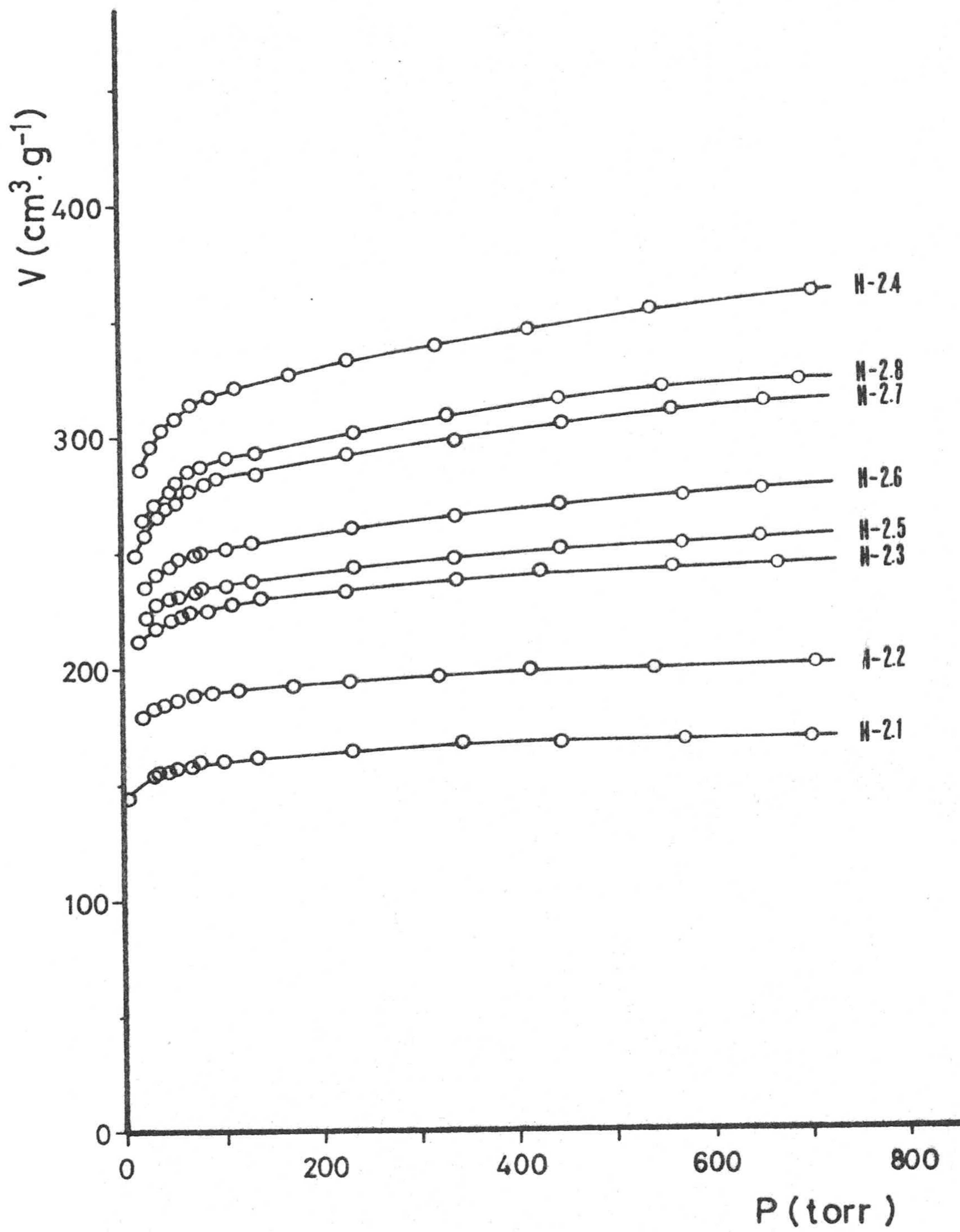


FIGURA 3.5.- Isothermas de adsorción de N₂ a 77K

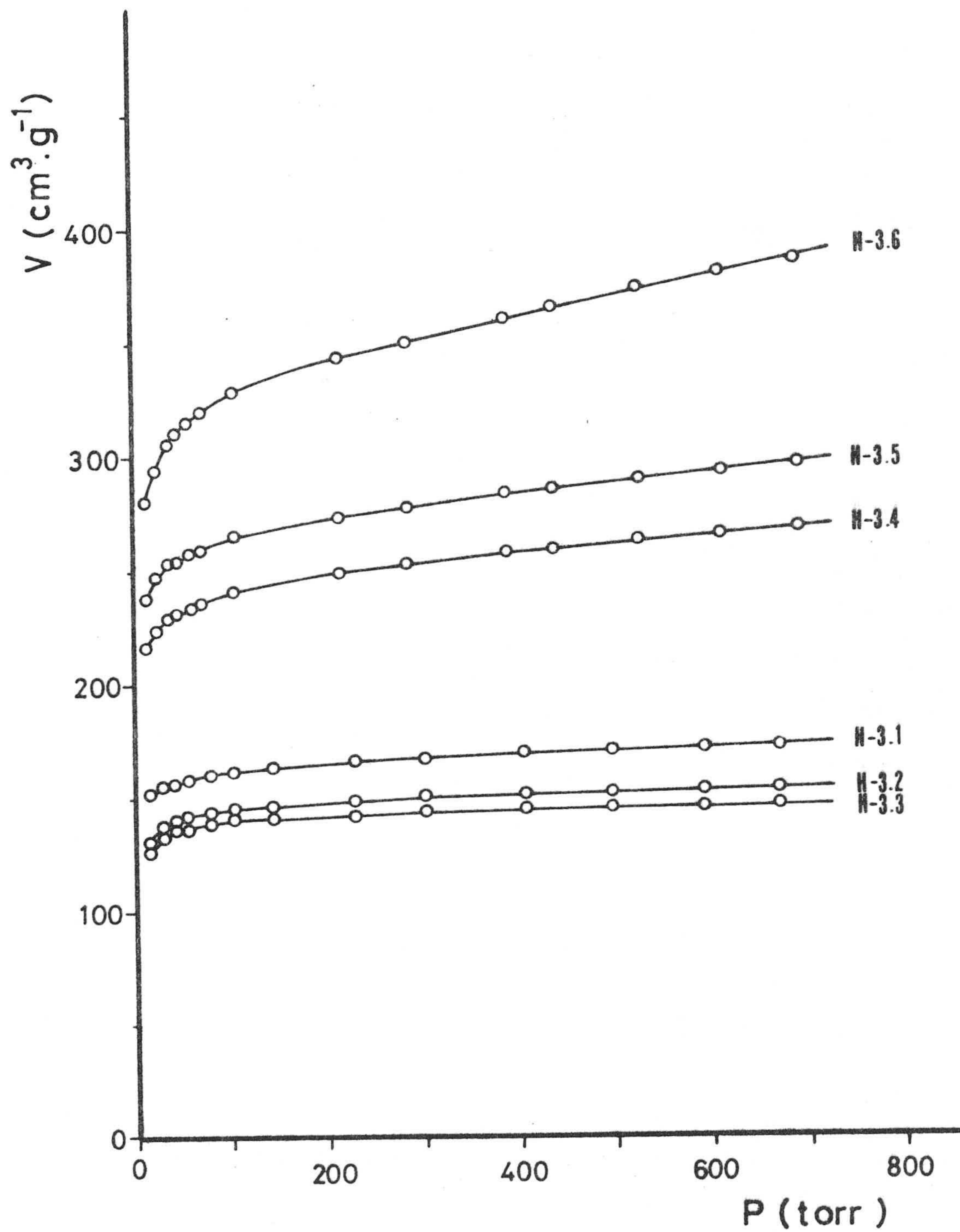


FIGURA 3.6.- Isothermas de adsorción de N_2 a 77K

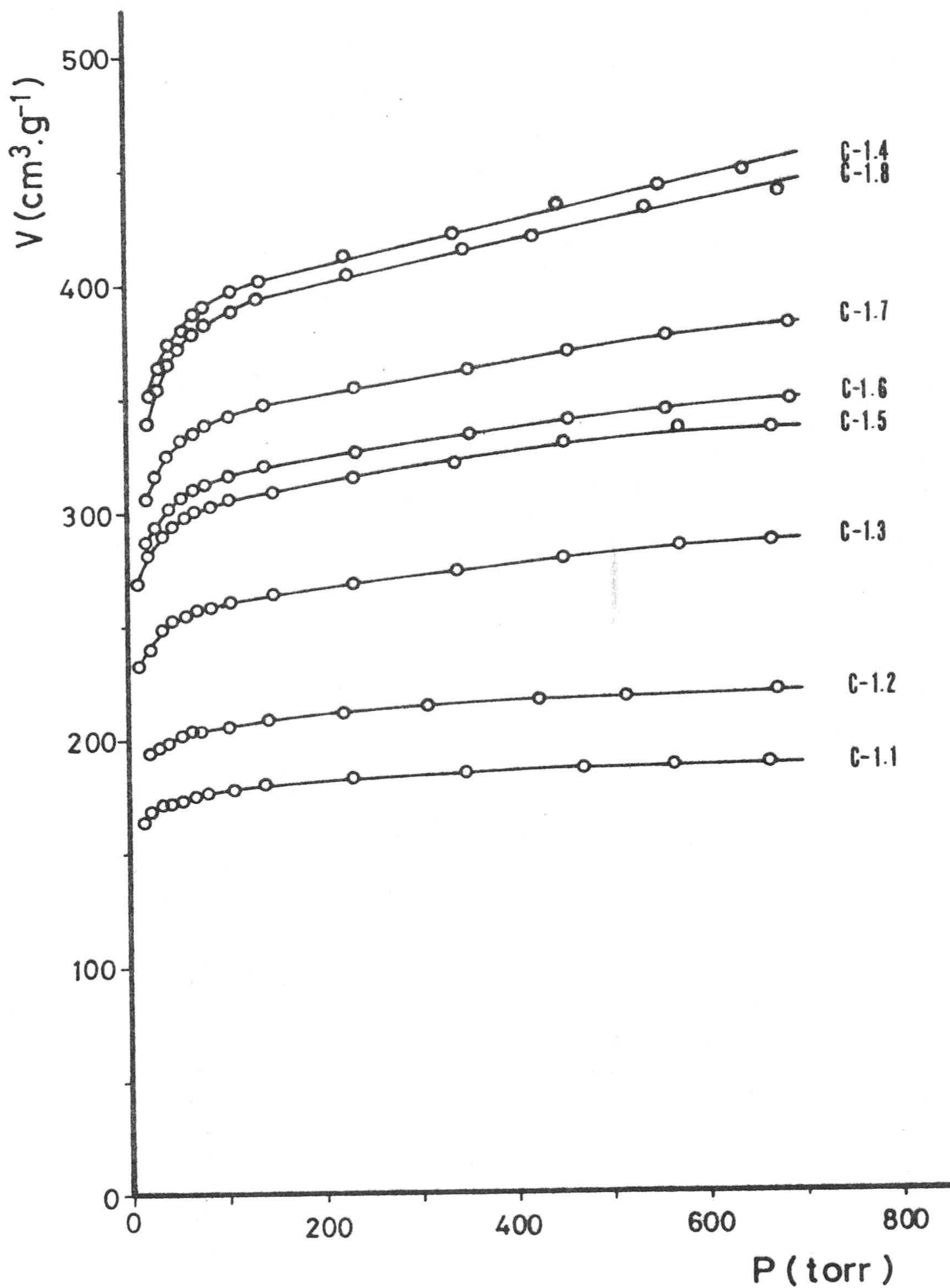


FIGURA 3.7.- Isothermas de adsorción de N₂ a 77K

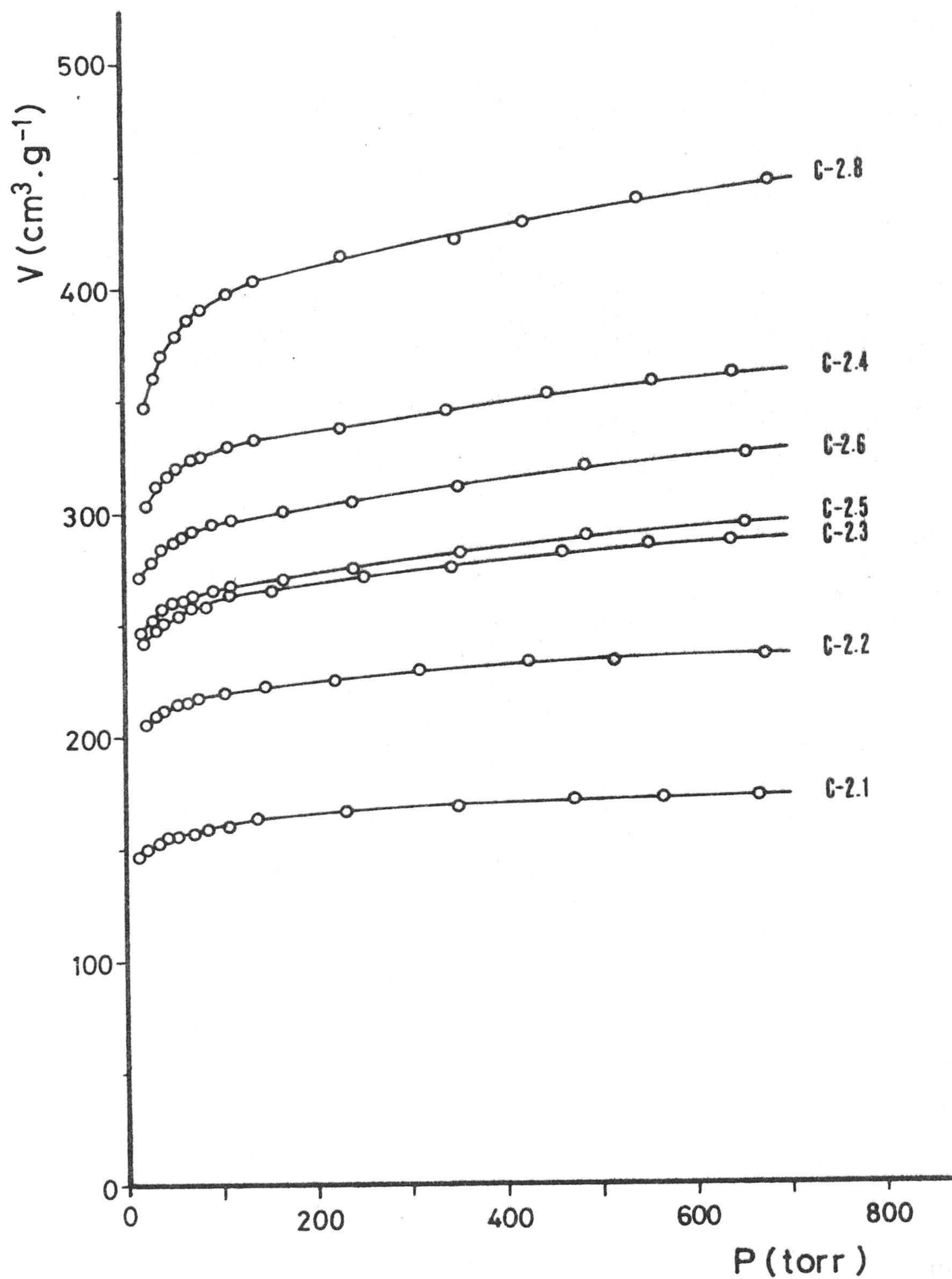


FIGURA 3.8.- Isothermas de adsorción de N_2 a 77K

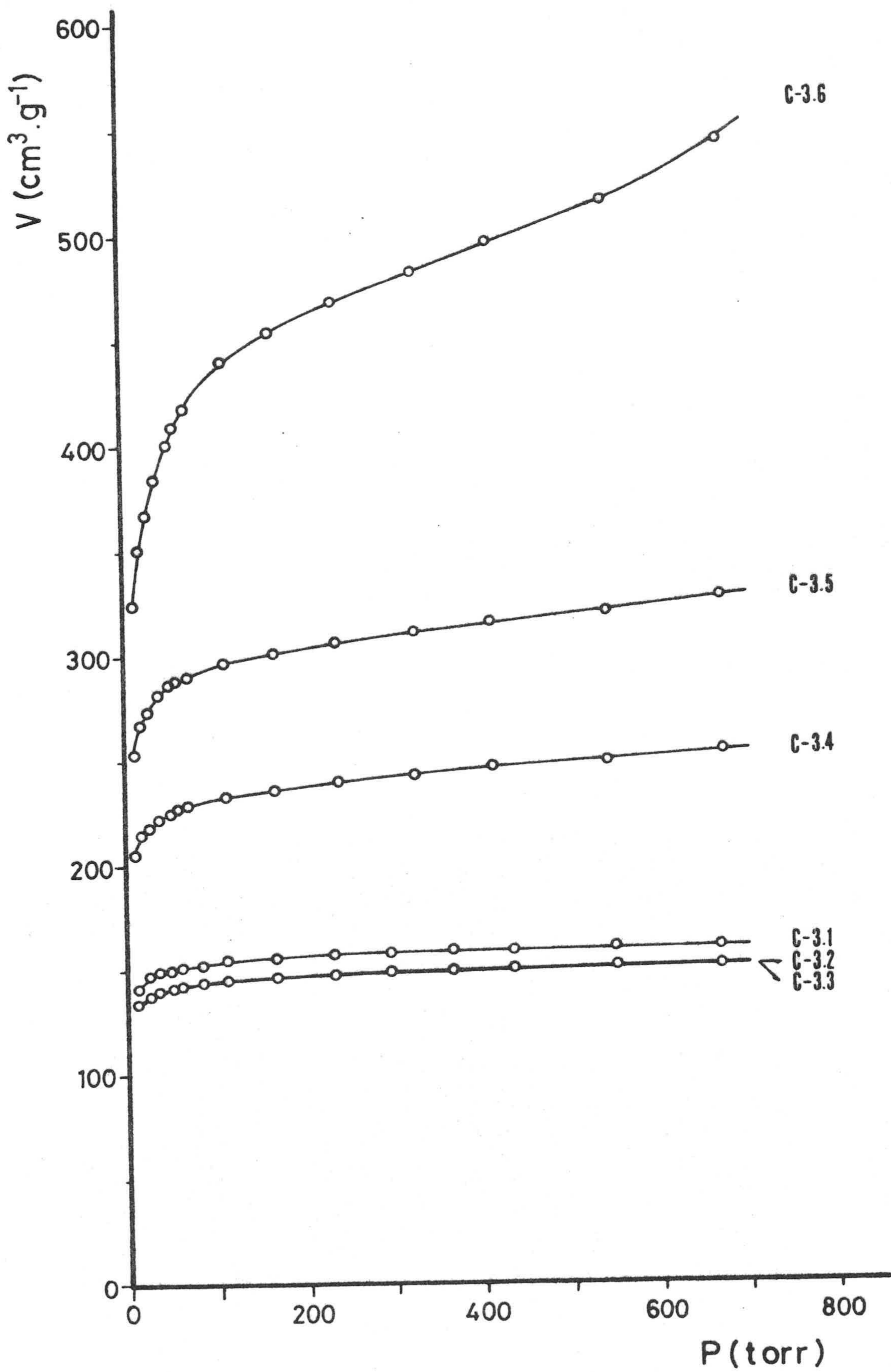


FIGURA 3.9.- Isothermas de adsorción de N_2 a 77K

TABLA 3.21

DATOS DE ADSORCION DE CO₂ A 273K

Adsorbente : H-I

P (torr)	P/P ₀ x 10 ⁴	V (cm ³ .g ⁻¹)
32'92	12'59	20'09
74'11	28'35	30'34
115'90	44'33	36'48
169'04	64'66	42'37
236'97	90'64	47'86
317'58	121'48	53'10
430'22	164'57	58'02
535'74	204'93	62'06
715'07	273'53	66'50

Adsorbente : H-II

P (torr)	P/P ₀ x 10 ⁴	V (cm ³ .g ⁻¹)
34'09	13'04	18'37
71'70	27'43	27'62
109'10	41'73	33'65
177'30	67'82	42'22
234'41	89'67	46'33
320'51	122'60	52'43
416'64	159'37	58'26
545'46	208'65	63'13
695'89	266'20	67'10

Adsorbente : C-I

P (torr)	P/P ₀ x 10 ⁴	V (cm ³ .g ⁻¹)
32'92	12'59	19'36
74'11	28'35	29'97
115'90	44'33	36'25
169'04	64'66	42'53
236'97	90'64	47'80
317'58	121'48	53'06
430'22	164'57	58'41
535'74	204'93	62'23
715'07	273'53	66'56

Adsorbente : C-II

P (torr)	P/P ₀ x 10 ⁴	V (cm ³ .g ⁻¹)
32'92	12'59	18'80
74'11	28'35	28'77
115'90	44'33	35'19
169'04	64'66	41'90
236'97	90'64	47'04
317'58	121'48	52'71
430'22	164'57	58'44
535'74	204'93	62'67
715'07	273'53	68'49

TABLA 3.22

DATOS DE ADSORCION DE CO₂ A 273 K

Adsorbente : H-III

P (torr)	P/P ₀ x 10 ⁴	V (cm ³ .g ⁻¹)
35'96	13'76	2'15
75'16	28'75	2'83
111'16	42'52	3'32
168'18	64'34	3'81
238'22	91'13	4'49
317'58	121'48	5'08
414'97	158'74	5'76
532'29	203'61	6'45
722'40	276'34	7'23

Adsorbente : H-IV

P (torr)	P/P ₀ x 10 ⁴	V (cm ³ .g ⁻¹)
35'96	13'76	3'50
75'16	28'75	5'17
111'16	42'52	6'67
168'18	64'34	7'92
238'22	91'13	9'76
317'58	121'48	11'01
414'97	158'74	11'92
532'29	203'61	13'76
722'40	276'34	15'43

Adsorbente : H-V

P (torr)	P/P ₀ x 10 ⁴	V (cm ³ .g ⁻¹)
35'96	13'76	6'71
75'16	28'75	9'84
111'16	42'52	11'86
168'18	64'34	14'10
238'22	91'13	16'33
317'58	121'48	18'01
414'97	158'74	19'46
532'29	203'61	21'37
722'40	276'34	24'05

TABLA 3.23

DATOS DE ADSORCION DE CO₂ A 273 K

Adsorbente : C-III

P (torr)	$\frac{P}{P_0}$ $\times 10^4$	V (cm ³ .g ⁻¹)
32'93	12'60	2'26
72'18	27'61	2'52
110'62	42'32	4'00
167'36	64'02	4'78
234'94	89'87	5'39
317'91	121'61	5'83
414'10	158'40	6'61
527'18	201'66	6'96
664'21	254'08	8'96

Adsorbente : C-IV

P (torr)	$\frac{P}{P_0}$ $\times 10^4$	V (cm ³ .g ⁻¹)
32'93	12'60	3'59
72'18	27'61	5'30
110'62	42'32	8'08
167'36	64'02	9'34
234'94	89'87	11'05
317'91	121'61	12'39
414'10	158'40	13'47
527'18	201'66	15'72
664'21	254'08	17'51

Adsorbente : C-V

P (torr)	$\frac{P}{P_0}$ $\times 10^4$	V (cm ³ .g ⁻¹)
32'93	12'60	5'77
72'18	27'61	9'21
110'62	42'32	12'79
167'36	64'02	15'29
234'94	89'87	18'10
317'91	121'61	20'59
414'10	158'40	21'22
527'18	201'66	23'72
664'21	254'08	25'90

TABLA 3.24

DATOS DE ADSORCION DE CO₂ A 273 K

Adsorbente : H-1.1

P (torr)	P/P ₀ x 10 ⁴	V (cm ³ .g ⁻¹)
30'56	11'69	18'38
73'89	28'26	30'07
113'04	43'24	36'45
164'50	62'93	43'91
270'98	103'66	53'32
338'71	129'56	59'37
419'78	160'58	63'48
536'65	205'28	69'65
692'10	264'75	75'27

Adsorbente : H-1.2

P (torr)	P/P ₀ x 10 ⁴	V (cm ³ .g ⁻¹)
30'83	11'80	19'61
42'19	16'14	23'18
75'36	28'83	32'09
112'60	43'07	39'76
116'93	63'86	47'60
235'01	89'90	55'98
417'02	159'52	69'35
538'39	205'95	76'13
725'37	277'47	84'69

Adsorbente : H-1.3

P (torr)	P/P ₀ x 10 ⁴	V (cm ³ .g ⁻¹)
25'34	9'69	19'27
60'40	23'10	30'36
132'51	50'69	44'22
167'24	63'97	49'63
246'06	94'13	58'36
317'65	121'51	64'04
392'81	150'26	70'97
562'72	215'26	79'85
680'86	260'45	86'50

Adsorbente : H-1.4

P (torr)	P/P ₀ x 10 ⁴	V (cm ³ .g ⁻¹)
25'34	9'69	15'90
60'40	23'10	24'46
132'51	50'69	40'36
167'24	63'97	45'43
246'06	94'13	58'01
317'65	121'51	66'74
392'81	150'26	73'39
562'72	215'26	87'54
680'86	260'45	98'55

TABLA 3.25

DATOS DE ADSORCION DE CO₂ A 273 K

Adsorbente : H-1.5

P (torr)	P/P ₀ x 10 ⁴	V (cm ³ .g ⁻¹)
27'96	10'70	17'73
74'06	28'33	31'22
112'88	43'18	40'60
170'42	65'19	49'46
234'41	89'67	58'97
319'38	122'17	67'83
418'14	159'95	77'34
536'92	205'39	86'33
684'37	261'79	94'81

Adsorbente : H-1.6

P (torr)	P/P ₀ x 10 ⁴	V (cm ³ .g ⁻¹)
27'96	10'70	17'98
74'06	28'33	32'05
112'88	43'18	40'73
170'42	65'19	49'65
234'41	89'67	58'87
319'38	122'17	68'41
418'14	159'95	77'09
536'92	205'39	86'39
684'37	261'79	94'31

Adsorbente : H-1.7

P (torr)	P/P ₀ x 10 ⁴	V (cm ³ .g ⁻¹)
27'96	10'70	16'16
74'06	28'33	30'70
112'88	43'18	39'27
170'42	65'19	49'29
234'41	89'67	58'34
319'38	122'17	67'87
418'14	159'95	77'24
536'92	205'39	87'26
684'37	261'79	95'83

Adsorbente : H-1.8

P (torr)	P/P ₀ x 10 ⁴	V (cm ³ .g ⁻¹)
25'99	9'94	13'80
74'13	28'36	29'75
111'60	42'69	38'69
166'79	63'80	48'87
238'40	91'20	59'16
318'32	121'76	69'23
427'68	163'60	79'64
537'76	205'71	89'03
717'88	274'61	102'03

TABLA 3.26

DATOS DE ADSORCION DE CO₂ A 273 K

Adsorbente : H-2.1

P (torr)	P/P ₀ x 10 ⁴	V (cm ³ .g ⁻¹)
30'56	11'69	19'62
73'89	28'26	30'23
113'04	43'24	37'87
164'50	62'93	44'60
270'98	103'66	55'21
338'71	129'56	61'03
419'78	160'58	65'70
536'65	205'28	72'09
692'10	264'75	76'77

Adsorbente : H-2.2

P (torr)	P/P ₀ x 10 ⁴	V (cm ³ .g ⁻¹)
30'83	11'80	19'92
42'19	16'14	24'21
75'36	28'83	33'59
112'60	43'07	40'89
166'93	63'86	48'88
235'01	89'90	58'49
417'02	159'52	71'24
538'39	205'95	77'84
725'37	277'47	86'29

Adsorbente : H-2.3

P (torr)	P/P ₀ x 10 ⁴	V (cm ³ .g ⁻¹)
30'56	11'69	18'44
73'89	28'26	31'27
113'04	43'24	38'59
164'50	62'93	47'39
270'98	103'66	61'19
338'71	129'56	68'39
419'78	160'58	75'11
536'65	205'28	83'29
692'10	264'75	91'60

Adsorbente : H-2.4

P (torr)	P/P ₀ x 10 ⁴	V (cm ³ .g ⁻¹)
30'83	11'80	19'15
42'19	16'14	20'89
75'36	28'83	30'12
112'60	43'07	37'43
166'93	63'86	47'70
235'01	89'90	57'80
417'02	159'52	77'30
538'39	205'95	87'23
725'37	277'47	101'68

TABLA 3.27

DATOS DE ADSORCION DE CO₂ A 273 K

Adsorbente : H-2.5

P (torr)	P/P ₀ x 10 ⁴	V (cm ³ .g ⁻¹)
25'99	9'94	16'97
74'13	28'36	32'72
111'60	42'69	41'39
166'79	63'80	51'07
238'40	91'20	61'61
318'32	121'76	70'28
427'68	163'60	80'39
537'76	205'71	87'98
717'88	274'61	98'23

Adsorbente : H-2.6

P (torr)	P/P ₀ x 10 ⁴	V (cm ³ .g ⁻¹)
25'99	9'94	16'23
74'13	28'36	32'46
111'60	42'69	41'43
166'79	63'80	51'17
238'40	91'20	61'06
318'32	121'76	70'80
427'68	163'60	80'85
537'76	205'71	89'97
717'88	274'61	100'63

Adsorbente : H-2.7

P (torr)	P/P ₀ x 10 ⁴	V (cm ³ .g ⁻¹)
30'76	11'76	13'51
72'23	27'63	26'62
110'01	42'08	35'93
165'63	63'36	46'82
233'64	89'37	56'91
312'19	119'42	67'01
420'49	160'85	77'77
533'52	204'08	87'34
690'94	264'30	97'70

Adsorbente : H-2.8

P (torr)	P/P ₀ x 10 ⁴	V (cm ³ .g ⁻¹)
30'76	11'76	15'26
72'23	27'63	28'62
110'01	42'08	37'40
165'63	63'36	47'68
233'64	89'37	58'91
312'19	119'42	69'19
420'49	160'85	80'65
533'52	204'08	90'54
690'94	264'30	101'84



TABLA 3.28

DATOS DE ADSORCION DE CO₂ A 273 K

Adsorbente : H-3.2

P (torr)	P/P ₀ x 10 ⁴	V ^V (cm ³ .g ⁻¹)
29'63	11'33	18'12
68'44	26'18	28'49
111'09	42'50	35'98
167'88	64'22	43'53
239'32	91'55	50'09
313'92	120'08	55'61
411'38	157'36	61'25
536'52	205'23	66'70
703'76	269'21	72'08

Adsorbente : H-3.4

P (torr)	P/P ₀ x 10 ⁴	V ^V (cm ³ .g ⁻¹)
32'85	12'57	16'20
73'97	28'29	28'01
110'56	42'29	35'52
162'52	62'17	44'50
235'05	89'91	54'35
314'58	120'33	62'94
412'40	157'78	73'48
533'55	204'10	81'38
686'85	262'74	90'94

Adsorbente : H-3.5

P (torr)	P/P ₀ x 10 ⁴	V ^V (cm ³ .g ⁻¹)
32'85	12'57	16'30
73'97	28'29	28'07
110'56	42'29	36'47
162'52	62'17	45'24
235'05	89'91	56'53
314'58	120'33	65'89
412'40	157'78	76'02
533'55	204'10	86'63
686'85	262'74	96'66

Adsorbente : H-3.6

P (torr)	P/P ₀ x 10 ⁴	V ^V (cm ³ .g ⁻¹)
32'85	12'57	12'44
73'97	28'29	23'97
110'56	42'29	31'53
162'52	62'17	40'82
235'05	89'91	51'62
314'58	120'33	60'90
412'40	157'78	72'03
533'55	204'10	82'61
686'85	262'74	95'57

TABLA 3.29

DATOS DE ADSORCION DE CO₂ A 273 K

Adsorbente : H-3.1

P (torr)	P/P ₀ x 10 ⁴	V (cm ³ .g ⁻¹)
29'63	11'33	18'51
68'44	26'18	28'55
111'09	42'50	37'32
167'88	64'22	45'09
239'32	91'55	52'18
313'92	120'08	58'19
411'38	157'36	64'49
536'52	205'23	70'40
703'76	269'21	76'50

Adsorbente : H-3.3

P (torr)	P/P ₀ x 10 ⁴	V (cm ³ .g ⁻¹)
29'63	11'33	18'51
68'44	26'18	28'99
111'09	42'50	36'35
167'88	64'22	43'04
239'32	91'55	49'29
313'92	120'08	55'09
411'38	157'36	60'22
536'52	205'23	65'34
703'76	269'21	70'81

Adsorbente : C-3.1

P (torr)	P/P ₀ x 10 ⁴	V (cm ³ .g ⁻¹)
37'26	14'25	23'48
72'31	27'66	32'65
111'07	42'49	39'91
169'03	64'66	47'91
231'56	88'58	54'42
316'50	121'07	61'25
418'25	160'00	67'54
545'71	208'75	73'20
745'34	285'11	80'35

Adsorbente : C-3.3

P (torr)	P/P ₀ x 10 ⁴	V (cm ³ .g ⁻¹)
37'26	14'25	20'73
72'31	27'66	29'43
111'07	42'49	36'18
169'03	64'66	44'10
231'56	88'58	50'06
316'50	121'07	56'91
418'25	160'00	66'99
545'71	208'75	67'66
745'34	285'11	74'22

TABLA 3.30

DATOS DE ADSORCION DE CO₂ A 273 K

Adsorbente : C-1.1

P (torr)	P/P _o x 10 ⁴	V (cm ³ .g ⁻¹)
20'55	7'86	15'23
71'40	27'31	31'44
113'86	43'55	39'33
167'09	63'92	47'23
244'39	93'49	54'43
316'96	121'25	60'80
417'68	159'77	66'75
536'61	205'27	73'12
673'98	257'82	78'25

Adsorbente : C-1.2

P (torr)	P/P _o x 10 ⁴	V (cm ³ .g ⁻¹)
25'34	9'69	18'20
60'40	23'10	28'86
132'51	50'69	42'12
167'24	63'97	47'71
246'06	94'13	55'38
317'65	121'51	63'31
392'81	150'26	69'68
562'72	215'26	79'31
680'86	260'45	85'68

Adsorbente : C-1.3

P (torr)	P/P _o x 10 ⁴	V (cm ³ .g ⁻¹)
26'84	10'27	16'25
73'32	28'05	31'21
112'76	43'13	40'46
165'82	63'43	50'36
237'88	91'00	61'12
315'46	120'67	70'59
417'04	159'53	81'14
534'17	204'33	90'28
683'72	261'54	100'62

Adsorbente : C-1.4

P (torr)	P/P _o x 10 ⁴	V (cm ³ .g ⁻¹)
26'84	10'27	13'96
73'32	28'05	27'58
112'76	43'13	37'00
165'82	63'43	46'76
237'88	91'00	58'53
315'46	120'67	70'30
417'04	159'53	81'91
534'17	204'33	94'52
683'72	261'54	108'82

TABLA 3.31

DATOS DE ADSORCION DE CO₂ A 273 K

Adsorbente : C-1.5

P (torr)	P/P ₀ x 10 ⁴	V (cm ³ .g ⁻¹)
31'22	11'94	18'24
72'83	27'86	30'84
115'59	44'22	41'21
177'13	67'76	55'75
239'76	91'71	67'88
318'24	121'74	77'14
432'78	165'55	88'54
534'48	204'45	96'50
706'93	270'42	109'00

Adsorbente : C-1.6

P (torr)	P/P ₀ x 10 ⁴	V (cm ³ .g ⁻¹)
31'22	11'94	17'09
72'83	27'86	29'82
115'59	44'22	39'50
177'13	67'76	54'58
239'76	91'71	66'61
318'24	121'74	76'63
432'78	165'55	88'41
534'48	204'45	97'57
706'93	270'42	110'82

Adsorbente : C-1.7

P (torr)	P/P ₀ x 10 ⁴	V (cm ³ .g ⁻¹)
31'22	11'94	16'98
72'83	27'86	28'31
115'59	44'22	38'21
177'13	67'76	53'01
239'76	91'71	65'62
318'24	121'74	75'14
432'78	165'55	87'87
534'48	204'45	98'30
706'93	270'42	111'68

Adsorbente : C-1.8

P (torr)	P/P ₀ x 10 ⁴	V (cm ³ .g ⁻¹)
29'96	11'46	13'58
74'10	28'34	26'23
120'42	46'07	37'01
168'85	64'59	45'92
235'56	90'11	56'36
313'05	119'75	74'19
424'82	162'50	86'66
531'95	203'48	97'61
689'79	263'86	112'04

TABLA 3.32

DATOS DE ADSORCION DE CO₂ A 273 K

Adsorbente : C-2.1

P (torr)	P/P ₀ x 10 ⁴	V (cm ³ .g ⁻¹)
20'55	7'86	15'89
71'40	27'31	31'78
113'86	43'55	40'26
169'09	63'92	47'56
244'39	93'49	55'80
316'96	121'25	62'16
417'68	159'77	68'16
536'61	205'27	74'75
673'98	257'82	80'29

Adsorbente : C-2.2

P (torr)	P/P ₀ x 10 ⁴	V (cm ³ .g ⁻¹)
20'55	7'86	14'61
71'40	27'31	31'42
113'86	43'55	41'20
167'09	63'92	49'33
244'39	93'49	58'99
316'96	121'25	67'67
417'68	159'77	75'69
536'61	205'27	83'05
673'98	257'82	89'98

Adsorbente : C-2.3

P (torr)	P/P ₀ x 10 ⁴	V (cm ³ .g ⁻¹)
26'84	10'27	15'50
73'32	28'05	30'00
112'76	43'13	39'87
165'82	63'43	49'86
237'88	91'00	59'62
315'46	120'67	69'36
417'04	159'53	80'24
534'17	204'33	88'49
683'72	261'54	97'48

Adsorbente : C-2.4

P (torr)	P/P ₀ x 10 ⁴	V (cm ³ .g ⁻¹)
30'76	11'76	15'14
72'23	27'63	28'16
110'01	42'08	35'68
165'63	63'36	45'69
233'64	89'37	58'52
312'19	119'42	70'57
420'49	160'85	82'78
533'52	204'08	94'38
690'94	264'30	106'96

TABLA 3.33

DATOS DE ADSORCION DE CO₂ A 273 K

Adsorbente : C-2.5

P (torr)	$\frac{P}{P_0}$ $\times 10^4$	V (cm ³ .g ⁻¹)
29'96	11'46	16'33
74'10	28'34	30'08
120'42	46'07	40'60
168'85	64'59	49'19
235'56	90'11	58'91
313'05	119'75	73'33
424'82	162'50	84'24
531'95	203'48	92'17
689'79	263'86	102'82

Adsorbente : C-2.6

P (torr)	$\frac{P}{P_0}$ $\times 10^4$	V (cm ³ .g ⁻¹)
29'96	11'46	17'71
74'10	28'34	31'81
120'42	46'07	42'11
168'85	64'59	52'10
235'56	90'11	62'19
313'05	119'75	78'25
424'82	162'50	89'99
531'95	203'48	98'84
689'79	263'86	110'68

Adsorbente : C-2.8

P (torr)	$\frac{P}{P_0}$ $\times 10^4$	V (cm ³ .g ⁻¹)
30'98	11'85	16'70
74'27	28'41	28'37
112'09	42'88	36'98
164'33	62'86	47'44
233'44	89'30	58'88
318'36	121'78	69'96
409'62	156'69	84'68
532'72	203'78	97'54
684'92	262'00	111'01

DATOS DE ADSORCION DE CO₂ A 273 K

Adsorbente : C-3.2

P (torr)	$\frac{P}{P_0}$ $\times 10^4$	V (cm ³ .g ⁻¹)
37'26	14'25	21'48
72'31	27'66	29'96
111'07	42'49	37'04
169'03	64'66	45'18
231'56	88'58	51'11
316'50	121'07	57'86
418'25	160'00	63'45
545'71	208'75	69'05
745'34	285'11	75'55

Adsorbente : C-3.4

P (torr)	$\frac{P}{P_0}$ $\times 10^4$	V (cm ³ .g ⁻¹)
33'20	12'70	19'01
70'71	27'05	30'15
109'36	41'83	38'90
162'68	64'52	49'16
233'08	89'16	58'92
311'70	119'23	67'05
413'91	158'33	76'18
534'35	204'40	84'69
674'14	257'87	93'44

Adsorbente : C-3.5

P (torr)	$\frac{P}{P_0}$ $\times 10^4$	V (cm ³ .g ⁻¹)
33'20	12'70	1689
70'71	27'05	28'38
109'36	41'83	37'97
162'68	64'52	48'37
233'08	89'16	58'64
311'70	119'23	69'45
413'91	158'33	81'21
534'35	204'40	91'75
674'14	257'87	102'56

Adsorbente : C-3.6

P (torr)	$\frac{P}{P_0}$ $\times 10^4$	V (cm ³ .g ⁻¹)
33'20	12'70	11'55
70'71	27'05	20'29
109'36	41'83	27'47
162'68	64'52	37'34
233'08	89'16	46'98
311'70	119'23	57'30
413'91	158'33	69'30
534'35	204'40	81'18
674'14	257'87	93'74

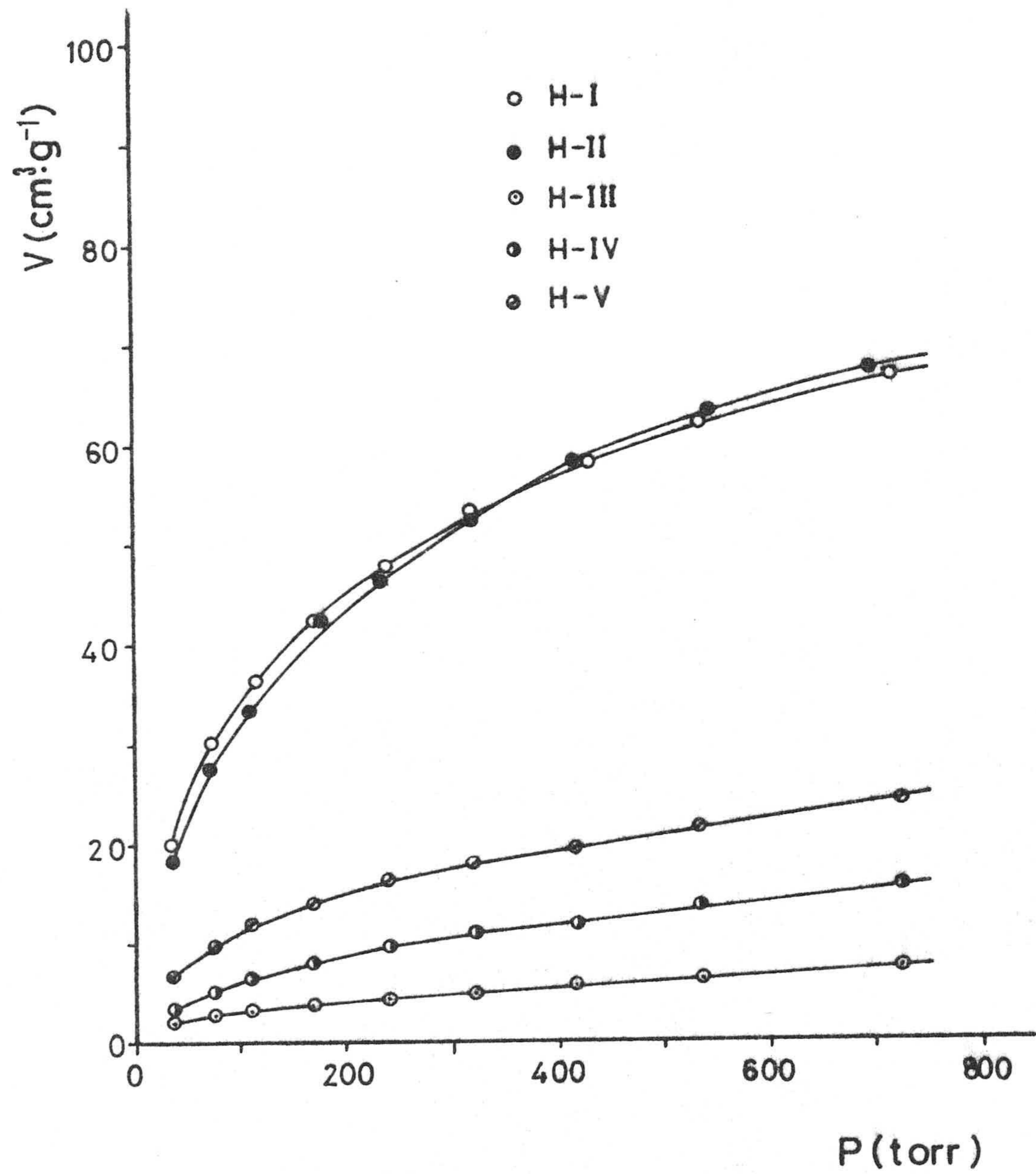


FIGURA 3.10.- Isothermas de adsorción de CO₂ a 273K

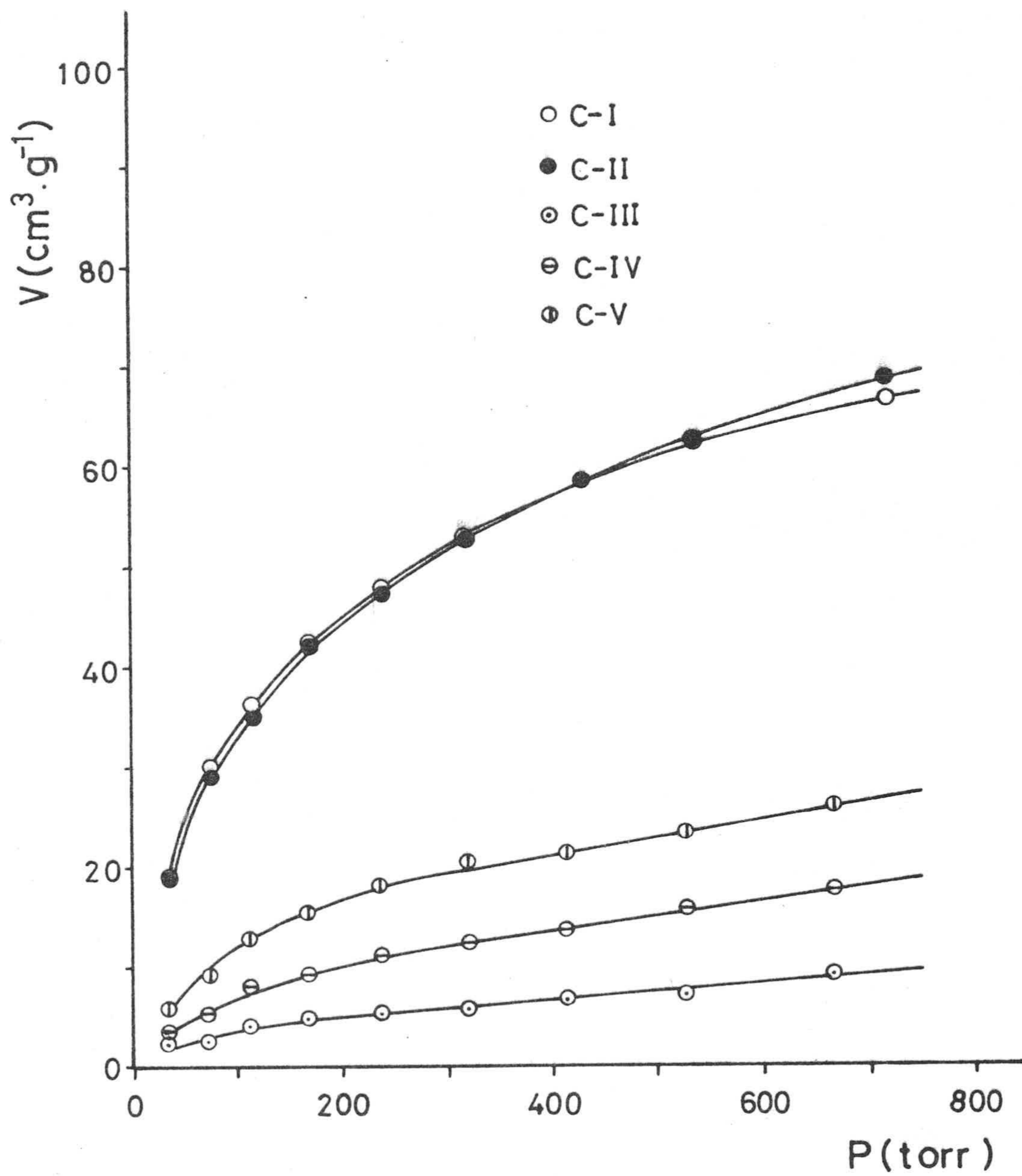


FIGURA 3.11.- Isothermas de adsorción de CO₂ a 273K

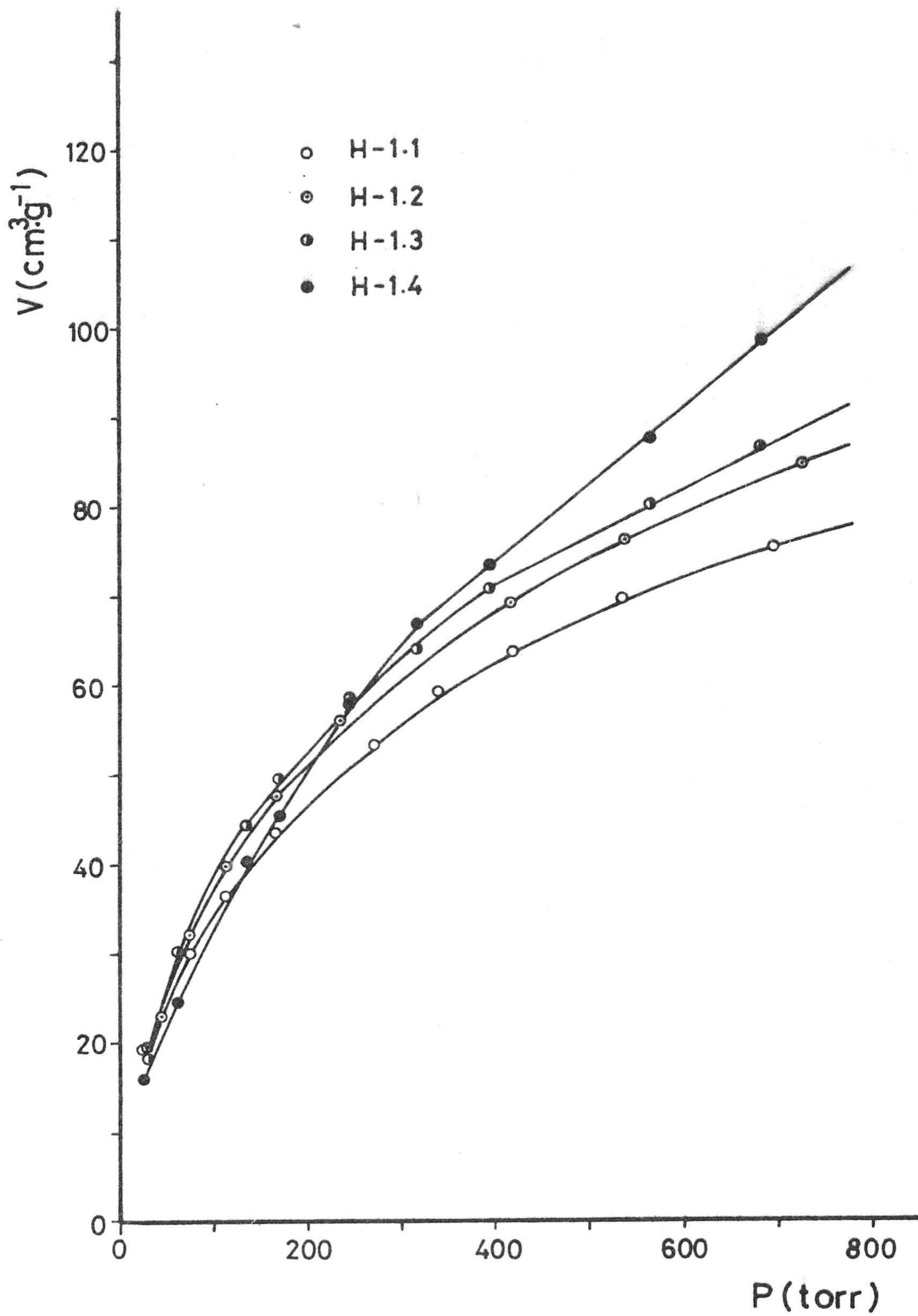


FIGURA 3.12.- Isothermas de adsorción de CO₂ a 273K

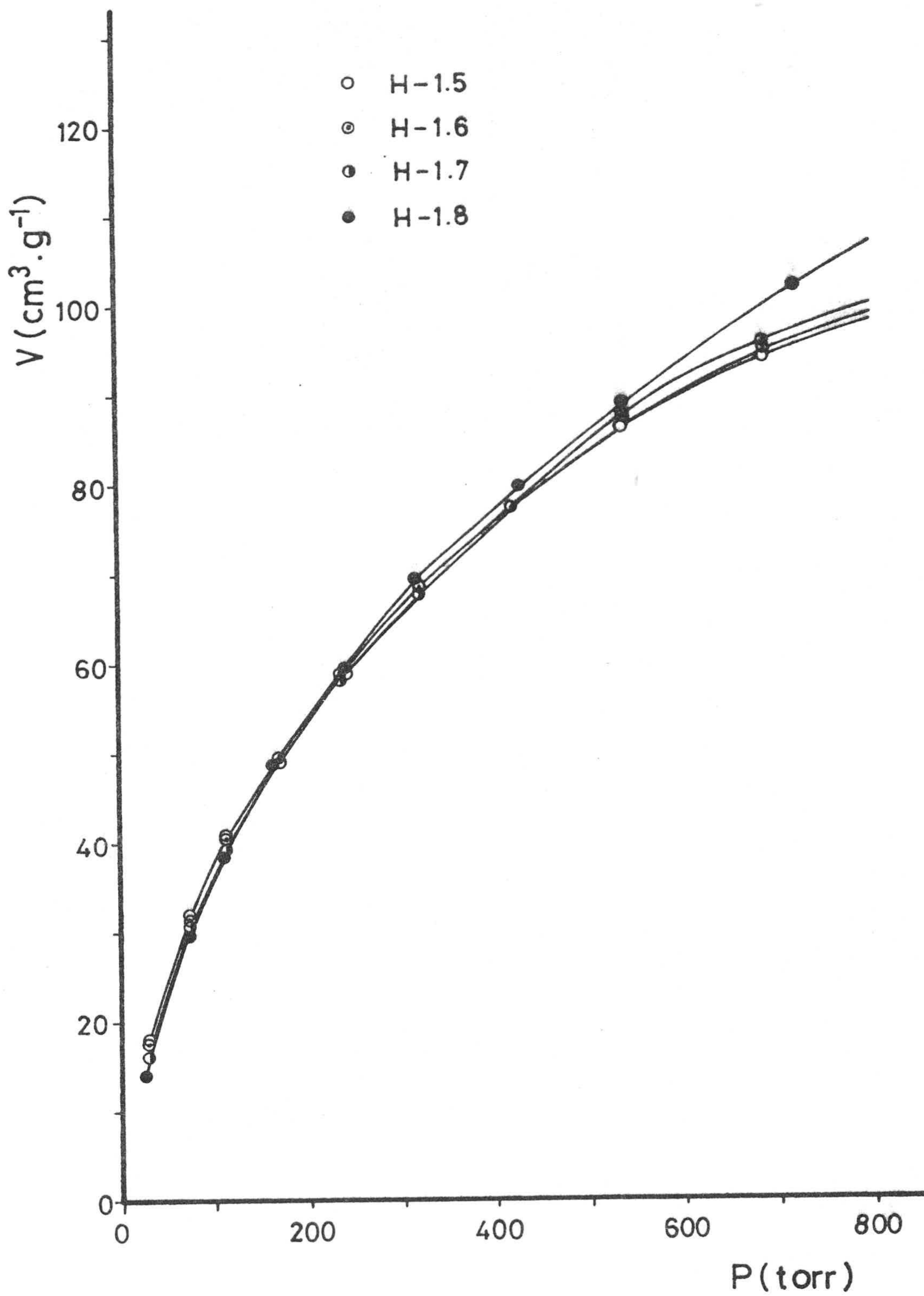


FIGURA 3.13.- Isothermas de adsorción de CO_2 a 273K

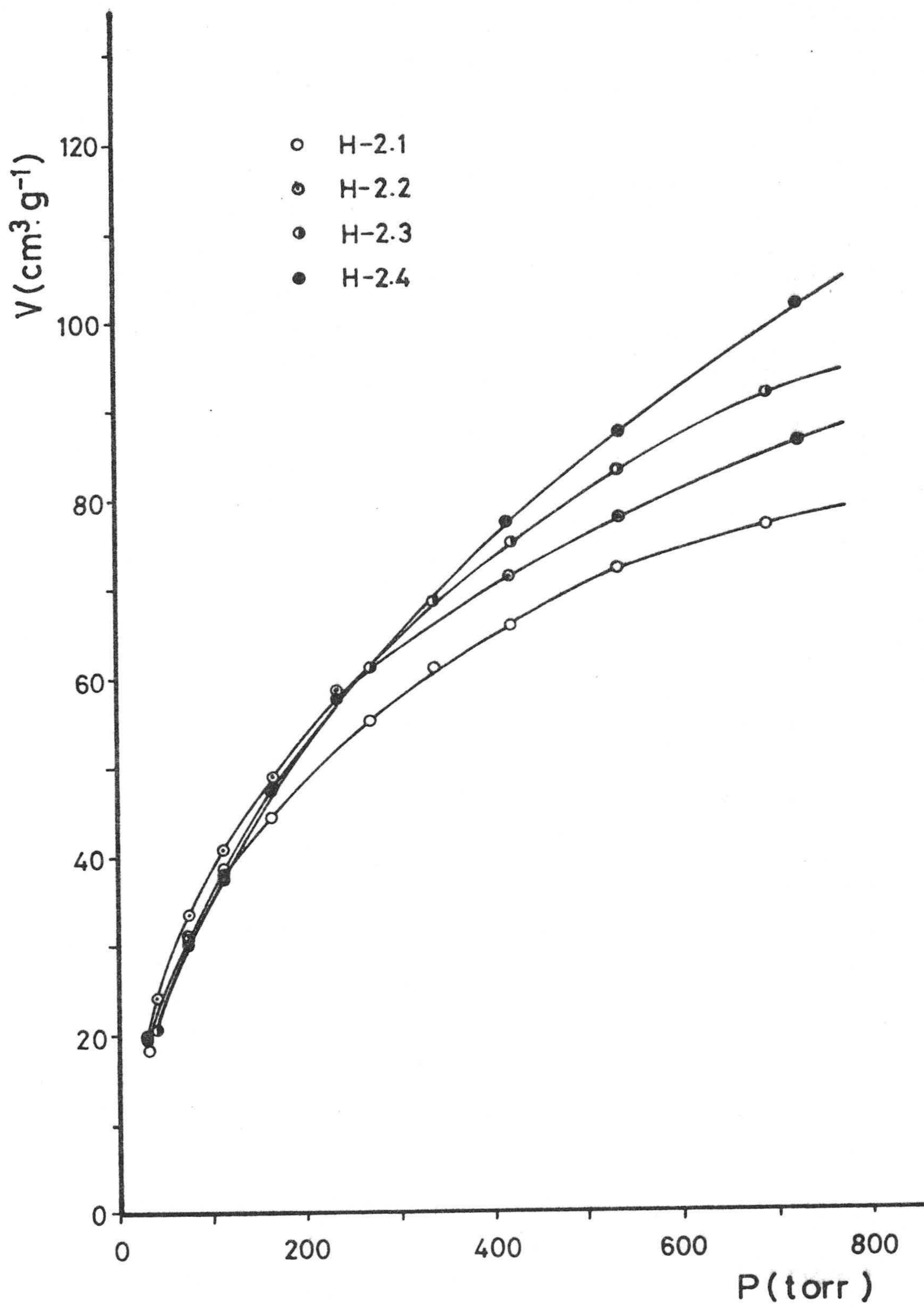


FIGURA 3.14.- Isothermas de adsorción de CO₂ a 273K

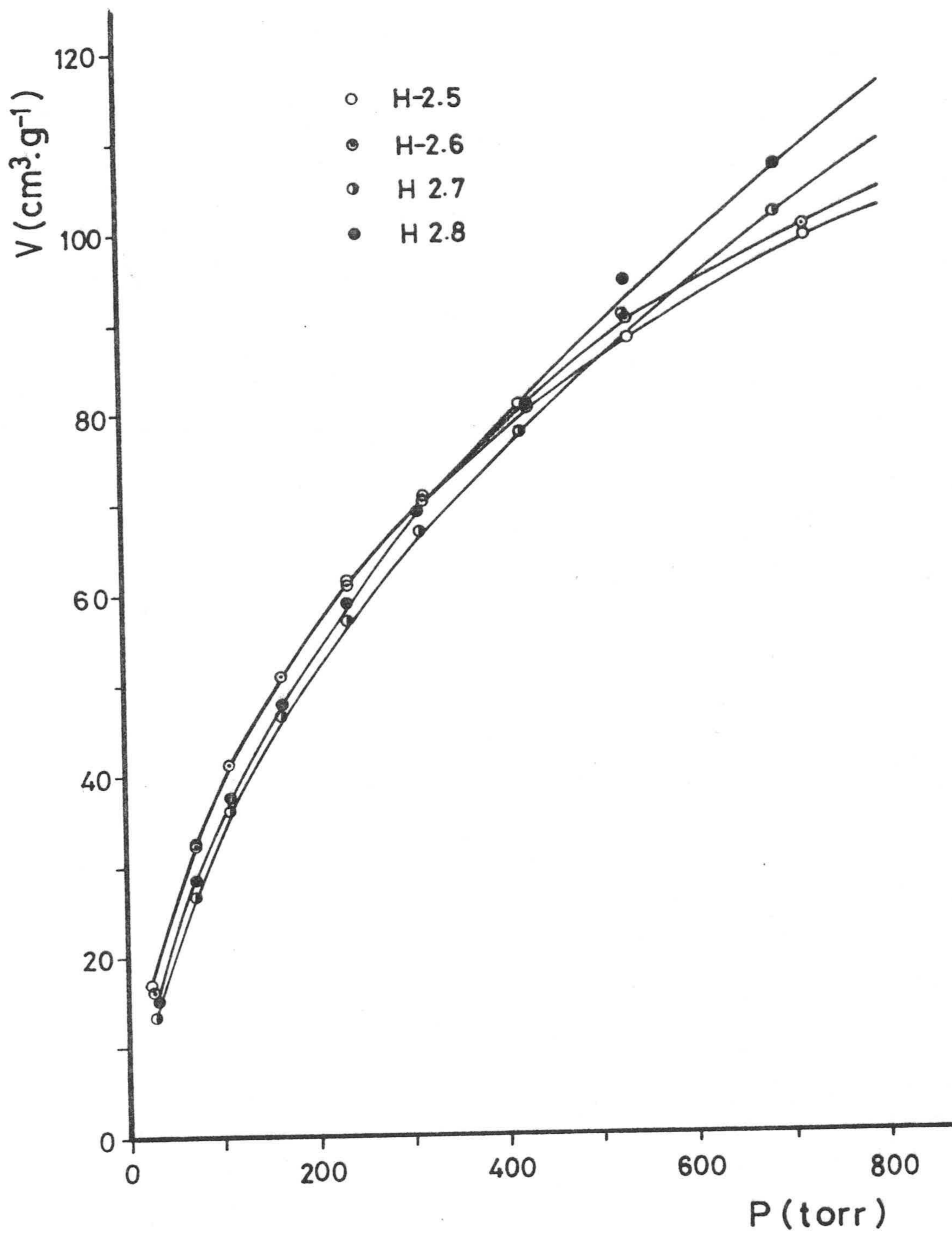


FIGURA 3.15.- Isothermas de adsorción de CO₂ a 273K

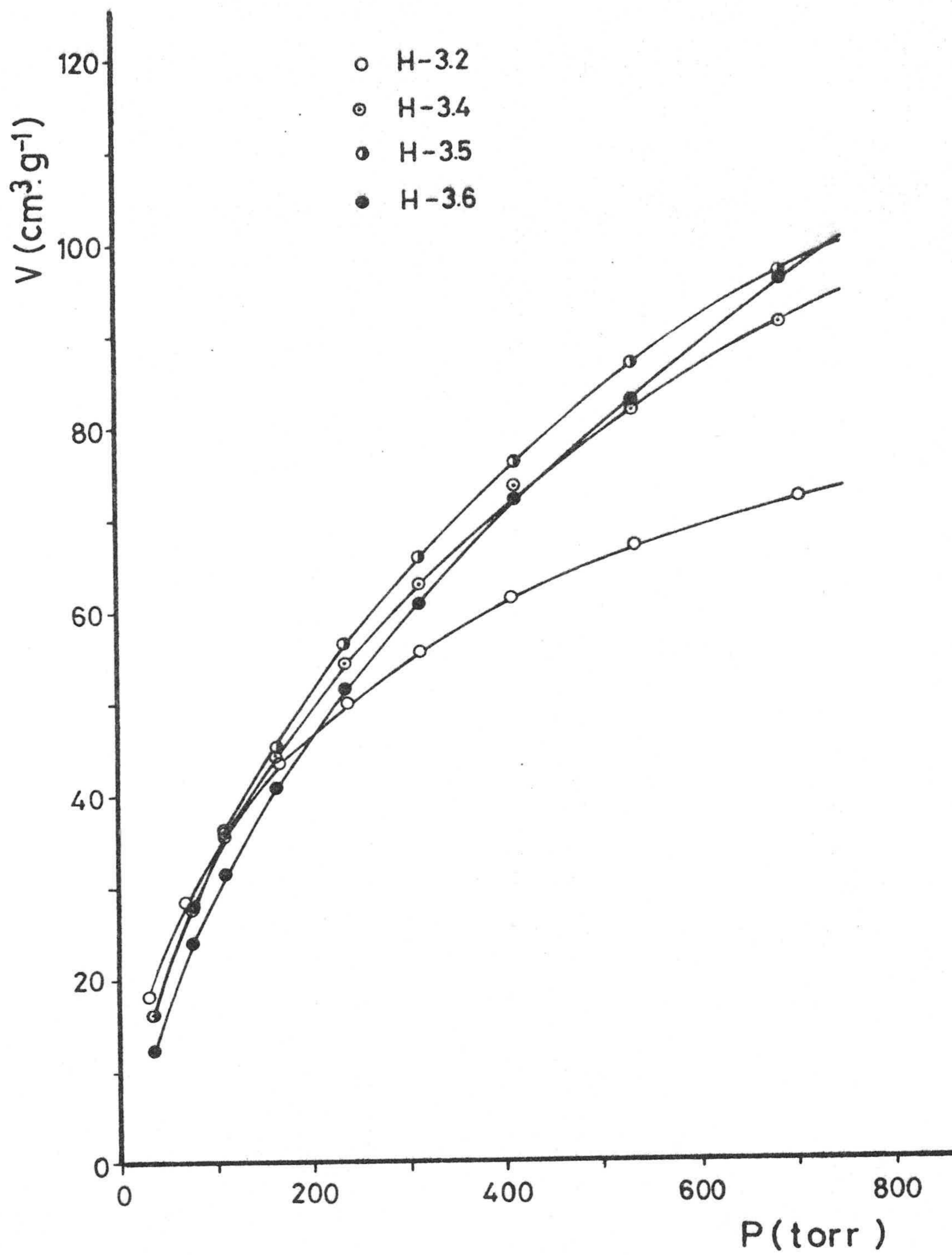


FIGURA 3.16.- Isothermas de adsorción de CO₂ a 273K

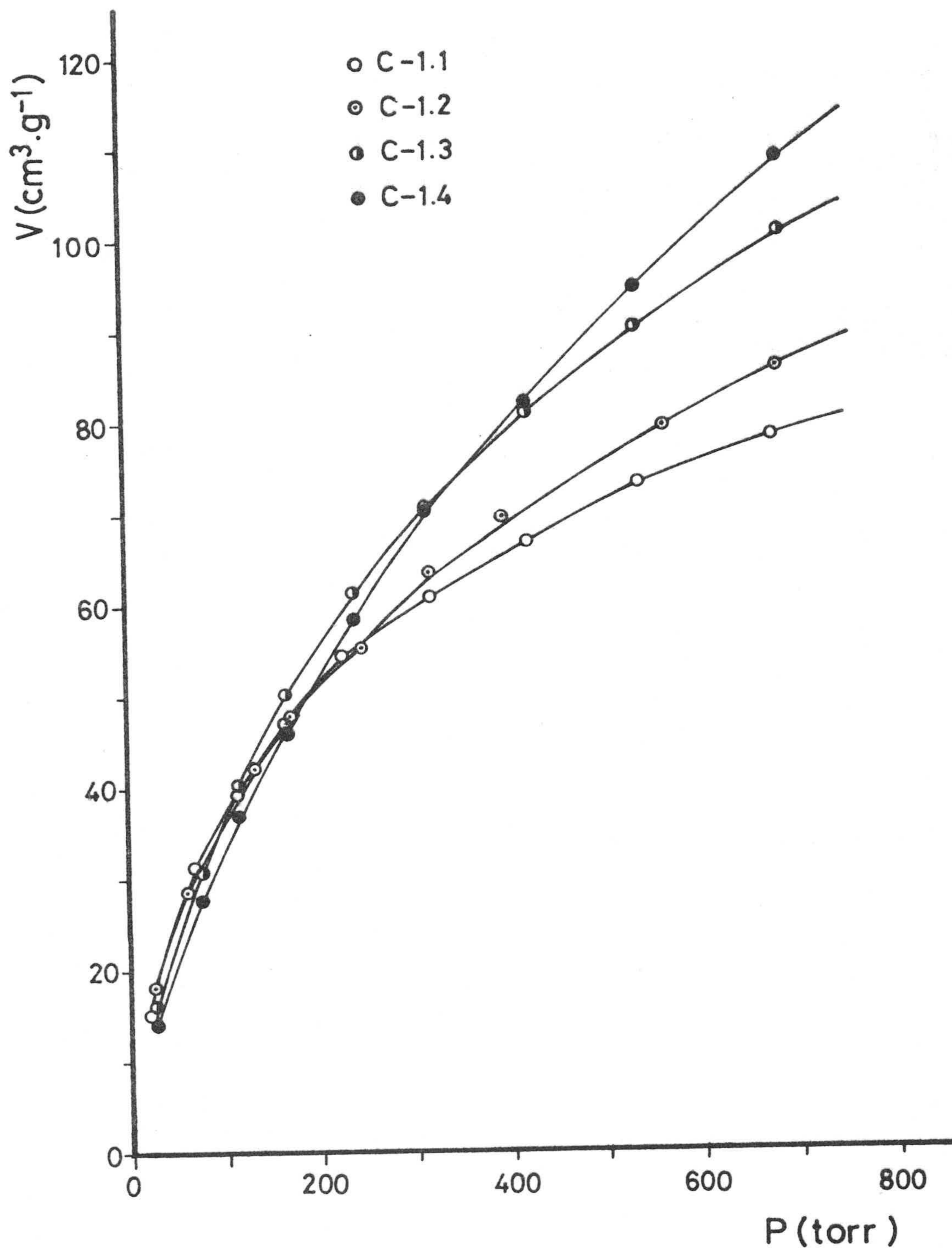


FIGURA 3.17.- Isothermas de adsorción de CO₂ a 273K

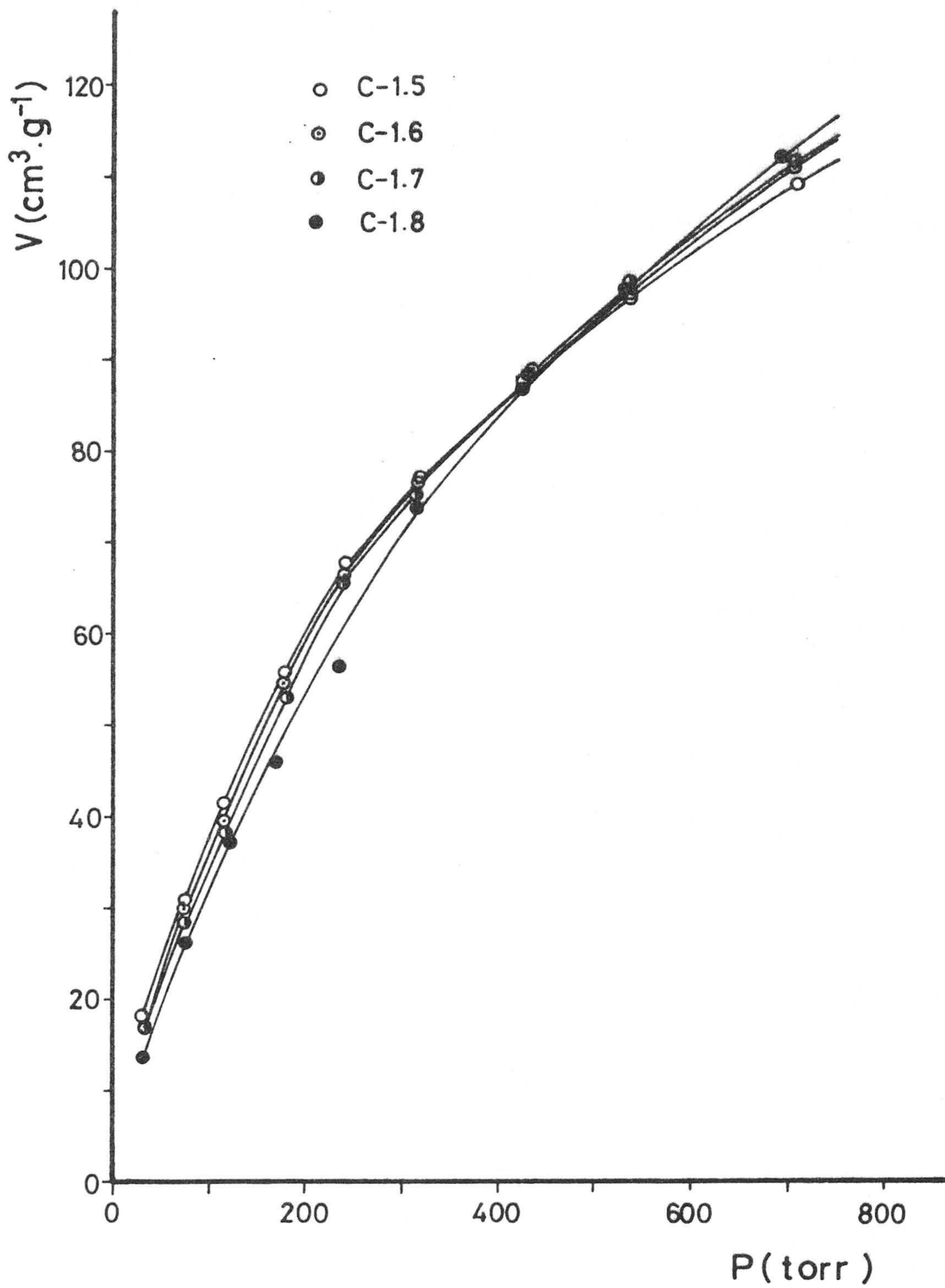


FIGURA 3.18.- Isothermas de adsorción de CO₂ a 273K

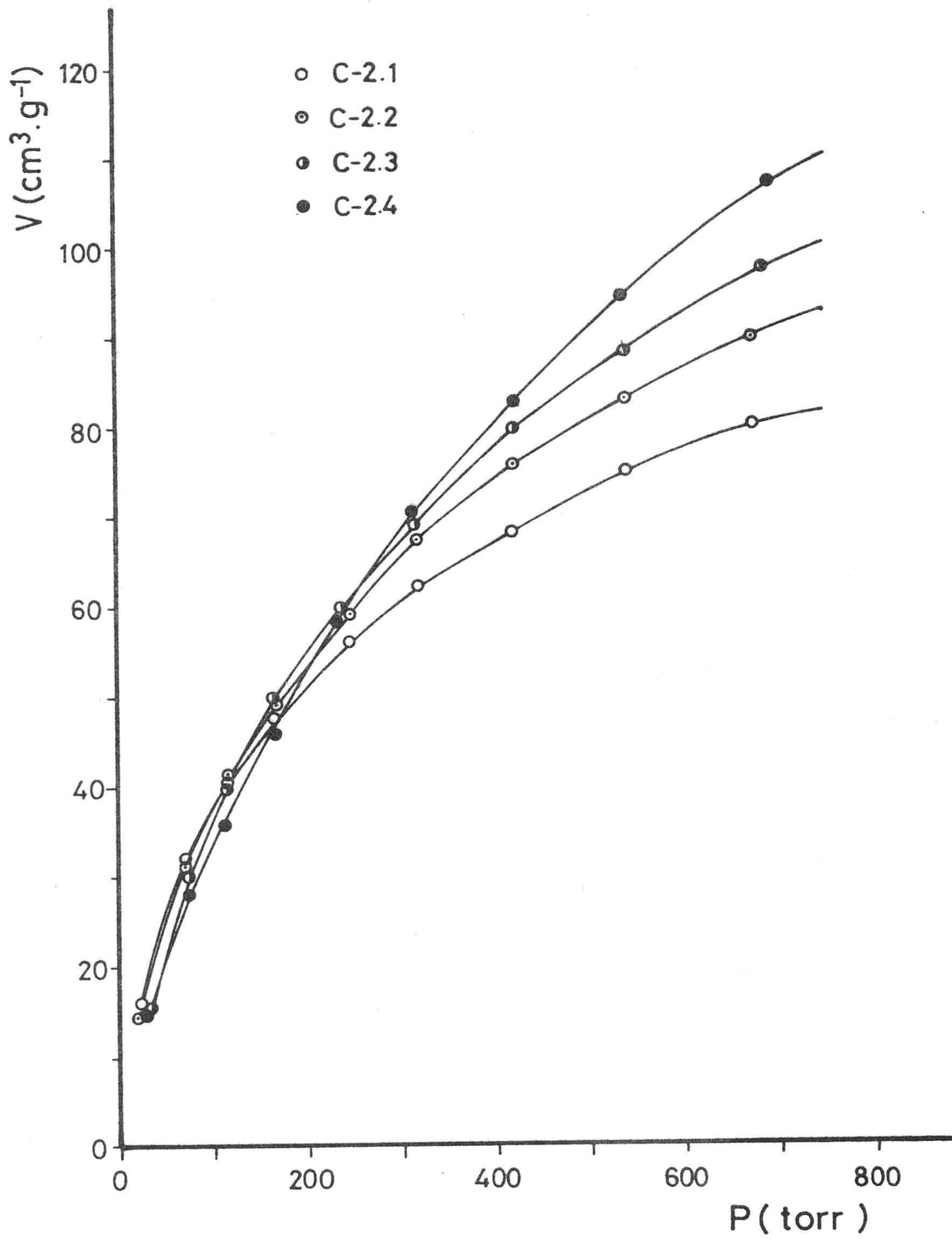


FIGURA 3.19.- Isothermas de adsorción de CO₂ a 273K

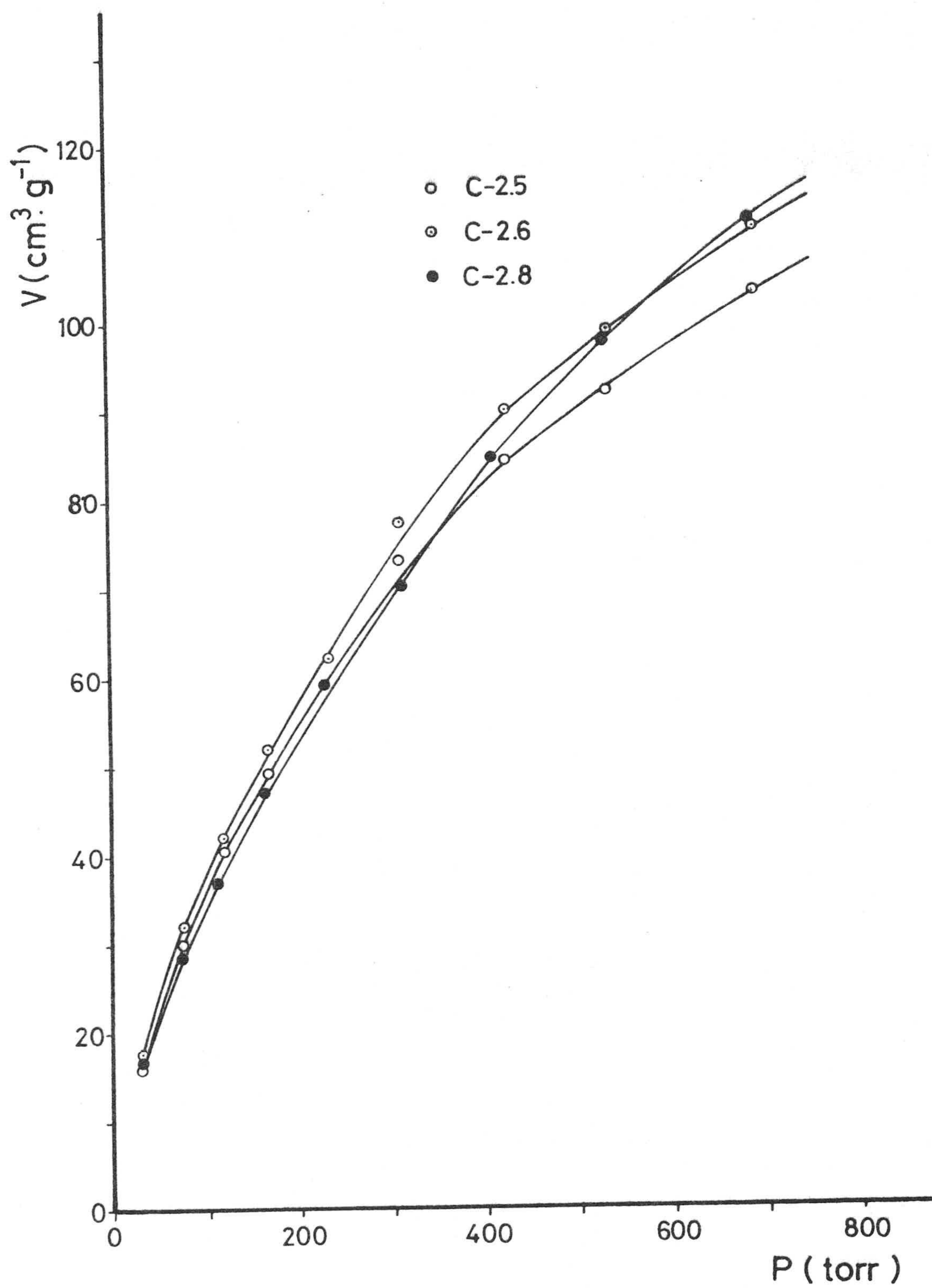


FIGURA 3.20.- Isotermas de adsorción de CO₂ a 273K

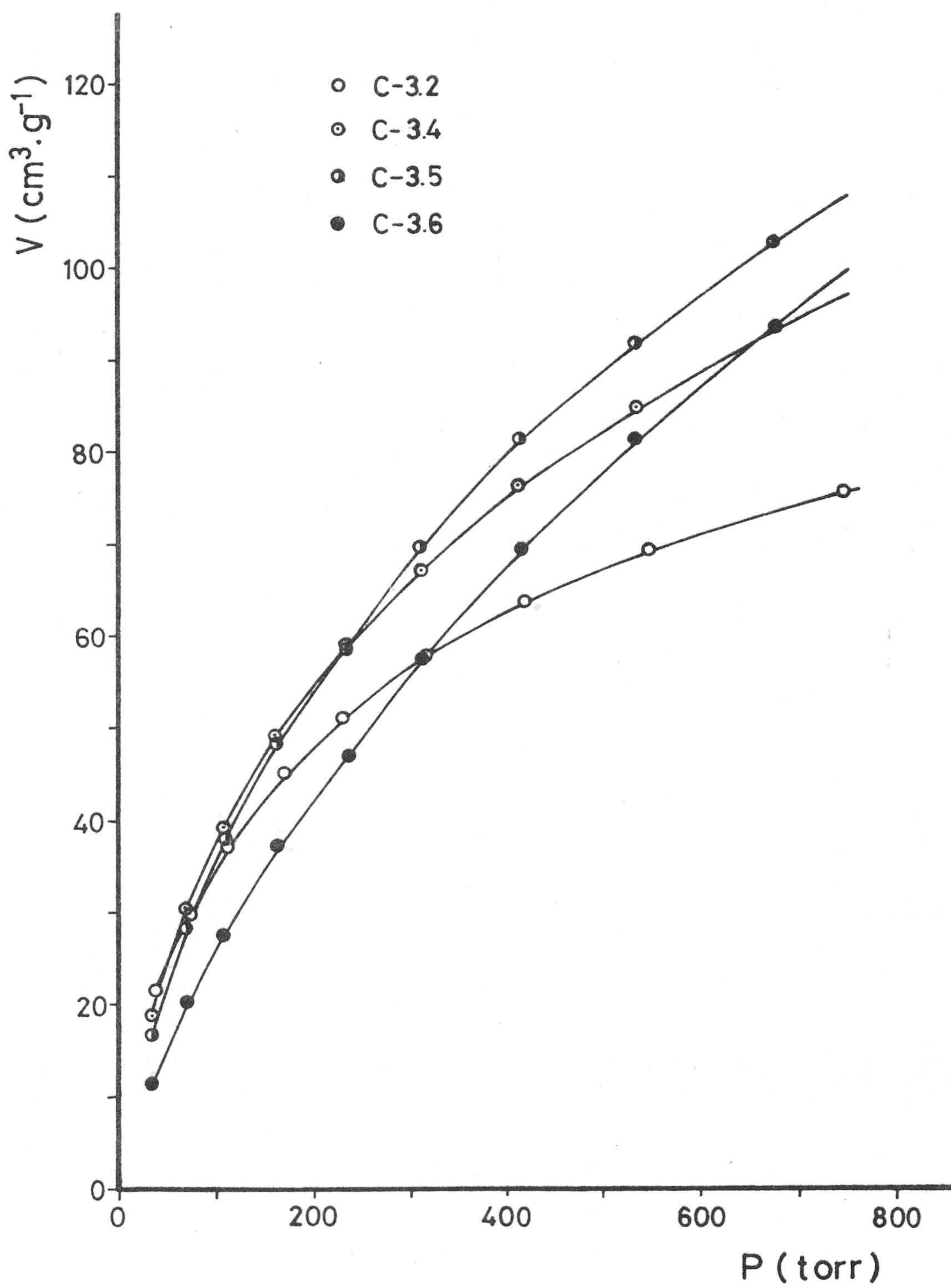


FIGURA 3.21.- Isothermas de adsorción de CO₂ a 273K

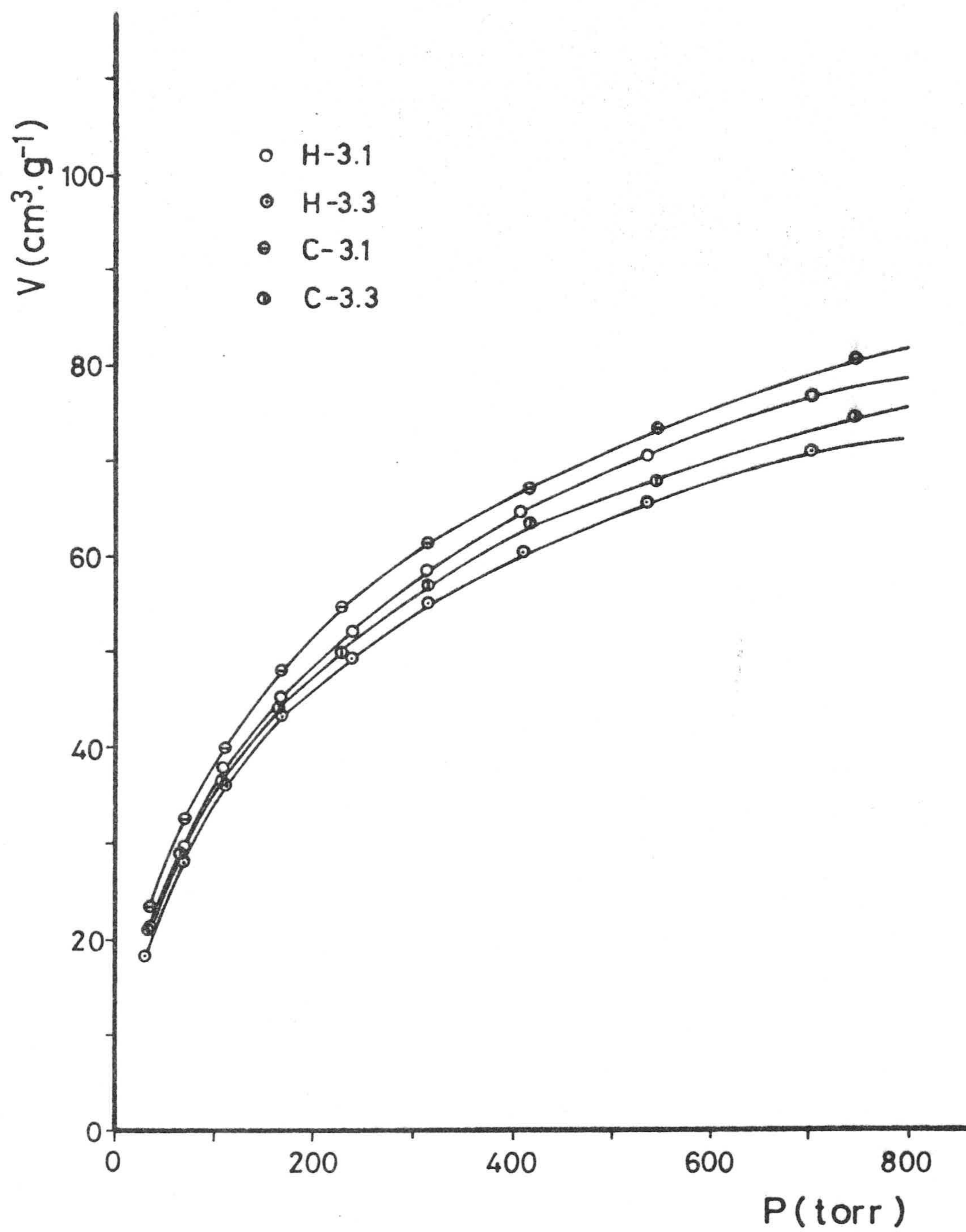


FIGURA 3.22.- Isothermas de adsorción de CO₂ a 273K

Ahora bien, para la determinación de la superficie de un adsorbente por cualquier método basado en la adsorción física de gases se precisa el conocimiento de la capacidad de la monocapa V_m (cantidad de adsorbato necesaria para cubrir la superficie del sólido con una capa monomolecular) y la superficie ocupada por una molécula, A_m .

La relación entre V_m y la superficie específica viene dada por la expresión :

$$S = \frac{V_m \cdot N_A \cdot A_m}{22414} \cdot 10^{-18} (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}) \quad (\text{III})$$

donde N_A es el número de Avogadro.

Sin embargo, el conocimiento del valor de V_m presenta serios problemas cuando se trata de sólidos microporosos, como son los carbones activos, ya que es difícil fijar el punto de la isoterma de adsorción correspondiente a la monocapa y, aún más, el idealizar en estos sólidos microporosos la existencia de dicha monocapa. Por ello el concepto de superficie específica, aplicable a superficies homogéneas, no tiene excesivo significado físico en este tipo de adsorbentes por lo que muchos autores sugieren que la capacidad de adsorción en los microporos sea expresada como un volumen de los mismos o como una superficie equivalente de monocapa, es decir, el área que se obtendría al sacar el adsorbato de los microporos y extenderlo, empaquetado, en una monocapa.

En los casos más simples, la adsorción en sólidos microporosos conduce a una isoterma del tipo I de la clasificación de BDDT (14). La interpretación clásica dada por Langmuir (72) tiene su origen en la suposición de que la capa adsorbida en las paredes del sólido es del espesor de una sola molécula y, por tanto, que la meseta de la isoterma corresponde al llenado de la monocapa V_m .

Ahora bien, en materiales esencialmente microporosos, como son los carbones activos, debido a la proximidad entre las paredes de los poros, la fuerza atractiva sobre las moléculas del adsorbato se ve muy aumentada si se compara con la existente en una superficie libre. Esto hace que, aún a bajas presiones relativas, ocurra el llenado de los microporos con las moléculas de adsorbato empaquetadas tan estrechamente como si se tratase de un líquido; por tanto, este llenado no corresponde al necesario para cubrir con una capa monomolecular de adsorbato la superficie del sólido y por ello, el valor obtenido de V_m puede ser superior al real.

Por el contrario, otro problema frecuente en sólidos microporosos es la existencia de constricciones que, por ser de tamaños del orden del de las moléculas de adsorbato, pueden impedir parcialmente su entrada. Esto hace que el valor de V_m puede ser, en estos casos, muy inferior al real.

Han sido muchas las ecuaciones propuestas para el cálculo de V_m para, a partir de él, obtener la superficie específica por aplicación de la ecuación (III). Para el presente trabajo se ha creído conveniente el uso de tres de ellas, aplicadas ampliamente en sólidos microporosos (1) como son los métodos de Langmuir, B.E.T. y Dubinin-Radushkevich. Cada uno de estos métodos tiene sus limitaciones y se aplica a un intervalo de presiones relativas más o menos estrecho .

A.- Método de Langmuir

Langmuir (72) idealiza la superficie de un sólido al considerarla como una serie ordenada de centros activos, cada uno de los cuales es capaz de adsorber una molécula, y centra la atención en el mecanismo de condensación evaporación que tiene lugar en la primera capa de moléculas adsorbidas.

La deducción matemática de la ecuación conduce a una expresión que describe muy bien las isotermas tipo I, cuya forma lineal corresponde a :

$$\frac{P}{V} = \frac{1}{B \cdot V_m} + \frac{P}{V_m} \quad (IV)$$

donde : \underline{V} = Volumen de gas (CNPT) adsorbido por gramo de adsorbente.

\underline{B} = Constante empírica, en unidades de inversa de la presión.

Así pues, representando P/V en función de P , se obtiene una línea recta, cuya pendiente será $1/V_m$.

B .- Método de B.E.T.

Brunauer, Emmett y Teller propusieron una ecuación (73), fundamentalmente para la adsorción física de gases, para obtener información de la superficie de un sólido. Sin embargo, hay que aceptar las limitaciones que esta ecuación puede presentar en sólidos microporosos, atendiendo principalmente a las suposiciones básicas dadas por los autores para su deducción.

La ecuación matemática de B.E.T. es expresada de la forma siguiente :

$$\frac{P}{V(P_o - P)} = \frac{1}{V_m \cdot c} + \frac{c - 1}{V_m \cdot c} \cdot \frac{P}{P_o} \quad (V)$$

donde \underline{c} es una constante estadística relacionada con los valores de adsorción y el resto de los símbolos tienen el significado habitual.

La representación gráfica de $P/V(P_o - P)$ frente a P/P_o es una línea recta, cuya pendiente es $c - 1/V_m \cdot c$ y cuya ordenada en el origen es $1/V_m \cdot c$. Con estos datos se puede obtener el correspondiente valor de V_m .

Normalmente, el intervalo de presiones relativas en el que es aplicable la ecuación de BET es desde 0'05 a 0'35, aproximadamente, aunque este intervalo puede variar mucho dependiendo de las características del adsorbente (74).

C.- Método de Dubinin-Radushkevich

La ecuación de Dubinin-Radushkevich, basada en la teoría de Polanyi(75) es aplicable a sólidos microporosos. La forma general de dicha ecuación (76) viene dada por

$$\lg V = \lg V_0 - D \lg^2 \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (VI)$$

donde \underline{V} es el volumen de gas adsorbido en CNPT a una presión relativa dada.

\underline{V}_0 es el volúmen de microporos del adsorbente.

\underline{D} es una constante característica del adsorbente, cuyo valor es $2'303 \cdot K \cdot R^2 \cdot T^2 / \beta^2$, en donde \underline{K} es una constante dependiente de la distribución gaussiana de potenciales de adsorción y β es una constante característica del adsorbato.

\underline{R} es la constante de los gases.

\underline{T} es la temperatura de adsorción.

De la representación gráfica de $\lg V$ frente a $\lg^2 P/P_0$ se obtiene una línea recta, cuya pendiente es D . Este valor proporciona una medida semicuantitativa de la microporosidad del adsorbente (77). El punto de corte de la línea recta con el eje de ordenadas proporciona el valor de V_0 , volumen del adsorbato contenido en los microporos, que se puede considerar como el valor de la capacidad de la monocapa para obtener una superficie efectiva, aparente o equivalente.

Una vez conocido el valor de V_m por cualquiera de estos métodos es necesario conocer el área ocupada por la molécula adsor

bida. Esto constituye un problema importante, ajeno a los problemas propios del método utilizado para calcular V_m , por desconocerse, de forma exacta, el empaquetamiento existente en las moléculas que constituyen la monocapa. Emmett y Brunauer (78) propusieron que el valor de A_m fuese calculado a partir de la densidad del adsorbato en su forma líquida, es decir, suponiendo que la ordenación de las moléculas adsorbidas sea la que poseen éstas en estado líquido. Experimentalmente se han encontrado diferentes valores de A_m , dependiendo del tipo de sólido sobre el que se adsorbe(79), así como de la temperatura de adsorción y, por supuesto, dependerá del método elegido para calcular el área de la molécula. En resumen, los distintos valores de A_m obtenidos pueden deberse a heterogeneidades químicas o geométricas de la superficie del adsorbente y por diferentes orientaciones de las moléculas poliatómicas, si su forma geométrica es esencialmente no esférica.

Esta incertidumbre que acompaña al valor de A_m , da lugar a que el valor de la superficie específica deducido por cualquier método, que en sí presenta graves dificultades a la hora de utilizarse en sólidos microporosos, sea solo un parámetro muy aproximado y sujeto a fuertes críticas. Existen en la bibliografía diferentes valores de A_m para los adsorbatos empleados en este trabajo. Los utilizados por nosotros (11)(80)(81) están reflejados en la Tabla 3.35.

TABLA 3.35

VALORES DE A_m (nm^2) PARA LOS GASES UTILIZADOS

Adsorbato	Temperatura (°K)	A_m (nm^2)
N ₂	77	0'162
	90	0'170
CO ₂	273	0'187

3.3.2.1.- Superficie equivalente a partir de los datos de adsorción de N₂ a 77K

A partir de los datos de adsorción de las Tablas 3.10 a 3.20 se han realizado los cálculos oportunos para la determinación de V_m , es decir, el volumen de gas adsorbido (CNPT) cuando se ha cubierto el adsorbente con una capa monomolecular de gas, por gramo de adsorbente. Estos valores de V_m obtenidos de la aplicación de los tres métodos anteriores a los datos de adsorción quedan registrados en las Tablas 3.36 y 3.37 para las series H y C, respectivamente.

Estos tres métodos han sido aplicados a todas las muestras preparadas; como la inclusión de las representaciones gráficas correspondientes a todas ellas (muy similares entre sí) sería muy extensa, se han elegido solamente cuatro muestras, a modo de ejemplo, como indicativas del comportamiento de las restantes. Las representaciones gráficas de la aplicación a estas muestras de las ecuaciones de BET, Langmuir y Dubinin-Radushkevich constituyen las Figuras 3.23, 3.24 y 3.25, en las que puede observarse la aplicabilidad de cada uno de estos métodos a sólidos microporosos, como son estos carbones activos.

En las Tablas 3.36 y 3.37 se han recogido los valores de V_m calculados para todas las muestras, deducidos de la adsorción de N₂ a 77K. Estos valores han permitido deducir los correspondientes a superficie equivalente o aparente de las Tablas 3.38 y 3.39. En estas tablas se ha creído conveniente incluir también, y solo a título comparativo, los valores de volumen y superficie correspondientes a los productos carbonizados, valores deducidos de trabajos anteriores(41)(42) y que corresponden a isothermas en las que los puntos experimentales no han alcanzado el equilibrio de adsorción, dada la enorme lentitud del proceso, como se verá posteriormente.

TABLA 3.36

VALORES DE V_m ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) DE LOS CARBONES ACTIVOS PROCEDENTES DE HUESO DE ACEITUNA

Muestra	N ₂ a 77K			N ₂ a 90K			CO ₂ a 273K
	BET	L	D-R	BET	L	D-R	D-R
H-I	8'1 *	14'9 *	9'6 *	89	97	107	108
H-II	8'8 *	16'3 *	10'3 *	105	118	125	118
H-III	<0'4	<0'4	<0'4				13'7
H-IV	<0'4	<0'4	<0'4				29'5
H-V	<0'4	<0'4	<0'4				39'8
H-1.1	145	154	159				133
H-1.2	174	189	196				151
H-1.3	189	205	212				158
H-1.4	292	325	335				234
H-1.5	208	236	241				184
H-1.6	220	244	253				184
H-1.7	230	263	267				188
H-1.8	238	267	280				212
H-2.1	150	159	163				136
H-2.2	176	189	196				153
H-2.3	211	225	234				153
H-2.4	291	330	334				234
H-2.5	210	240	243				190
H-2.6	225	253	260				199
H-2.7	253	278	290				219
H-2.8	258	297	303				223
H-3.1	147	167	165				137
H-3.2	130	152	147				127
H-3.3	127	144	143				119
H-3.4	218	243	246				197
H-3.5	239	262	272				229
H-3.6	296	328	344				254

* Datos Tesis Doctoral de F. Martínez Vilchez (41)

TABLA 3.37

VALORES DE V_m ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) DE LOS CARBONES ACTIVOS PROCEDENTES DE CAS
CARA DE ALMENDRA

Muestra	N ₂ a 77K			N ₂ a 90K			CO ₂ a 273K
	BET	L	D-R	BET	L	D-R	D-R
C-I	*27'3	*26'3	* 23'9	94	116	109	110
C-II	*32'4	*42'3	* 44'1	90	111	107	114
C-III	<0'4	<0'4	<0'4				15
C-IV	<0'4	<0'4	<0'4				33
C-V	<0'4	<0'4	<0'4				43
C-1.1	160	176	179				143
C-1.2	185	206	212				170
C-1.3	231	263	260				195
C-1.4	350	403	419				275
C-1.5	270	309	316				219
C-1.6	280	319	327				229
C-1.7	306	345	356				254
C-1.8	344	402	411				266
C-2.1	146	160	161				139
C-2.2	197	220	224				171
C-2.3	229	263	269				195
C-2.4	298	340	341				255
C-2.5	244	268	272				211
C-2.6	263	294	306				229
C-2.8	348	412	421				275
C-3.1	137	155	156				132
C-3.2	128	144	147				122
C-3.3	128	144	147				122
C-3.4	213	237	239				180
C-3.5	274	300	304				234
C-3.6	379	454	478				251

* Datos Tesis Doctoral de C. Berenguer Merelo (42)

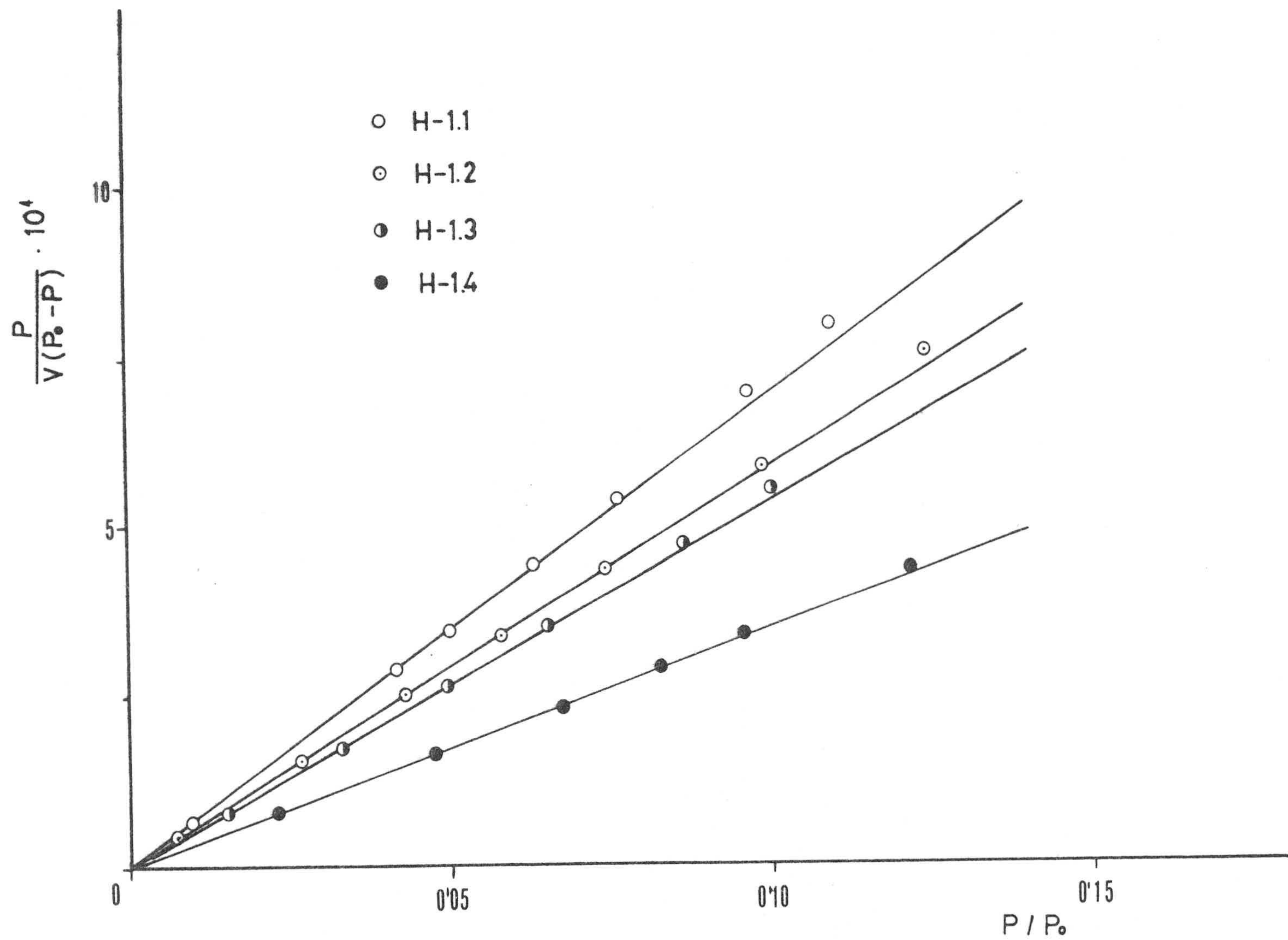


FIGURA 3.23.- Método de BET aplicado a algunas isothermas de adsorción de N_2 a 77K

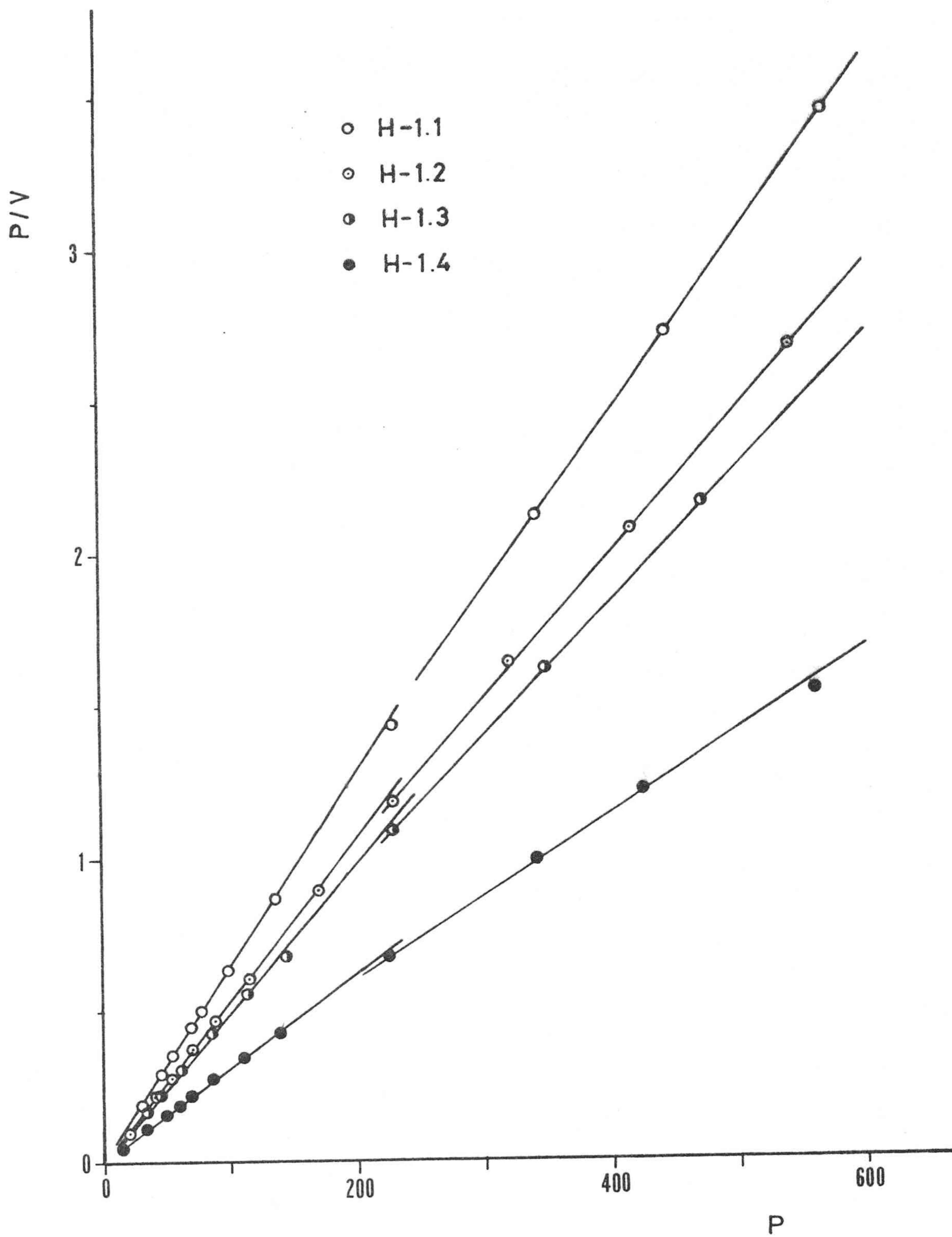


FIGURA 3.24.- Método de Langmuir aplicado a algunas isothermas de adsorción de N_2 a 77K

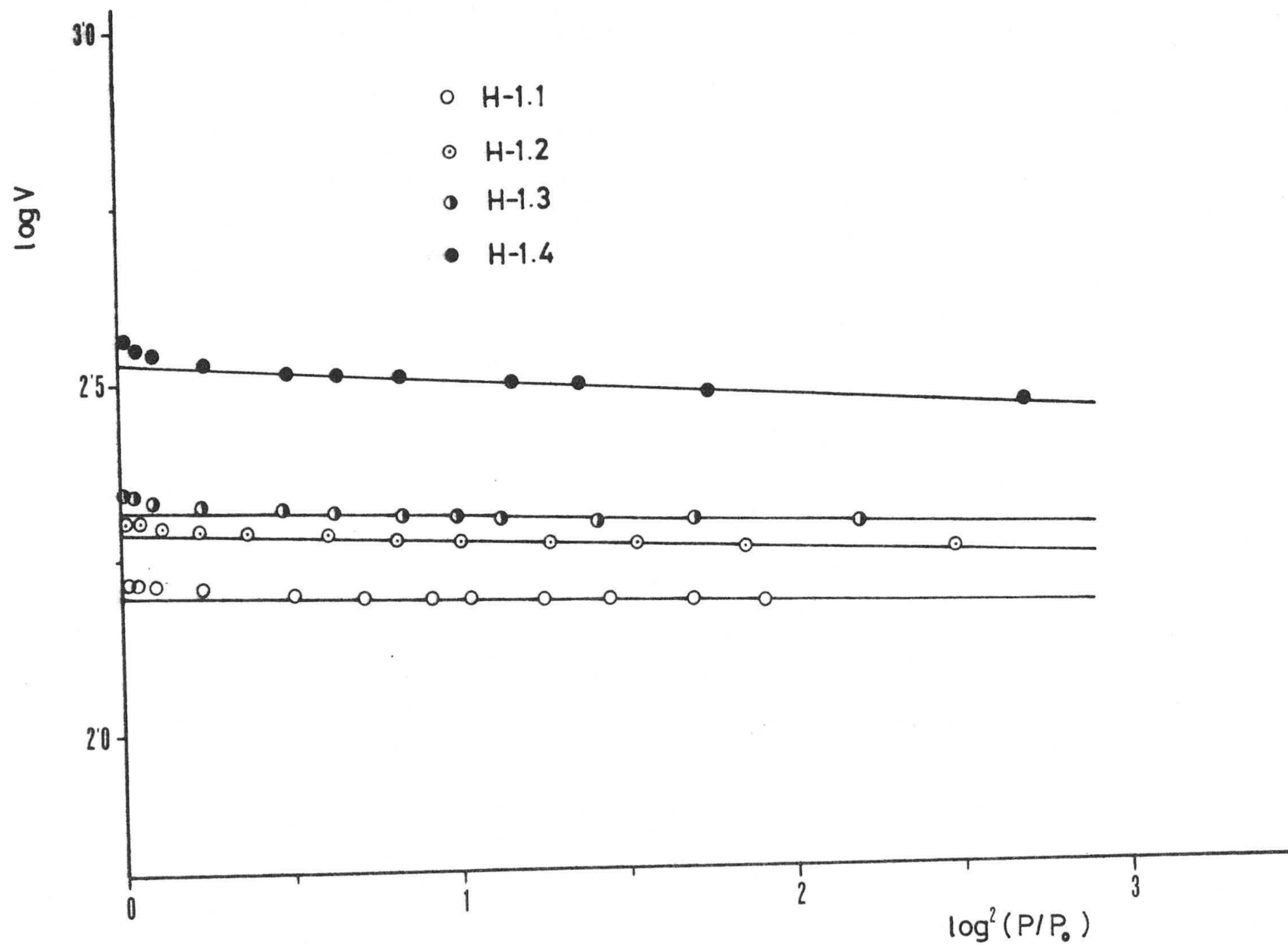


FIGURA 3.25.- Método de Dubinin-Radushkevich aplicado a algunas isotermas de adsorción de N_2 a 77K

TABLA 3.38

SUPERFICIE ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) DE LOS CARBONES ACTIVOS PROCEDENTES DE HUESO DE ACEITUNA

Muestra	N_2 a 77K			N_2 a 90K			CO_2 a 273K
	BET	L	D-R	BET	L	D-R	D-R
*H-I	*35	*65	*42	408	443	448	543
*H-II	*38	*71	*45	478	541	570	593
H-III	<2	<2	<2				69
H-IV	<2	<2	<2				148
H-V	<2	<2	<2				200
H-1.1	632	670	690				670
H-1.2	759	821	855				757
H-1.3	821	892	922				796
H-1.4	1272	1413	1458				1178
H-1.5	907	1028	1050				924
H-1.6	957	1062	1101				924
H-1.7	1001	1145	1160				946
H-1.8	1036	1163	1219				1067
H-2.1	651	691	708				681
H-2.2	767	821	851				769
H-2.3	920	980	1020				796
H-2.4	1268	1435	1455				1178
H-2.5	916	1045	1056				957
H-2.6	978	1102	1132				998
H-2.7	1102	1209	1264				1099
H-2.8	1122	1293	1319				1122
H-3.1	640	725	719				686
H-3.2	565	660	647				638
H-3.3	551	626	621				597
H-3.4	950	1057	1069				991
H-3.5	1041	1141	1185				1151
H-3.6	1288	1426	1499				1277

* Datos Tesis Doctoral de F. Martínez Vilchez (41)

TABLA 3.39

SUPERFICIE ($m^2 \cdot g^{-1}$) DE LOS CARBONES ACTIVOS PROCEDENTES DE CASCARA DE ALMENDRA

Muestra	N ₂ a 77K			N ₂ a 90K			CO ₂ a 273K
	BET	L	D-R	BET	L	D-R	D-R
*C-I	* 119	* 115	*104	431	531	496	554
*C-II	* 141	* 184	*192	412	510	489	574
C-III	<2	<2	<2				76
C-IV	<2	<2	<2				166
C-V	<2	<2	<2				219
C-1.1	695	764	781				716
C-1.2	806	898	922				853
C-1.3	1004	1146	1169				980
C-1.4	1522	1755	1823				1384
C-1.5	1174	1346	1377				1099
C-1.6	1220	1389	1425				1151
C-1.7	1333	1501	1548				1277
C-1.8	1498	1750	1790				1334
C-2.1	634	696	703				697
C-2.2	859	957	977				859
C-2.3	997	1143	1172				980
C-2.4	1296	1481	1485				1283
C-2.5	1062	1166	1185				1062
C-2.6	1146	1280	1330				1151
C-2.8	1514	1795	1831				1384
C-3.1	596	673	677				667
C-3.2	558	628	639				614
C-3.3	558	628	639				614
C-3.4	926	1032	1042				904
C-3.5	1193	1306	1322				1178
C-3.6	1649	1978	2079				1262

* Datos Tesis Doctoral de C. Berenguer Merelo (42)

Hay que hacer constar especialmente que los datos correspondientes a la adsorción de N_2 a 77K, expresados en estas tablas, para los carbonizados procedentes de hueso de aceituna, corresponden a muestras tratadas a esas mismas temperaturas (800°C y 850°C), pero en las que la duración del proceso era de una hora y no de dos, como son las aquí estudiadas. Sin embargo, se ha considerado oportuno incluirlos, dado que son adecuados para el estudio de los fenómenos de adsorción característicos de estos productos.

3.3.2.2.- Superficie equivalente a partir de los datos de adsorción de N_2 a 90K

Como se comentó anteriormente, en el caso de las muestras carbonizadas se ha realizado la adsorción de N_2 a 90K. Siguiendo los mismos pasos descritos en el apartado anterior se han obtenido los valores de V_m de las Tablas 3.36 y 3.37. Los valores de superficie deducidos a partir de estos valores de V_m se incluyen en las Tablas 3.38 y 3.39.

3.3.2.3.- Superficie equivalente a partir de los datos de adsorción de CO_2 a 273K

Por aplicación del método de Dubinin-Radushkevich a los datos de las Tablas 3.21 a 3.34 se han obtenido los valores correspondientes a volúmenes de microporos, que se encuentran en las Tablas 3.36 y 3.37, a partir de los cuales se han obtenido los valores de superficie de las Tablas 3.38 y 3.39. La representación gráfica correspondiente a las muestras que se dan a título de ejemplo, constituye la Figura 3.26.

3.4.- ADSORCION DE SOLUTOS EN DISOLUCION

El uso de la adsorción de solutos en disolución para la determinación de la superficie de un sólido es, sin duda alguna, un

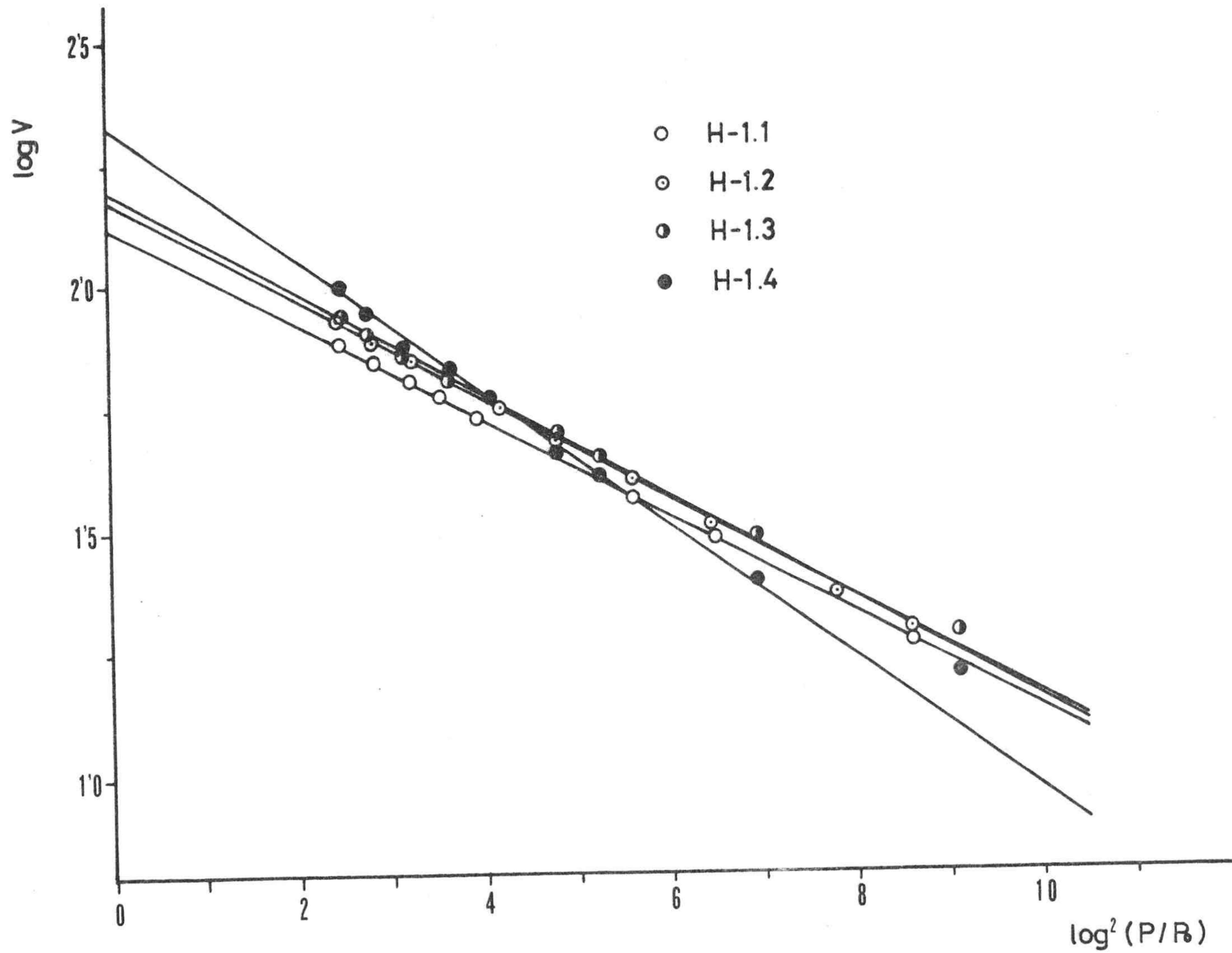


FIGURA 3.26.- Método de Dubinin-Radushkevich aplicado a algunas isothermas de adsorción de CO_2 a 273K

método cómodo, simple y rápido, además de no necesitar la construcción de un aparato especial, como es el caso de la adsorción de gases y vapores. Por otro lado, esta técnica ofrece la posibilidad de obtener una distribución de tamaños de poros por adsorción de moléculas de distintas dimensiones, así como de información sobre la forma de los poros, mediante el uso de solutos de diferentes formas moleculares. Ahora bien, la interpretación de los datos experimentales en este tipo de adsorción ha sido generalmente considerada muy simplista (82), presentando problemas muy serios el cálculo de superficies.

Igual que ocurría en la adsorción de gases, para calcular la superficie del adsorbente en cuestión es necesario determinar, a partir de la isoterma de adsorción, el valor de la monocapa. La obtención de este valor va a resultar problemática por el propio método experimental empleado .

En una isoterma de adsorción en disolución, la cantidad representada en ordenadas es, usualmente, la cantidad del soluto adsorbida y se obtiene por medida del cambio producido en la concentración de una disolución al agregarle un adsorbente determinado y permitirle cierto tiempo de contacto. Debido a la existencia de dos componentes, soluto y disolvente, este cambio puede ser debido a la adsorción del soluto, del disolvente, o de ambos. Por tanto, la isoterma no debe suponer "a priori" que sea una medida de la adsorción de soluto exclusivamente. En los casos en que el soluto posee baja solubilidad, como ocurre en las disoluciones acuosas de paranitrofenol y de algunos colorantes, las isotermas de adsorción suelen ser del tipo L de la clasificación de Giles(17). De acuerdo con este autor, la curvatura inicial de la isoterma indica que cuantos más centros asequibles del adsorbente están ocupados por el adsorbato, existirá mayor dificultad para encontrar sitios vacíos por parte de nuevas moléculas de adsorbato. Esto indica la inexistencia de una fuerte competición del disolvente, y se puede suponer en estos casos que se adsorbe exclusivamente el adsorbato.

Las isothermas de tipo *L* pueden adaptarse a la ecuación de Langmuir, en la que término de presión es reemplazado por el de concentración (82) es decir :

$$\frac{C}{X} = \frac{1}{B \cdot X_m} + \frac{C}{X_m} \quad (\text{VII})$$

donde \underline{X} = cantidad de adsorbato (moles.g⁻¹) retenida por gramo de adsorbente.

\underline{C} = concentración de la disolución.

Por tanto, la representación gráfica de C/X frente a C será un línea recta. Muchos autores suponen que la inversa de la pendiente de esta recta da el valor de la monocapa X_m o sea, la cantidad de adsorbato necesaria para cubrir la superficie del sólido con una capa monomolecular. Esta suposición no está justificada teóricamente, ya que no parece comparable la adsorción en sistemas de un solo componente (gas) y de dos componentes (disolución). En sólidos no porosos se puede comparar el valor de la superficie obtenido mediante el valor límite al que tiende la adsorción con el obtenido por utilización de otra técnica, como microscopía electrónica, y puede comprobarse si el valor corresponde al de la monocapa molecular. Sin embargo, en sólidos microporosos no hay ningún criterio para determinar si el valor deducido de la ecuación de Langmuir corresponde al valor de la monocapa, ya que la comparación de estos resultados con los obtenidos por adsorción de gases no es suficientemente rigurosa; esto es así, en primer lugar, por la incertidumbre que acompaña a la interpretación de la isoterma de adsorción de gases y, en segundo lugar, porque la molécula de gas puede entrar en poros que no son accesibles a la mayor parte de los solutos. Por tanto, en sólidos microporosos, el valor de superficie obtenido va a estar muy influenciado por el soluto utilizado para su determinación. De los solutos más ampliamente utilizados para la determinación de superficies sobresale el paranitrofenol (particularmente en sólidos no poro

tos) como adsorbato ideal, por las razones comentadas en el capítulo anterior, para una gran variedad de materiales (49)(50)(83). También han sido usados ampliamente los colorantes para el estudio de superficies, dada la facilidad de su análisis espectrofotométrico, aunque estos compuestos pueden presentar también serios inconvenientes. El más importante de todos es, sin duda alguna, la facilidad que tienen estos colorantes iónicos para agregarse cuando están en disolución, y formar micelas que son adsorbidas con preferencia a los iones simples (84). Este fenómeno ha sido estudiado por Giles y colaboradores, quienes observaron que el número de moles adsorbidos en sólidos no porosos, para una serie de colorantes, aumentaba marcadamente con el peso molecular y, por tanto, con el tamaño del ión. Si los iones se adsorbieran en una monocapa dispersa, la cantidad adsorbida, expresada en moles, disminuiría con el peso molecular. Esta anomalía se debe a la existencia de uniones entre varios iones coloreados para formar una micela, con un número medio de agregación, N , que aumenta con el peso molecular y es, aparentemente, independiente de la naturaleza de la superficie y de la carga del ión en un amplio número de sólidos. Este valor N no ha de ser necesariamente un número entero, ya que representa un valor medio de iones asociados (56)(60). Los diversos valores de N se obtuvieron por comparación de la adsorción de gases y los distintos colorantes sobre sólidos no porosos, aunque posteriormente han sido corroborados por diversas técnicas (55)(56)(85)(86)(87).

Algunos ensayos estadísticos realizados sugieren que las micelas coloreadas están compuestas de iones empaquetados ordenadamente y adsorbidos en posición plana sobre la superficie del adsorbente. También pueden estar presentes algunas moléculas de agua estrechamente asociadas con las micelas en disolución, pero, aparentemente, no limitan la adsorción porque al ser atraídas solamente por fuerzas electrostáticas, son móviles y pueden acomodarse en espacios interlaminares asequibles. Dado que el empaquetamiento ordenado que

poseen los iones del colorante en las micelas formadas, es posible atribuirle un espesor dado si se conoce la distancia entre dos iones de este agregado. Trabajos de adsorción de colorantes sobre haluros de plata (88), dan un valor de 0'463 nm para la distancia existente entre iones, por lo que, el espesor mínimo de una micela será de $0'463 \times N$.

Si se suponen los poros cilíndricos, para que una agrupación de iones determinada pueda acceder al interior del carbón y posteriormente retenerse libremente sobre la superficie del sólido, cubriéndolo con una capa de moléculas, la anchura de los poros del adsorbente ha de ser como mínimo igual que el espesor de la micela, variando ligeramente este valor de acuerdo con la geometría del poro (56). Por tanto, en sólidos microporosos como son los carbones activos, la superficie deducida por la adsorción de estos colorantes no es la superficie total del carbón sino la superficie de poros accesible al adsorbato que se utilice, que variará lógicamente con el tamaño molecular del mismo.

Para calcular este valor de superficie aparente a partir de los datos de adsorción en disolución se aplica la ecuación :

$$S = \frac{X_m \cdot N_A \cdot A_m}{N} \quad \text{(VIII)}$$

donde $\frac{X_m}{g}$ es la cantidad retenida, expresada en moles de adsorbato por gramo de adsorbente, cuando se ha cubierto éste con una capa molecular de soluto.

N_A es el número de Avogadro.

N es el número de agregación.

A_m es el área que ocupa una molécula cuando está adsorbida.

La determinación del valor de X_m se realizaría, como se comentó anteriormente, a partir de las isotermas de adsorción y por aplicación de las ecuaciones adecuadas a cada sistema de adsorción.

Ahora bien, dado que las isotermas de adsorción de solutos orgánicos sobre carbones activos suelen presentar isotermas tipo L , con una meseta muy bien definida, para efectuar comparaciones entre adsorbentes de características similares no es totalmente necesario el obtener la isoterma de adsorción (82), ya que puede hacerse la medida de la adsorción solamente a una concentración. Para que los resultados obtenidos puedan utilizarse para la determinación de superficies aparentes ha de cumplirse que la isoterma de adsorción tenga una meseta bien definida y suficientemente extensa, en la que la cantidad adsorbida permanezca constante con la concentración. Se elige una concentración inicial alta, de tal manera que al efectuarse la adsorción, la concentración de la disolución resultante también se encuentre en la meseta y nunca en el codo de la isoterma de adsorción. De esta manera, los resultados obtenidos se corresponderían con los puntos de la isoterma que definen la meseta de la misma y, por tanto, serían indicativos de que ha sido cubierta la superficie del adsorbente.

Como es lógico, para poder llevar a cabo la adsorción de esta manera simplificada, es absolutamente necesario el determinar previamente la isoterma de adsorción completa en muestras de muy diferente grado de quemado, para poder conocer la concentración a partir de la cual se inicia la meseta de la isoterma.

Por otro lado, para el cálculo de superficies por aplicación de la ecuación (VIII), es necesaria la determinación del área que ocupa la molécula de soluto, cuando está retenida. El conocimiento del valor de A_m constituye generalmente un problema importante por desconocerse, de forma exacta, cómo van a orientarse las moléculas al ser adsorbidas. Si la molécula de soluto fuese esférica, la cuestión de la orientación en la superficie no sería problemática. Sin embargo, rara vez el adsorbato presenta esta forma tan ideal y, por tanto, va a ser necesario considerar alguna orientación en particular ya que el valor de A_m estará muy influenciado por dicha orientación.

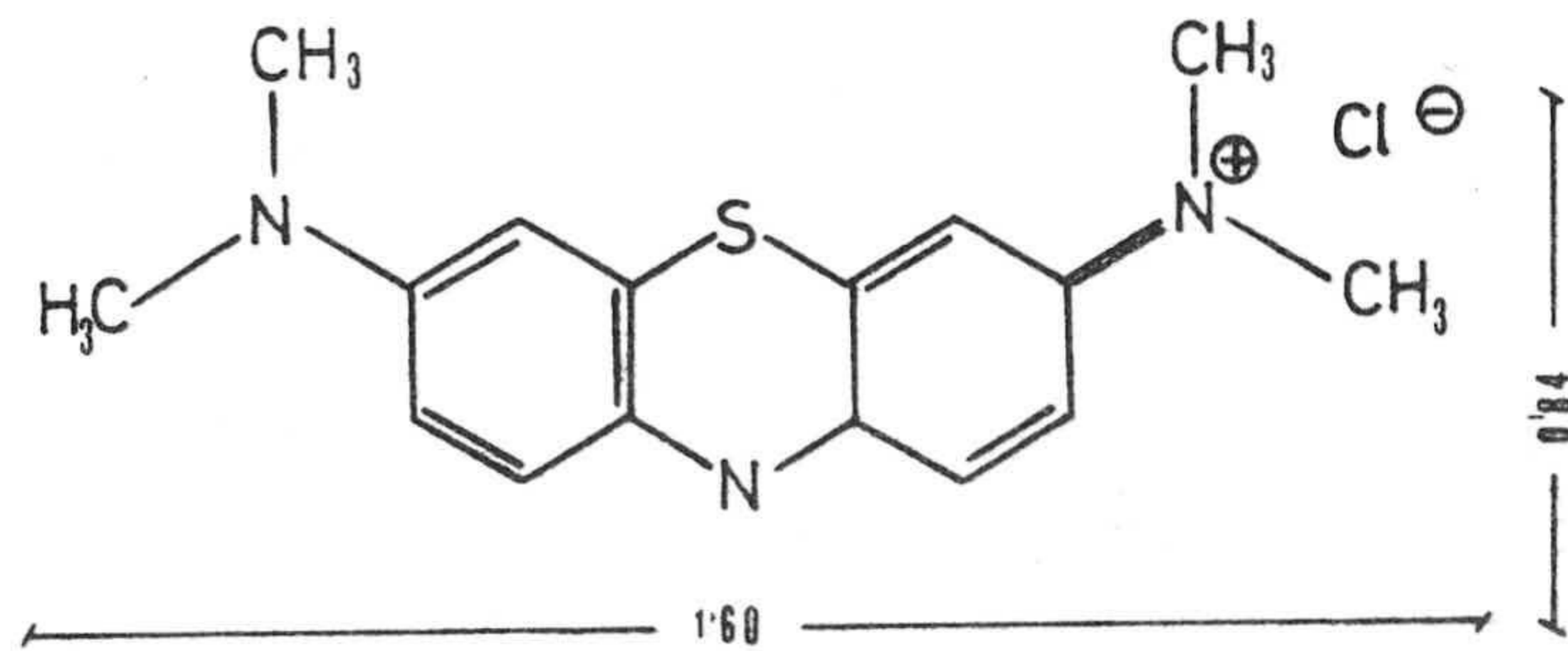
ción. Este problema se ve aún más acentuado en el caso de la adsorción de colorantes, ya que las dimensiones de una molécula suelen ser muy distintas entre sí. En la Figura 3.27 pueden observarse las estructuras de los distintos colorantes utilizados, así como dos de sus dimensiones, utilizando para su cálculo los radios covalentes de Pauling (89). Así, en el caso del azul de metileno, en el que las dimensiones son de 1'60, 0'84 y 0'47 nm, el valor de A_m podría ser de 1'34, 0'75 ó 0'39 nm², dependiendo de la orientación que se tomase para la molécula adsorbida. Dicha orientación está muy influenciada por la naturaleza del adsorbente utilizado. Para este mismo colorante Paneth (15) encontró un valor de A_m de 0'54 nm², al ser adsorbido sobre polvo de diamante; Graham (90) encontró un valor de 1'97 nm² cuando utilizaba Graphon; Kipling(91) 1'08 y 1'02 nm² para grafito y Spheron 6; Boehm y Hoffman 0'78 y 1'38 nm² dependiendo si el carbón era grafitizable o no (92), etc. No hay ningún método absoluto para determinar el valor correcto de A_m en sólidos microporosos, aunque normalmente se suele suponer que la orientación es la misma que la establecida para otra interfase no microporosa de la misma naturaleza química.

En la Tabla 3.40 se encuentran los valores de A_m utili-

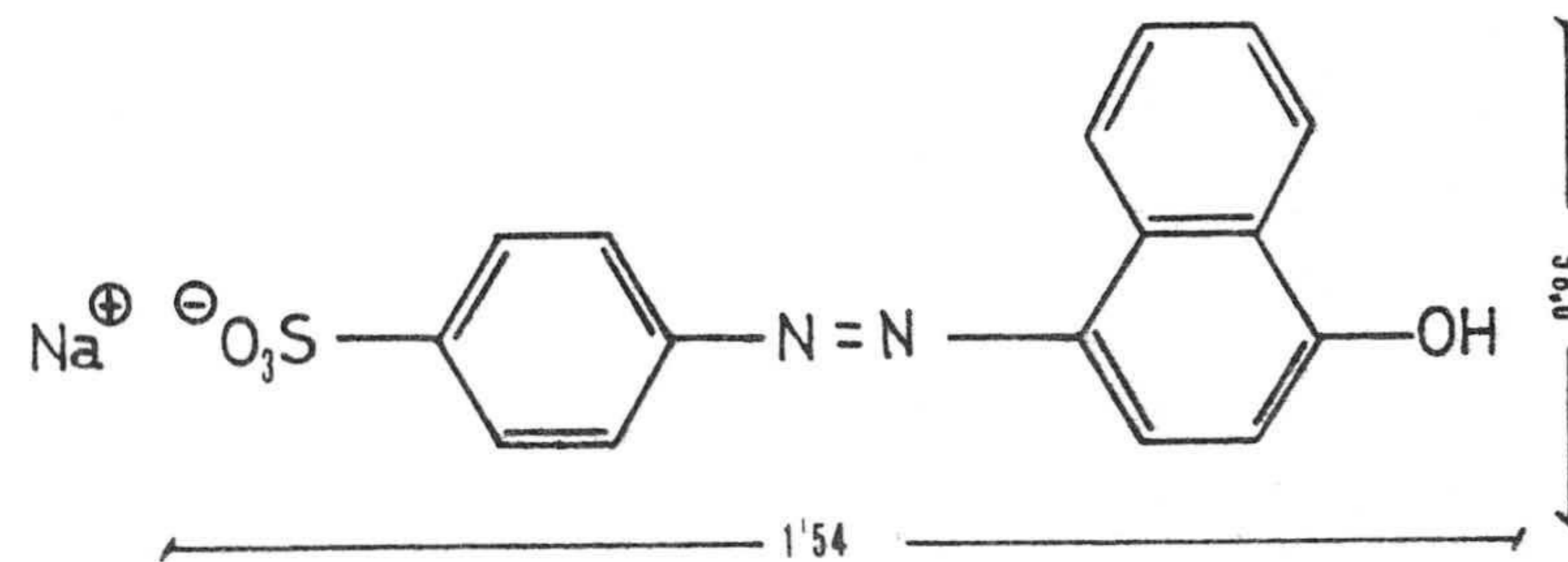
TABLA 3.40

ALGUNAS CONSTANTES DE LOS DISTINTOS ADSORBATOS UTILIZADOS

Adsorbato	Temperatura (°K)	A_m (nm ²)	N	l (nm)
Paranitrofenol	298	0'53	1'0	0'46
Azul de metileno	298	1'20	2'0	0'90
Naranja II	298	1'20	3'0	1'39
Violeta Cristal	298	2'25	3'6	1'76
Azul de Victoria	298	2'70	9'0	4'17

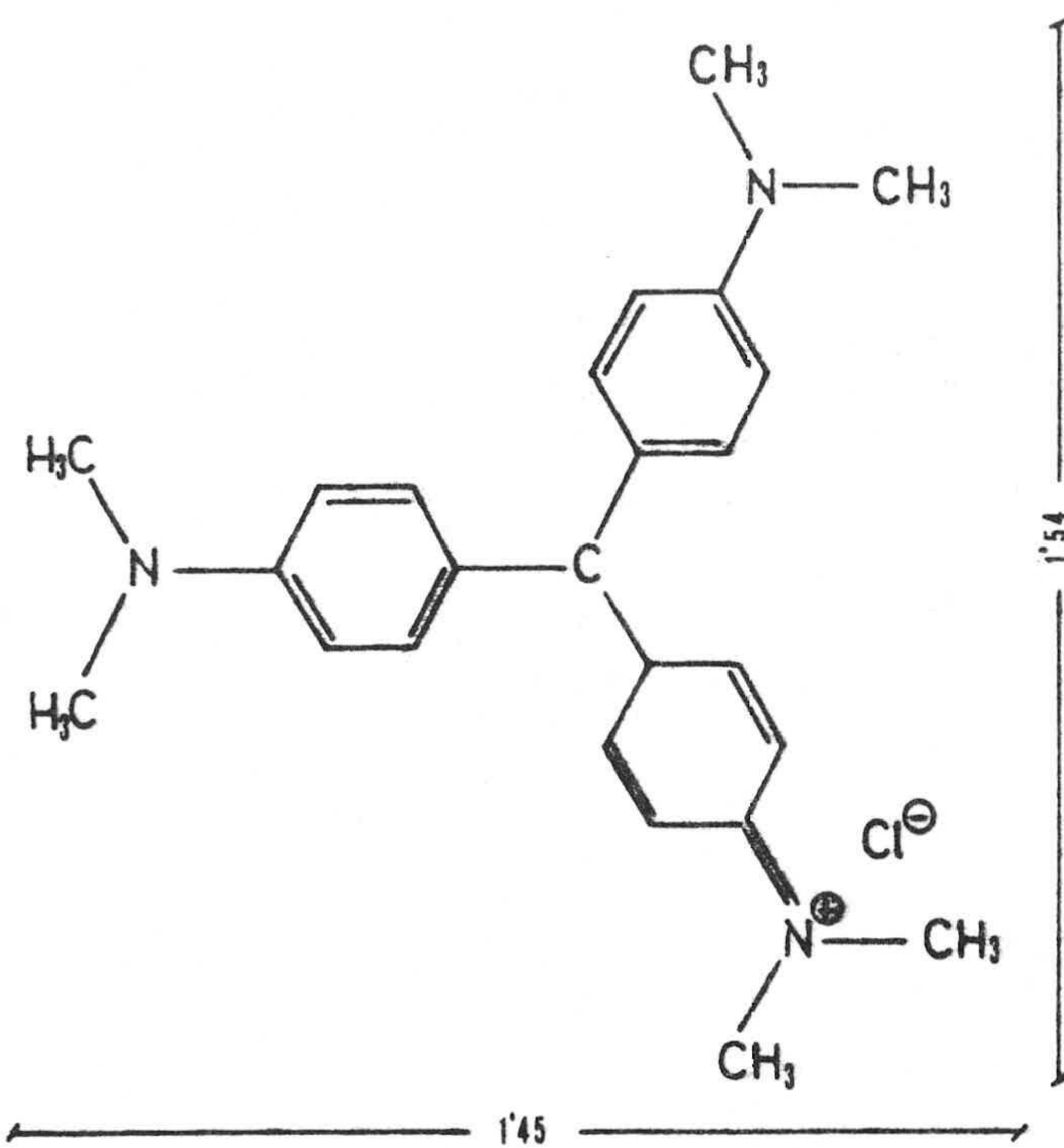


Azul de Metileno

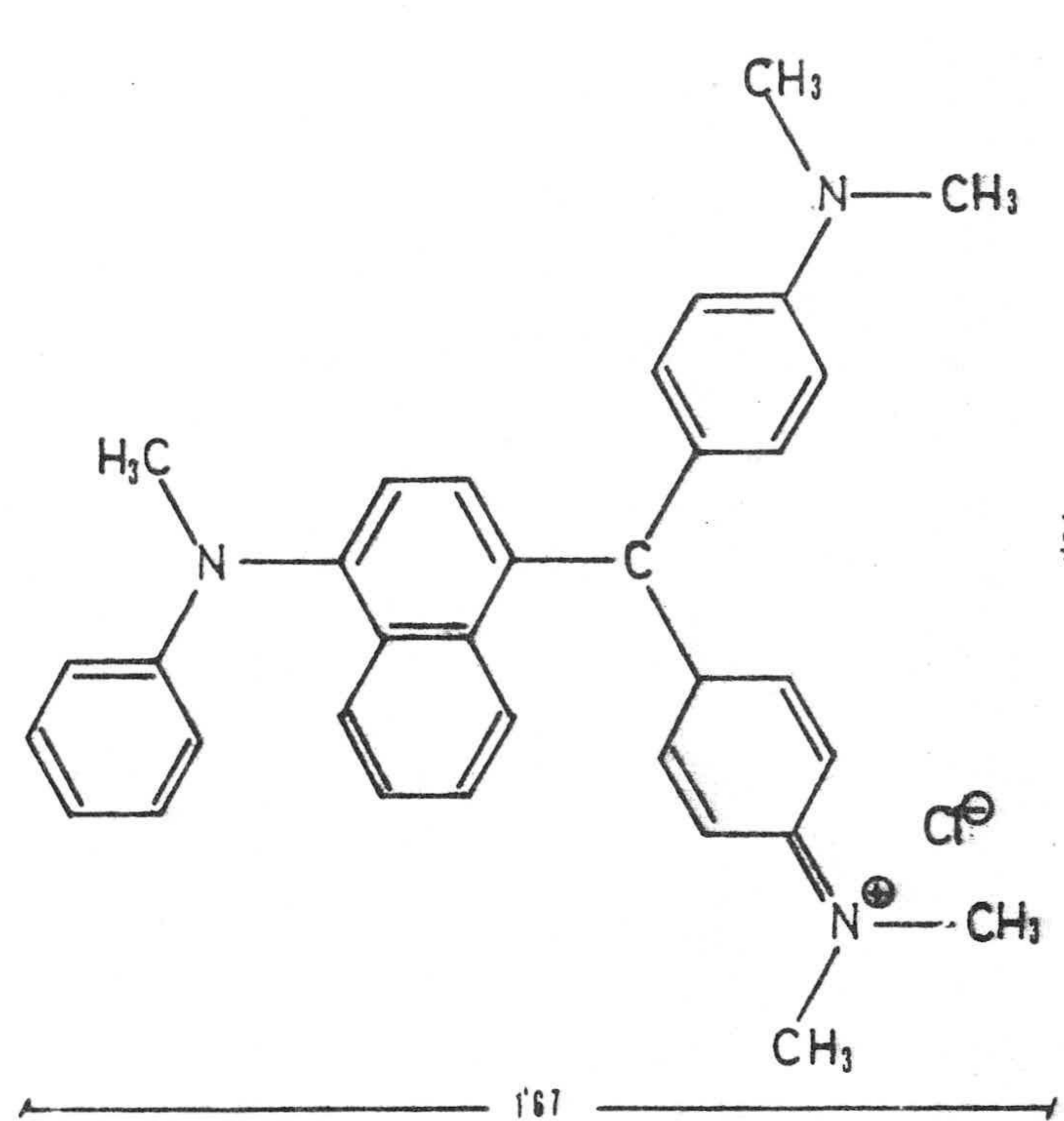


Naranja II

159



Violeta Cristal



Azul de Victoria

zados en el presente trabajo, incluyendo el paranitrofenol (60), así como los valores del número de agregación, N y el espesor l de la micela adsorbida.

3.4.1.- ISOTERMAS DE ADSORCION EN DISOLUCION

La adsorción de solutos en disolución acuosa por los carbones preparados, tanto a partir de hueso de aceituna como de cáscara de almendra, se ha efectuado experimentalmente como se indicó en el capítulo anterior.

Una vez determinado el procedimiento para la medida de la concentración de las disoluciones, se ha realizado un estudio cinético de la adsorción de los compuestos utilizados por dos carbones activos, uno de ellos procedente de hueso de aceituna (H-1.3) y otro procedente de cáscara de almendra (C-1.3), con objeto de conocer el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de adsorción, es decir, el tiempo a partir del cual la cantidad adsorbida permanece constante. En las Tablas 3.41 a 3.45 se encuentran los datos de la cinética de adsorción de los adsorbatos utilizados. De dichas tablas se deduce un tiempo de equilibrio de adsorción de 5 días para el paranitrofenol, y que la adsorción de los distintos colorantes por los carbones activos requiere para llegar prácticamente a estabilizarse en un valor límite, un tiempo aproximado de 10 días.

3.4.1.1.- Adsorción de paranitrofenol a 298K

Conocida la cinética del proceso, se ha procedido a obtener las isotermas de adsorción de paranitrofenol en disolución acuosa a 298K, en el intervalo de concentraciones entre $5 \cdot 10^{-4} M$ y $2 \cdot 10^{-2} M$ para algunas muestras de carbones activos de ambas series, que se diferencian notablemente en su grado de quemado. Los datos de adsor

TABLA 3.41

CINETICA DE ADSORCION DE PARANITROFENOL

Tiempo (h)	Cantidad adsorbida (mg.g ⁻¹)	
	H-1.3	C-1.3
1'5	85	96
2'5	94	118
17'0	237	272
25'0	245	332
43'0	284	348
92'0	298	374
116'0	303	408
140'0	306	409
203'0	307	409
306'0	310	407

TABLA 3.42

CINETICA DE ADSORCION DE AZUL DE METILENO

Tiempo (h)	Cantidad adsorbida(mg.g ⁻¹)	
	H-1.3	C-1.3
24	48	43
48	59	56
72	68	64
120	73	78
144	76	81
168	78	84
216	79	85
264	81	86
312	82	87
360	82	87

TABLA 3.43

CINETICA DE ADSORCION DE NARANJA II

Tiempo (h)	Cantidad adsorbida(mg.g ⁻¹)	
	H-1.3	C-1.3
24	3'7	6'8
48	4'9	9'1
72	5'6	11'4
96	7'0	13'1
120	7'3	14'0
168	7'9	15'9
192	8'2	16'3
216	8'3	16'9
240	8'4	17'1
264	8'5	17'2
306	8'6	17'3
360	8'6	17'3

TABLA 3.44

CINETICA DE ADSORCION DE VIOLETA CRISTAL

Tiempo (h)	Cantidad adsorbida (mg.g ⁻¹)	
	H-1.3	C-1.3
24	0'71	0'54
48	1'09	0'76
72	1'50	1'00
96	1'74	1'37
120	1'85	1'47
168	1'94	1'64
192	1'95	1'74
216	1'96	1'79
240	1'97	1'83
264	1'98	1'84
306	1'99	1'85
360	1'99	1'85

TABLA 3.45

CINETICA DE ADSORCION DE AZUL DE VICTORIA

Tiempo (h)	Cantidad adsorbida(mg.g ⁻¹)	
	H-1.3	C-1.3
24	1'75	0'98
48	4'49	2'93
72	5'45	4'14
96	5'94	4'92
120	6'09	5'32
168	6'21	5'63
192	6'23	5'80
216	6'24	5'85
240	6'25	5'91
264	6'25	5'93
306	6'25	5'93

ción de estas muestras se encuentran en las Tablas 3.46 y 3.47 y las correspondientes representaciones gráficas, en las Figuras 3.28 y 3.29.

Una vez determinada la concentración a partir de la cual la cantidad adsorbida permanece constante, por corresponder a la meseta de la isoterma, se ha procedido a la determinación de la cantidad retenida de paranitrofenol por todos los carbones activos preparados. Para ello se ha utilizado una concentración inicial tal que, una vez alcanzado el equilibrio, la concentración final se encuentre en la zona de existencia de dicha meseta. Estos datos se han recogido en la Tabla 3.48 y van a permitir comparar la capacidad de retención de los diferentes carbones activos. En dicha tabla se ha incluido también el valor del pH, determinado una vez alcanzado el equilibrio de adsorción.

3.4.1.2.- Adsorción de colorantes a 298K

3.4.1.2.1.- Azul de metileno

La adsorción de azul de metileno en disolución acuosa por varios carbones activos ha sido estudiada en el intervalo de concentraciones de $0.02 \cdot 10^{-3}$ a $4 \cdot 10^{-3}$ M (Tablas 3.49 y 3.50). Las correspondientes isotermas de adsorción están representadas en las Figuras 3.30 y 3.31, en las que pueden observarse que, a partir de una concentración de equilibrio de 10^{-3} M, la cantidad retenida es constante e independiente de la concentración. A continuación, se ha procedido a realizar la determinación de la cantidad adsorbida de azul de metileno en disolución acuosa, por todos los carbones preparados, a una concentración apropiada para que las concentraciones resultantes de la adsorción, sean ligeramente superiores a 10^{-3} M, obteniéndose los valores expresados en la Tabla 3.51.

TABLA 3.46

DATOS DE ADSORCION DE PARANITROFENOL A 298K

Adsorbente: H-1.1

$C \times 10^2$ (M)	Cantidad adsorbida (mg.g ⁻¹)
0'094	88
0'162	95
0'249	116
0'420	127
0'600	124
1'009	110
1'916	130

Adsorbente: H-1.3

$C \times 10^2$ (M)	Cantidad adsorbida (mg.g ⁻¹)
0'057	242
0'138	271
0'293	303
0'453	328
0'800	327
1'155	351
1'799	357

Adsorbente : H-1.4

$C \times 10^2$ (M)	Cantidad adsorbida (mg.g ⁻¹)
0'154	497
0'309	529
0'644	544
0'990	605
1'554	604
2'024	577

Adsorbente :H-2.3

$C \times 10^2$ (M)	Cantidad adsorbida (mg.g ⁻¹)
0'040	265
0'098	326
0'263	345
0'422	371
0'756	389
1'130	386
1'772	390

TABLA 3.47

DATOS DE ADSORCION DE PARANITROFENOL A 298K

Adsorbente: C-1.1

$C \times 10^2$ (M)	Cantidad adsorbida (mg.g^{-1})
0'073	117
0'138	130
0'231	142
0'398	157
0'570	166
0'967	169
1'838	165

Adsorbente: C-1.3

$C \times 10^2$ (M)	Cantidad adsorbida (mg.g^{-1})
0'027	284
0'089	338
0'243	374
0'406	393
0'731	423
1'099	429
1'877	437

Adsorbente : C-1.4

$C \times 10^2$ (M)	Cantidad adsorbida (mg.g^{-1})
0'113	554
0'259	598
0'571	645
0'929	690
1'478	709
1'953	675

Adsorbente : C-2.3

$C \times 10^2$ (M)	Cantidad adsorbida (mg.g^{-1})
0'038	268
0'087	341
0'243	374
0'404	396
0'737	414
1'104	422
1'877	437

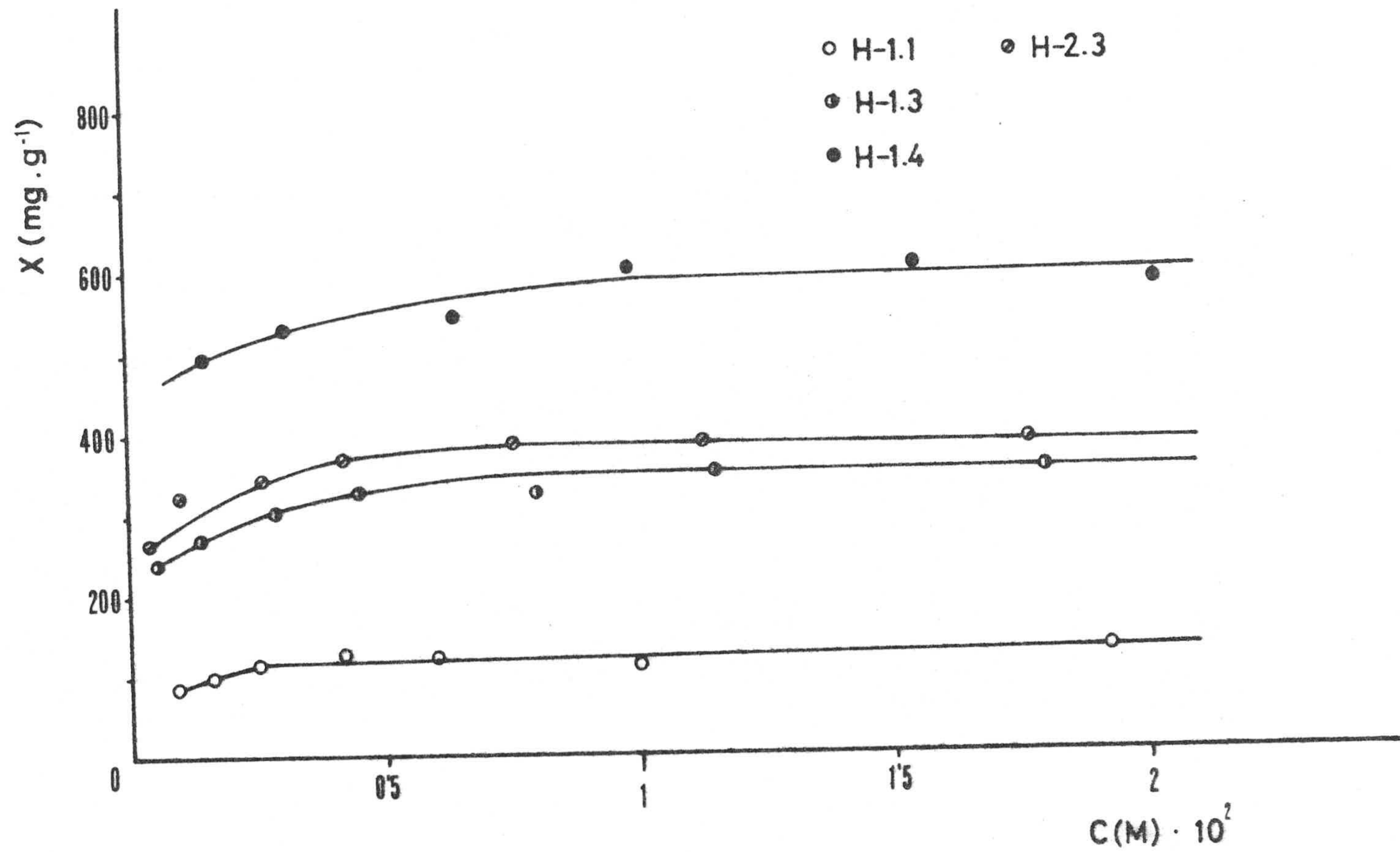


FIGURA 3.28.- Isothermas de adsorción de paranitrofenol a 298K

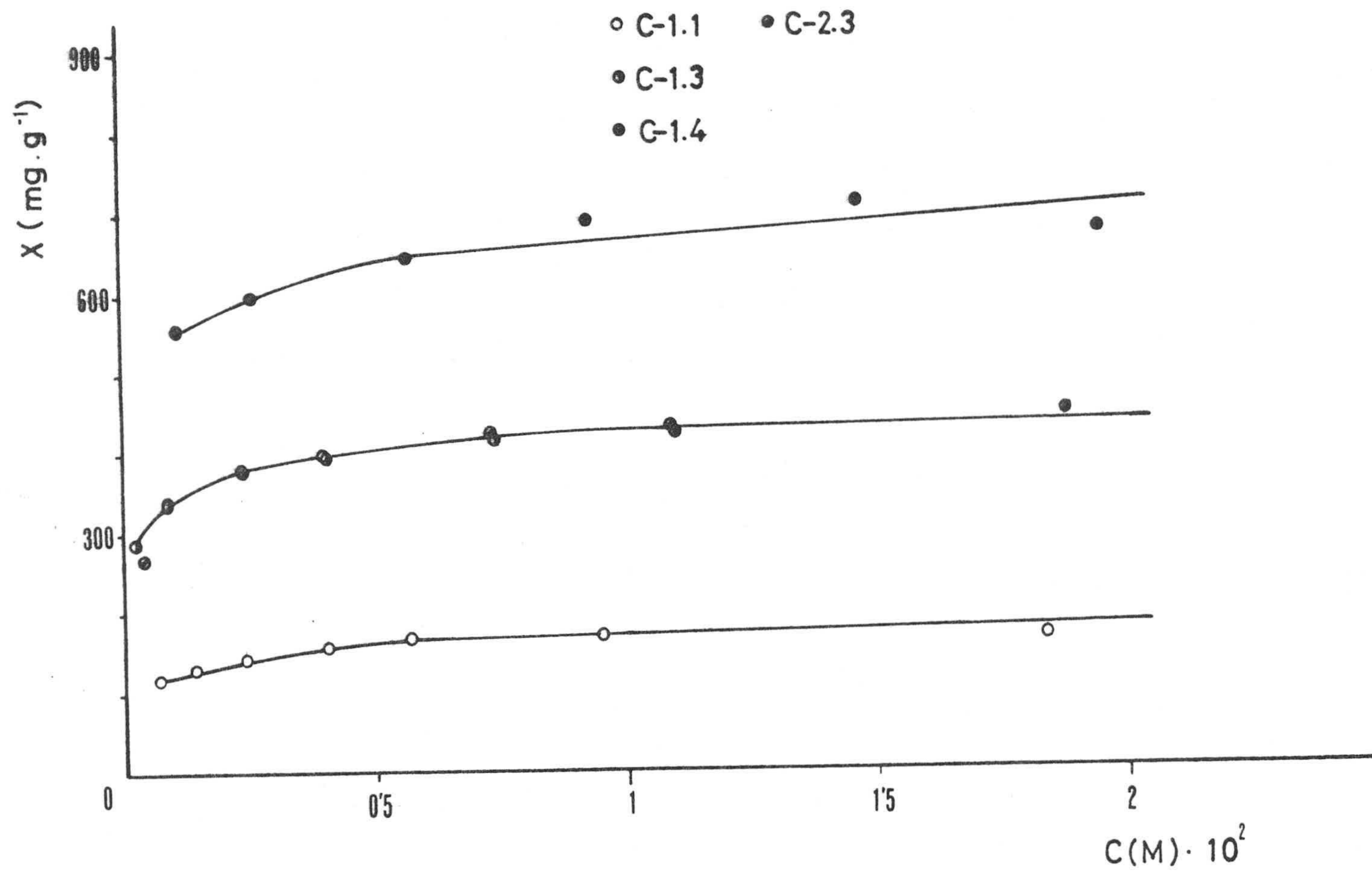


FIGURA 3.29.- Isotermas de adsorción de paranitrofenol a 298K

TABLA 3.48

RETENCION DE PARANITROFENOL POR LOS CARBONES ACTIVOS

Muestra	Cantidad adsorbida (mg.g ⁻¹)	pH	Muestra	Cantidad adsorbida (mg.g ⁻¹)	pH
H-1	13	4'7	C-1	0	4'4
H-11	18	4'8	C-11	0	4'4
H-1.1	147	5'1	C-1.1	192	4'7
H-1.2	267	5'3	C-1.2	275	4'8
H-1.3	364	5'2	C-1.3	416	4'9
H-1.4	587	5'3	C-1.4	668	5'1
H-1.5	445	5'5	C-1.5	506	4'9
H-1.6	442	5'5	C-1.6	542	5'0
H-1.7	452	5'6	C-1.7	579	5'0
H-1.8	458	5'4	C-1.8	666	5'0
H-2.1	198	5'1	C-2.1	220	4'8
H-2.2	271	5'4	C-2.2	324	4'8
H-2.3	403	5'3	C-2.3	434	4'9
H-2.4	584	5'5	C-2.4	556	5'0
H-2.5	412	5'3	C-2.5	445	4'9
H-2.6	431	5'4	C-2.6	516	4'9
H-2.7	491	5'4	C-2.8	668	5'1
H-2.8	504	5'1			
H-3.2	106	4'8	C-3.2	72	4'5
H-3.4	422	5'0	C-3.4	380	4'6
H-3.5	467	5'3	C-3.5	509	4'8
H-3.6	581	5'3	C-3.6	645	4'9

TABLA 3.49

DATOS DE ADSORCION DE AZUL DE METILENO

A 298K

Adsorbente: H-1.1

$C \times 10^3$ (M)	Cantidad adsorbida (mg.g ⁻¹)
0'016	6
0'134	8
0'367	8
0'616	9
0'859	11
1'606	12
3'018	10

Adsorbente: H-1.3

$C \times 10^3$ (M)	Cantidad adsorbida (mg.g ⁻¹)
0'133	90
0'358	96
1'070	104
1'789	95
2'757	110
3'956	104

Adsorbente : H-1.4

$C \times 10^3$ (M)	Cantidad adsorbida (mg.g ⁻¹)
0'084	383
0'491	423
1'044	430
1'361	434
2'193	422

TABLA 3.50

DATOS DE ADSORCION DE AZUL DE METILENO

A 298K

Adsorbente: C-1.1

$C \times 10^3$ (M)	Cantidad adsorbida (mg.g ⁻¹)
0'019	5
0'133	8
0'363	9
0'606	11
0'868	10
1'620	11
3'018	10

Adsorbente: C-1.3

$C \times 10^3$ (M)	Cantidad adsorbida (mg.g ⁻¹)
0'082	99
0'264	112
0'556	126
0'737	160
1'144	158
2'305	186
3'448	189

Adsorbente : C-1.4

$C \times 10^3$ (M)	Cantidad adsorbida (mg.g ⁻¹)
0'030	392
0'621	470
1'004	484
1'551	510
2'497	531
3'857	539

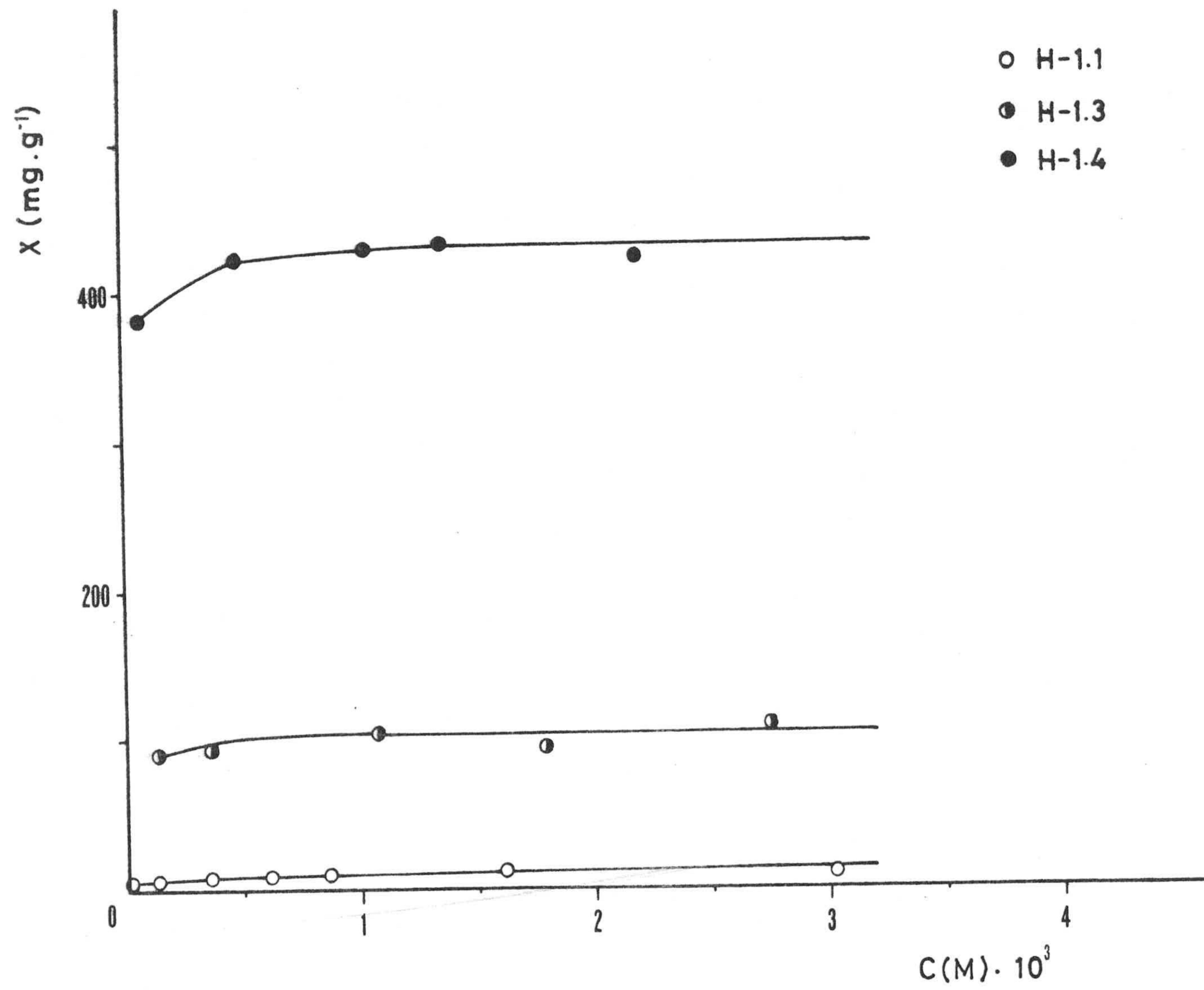


FIGURA 3.30.- Isotermas de adsorción de azul de metileno a 298K

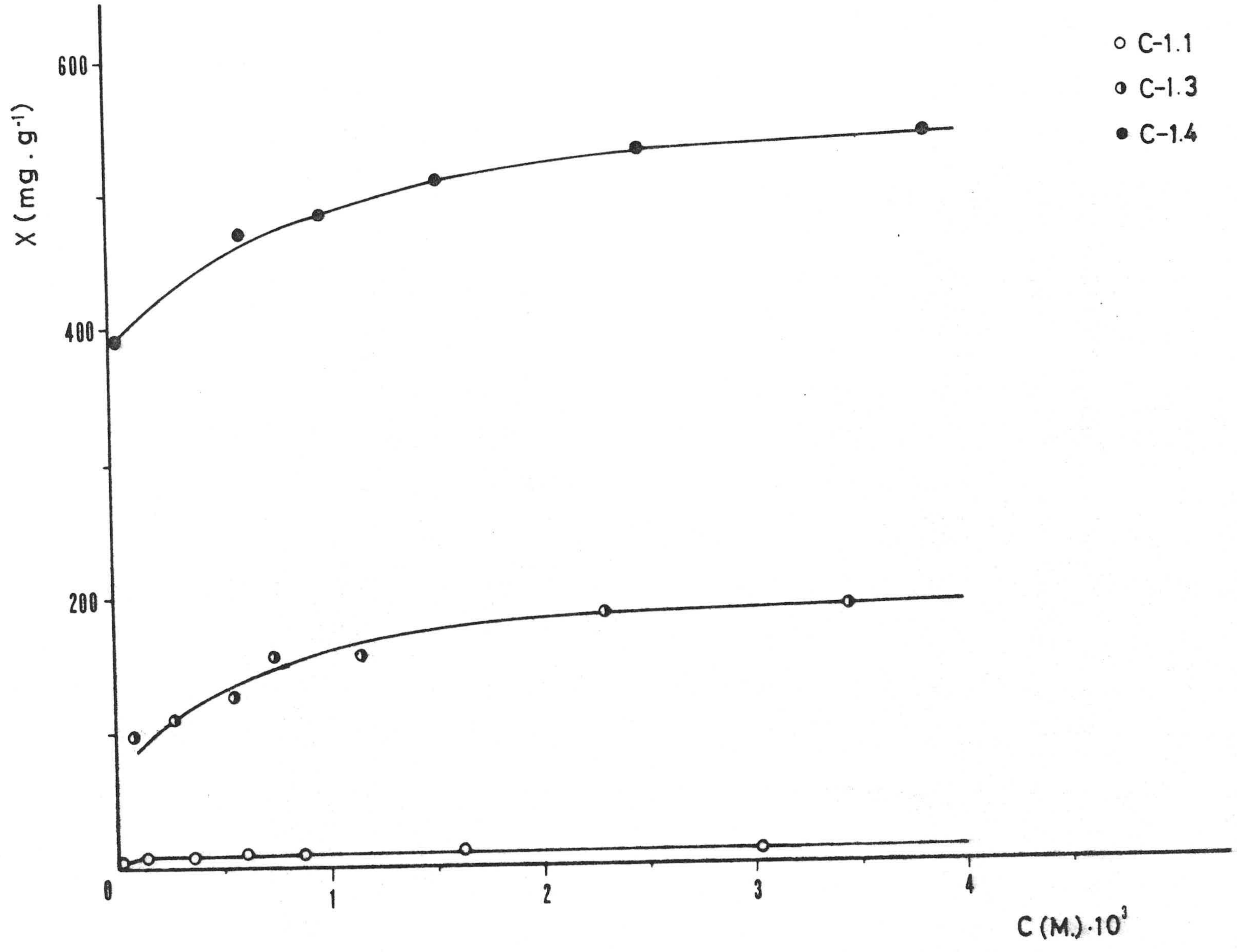


FIGURA 3.31.- Isothermas de adsorción de azul de metileno a 298K



TABLA 3.51

RETENCION DE AZUL DE METILENO POR LOS CARBONES ACTIVOS

Muestra	Cantidad adsorbida (mg.g ⁻¹)
H-I	0
H-II	0
H-1.1	14
H-1.2	52
H-1.3	115
H-1.4	436
H-1.5	254
H-1.6	253
H-1.7	315
H-1.8	337
H-2.1	14
H-2.2	41
H-2.3	151
H-2.4	427
H-2.5	201
H-2.6	242
H-2.7	352
H-2.8	370
H-3.2	4
H-3.4	221
H-3.5	274
H-3.6	392

Muestra	Cantidad adsorbida (mg.g ⁻¹)
C-I	0
C-II	0
C-1.1	9
C-1.2	74
C-1.3	183
C-1.4	531
C-1.5	248
C-1.6	358
C-1.7	415
C-1.8	517
C-2.1	17
C-2.2	112
C-2.3	206
C-2.4	367
C-2.5	191
C-2.6	253
C-2.8	507
C-3.2	0
C-3.4	137
C-3.5	207
C-3.6	454

3.4.1.2.2.- Naranja II

Del mismo modo que en el caso de la adsorción de azul de metileno, se han obtenido las isothermas de adsorción de naranja II en disolución acuosa a 298K sobre carbones activos con muy distinto grado de quemado, en el intervalo de concentraciones de $0.1 \cdot 10^{-3}$ a $8 \cdot 10^{-3}$ M. Los datos de estas isothermas se encuentran en las Tablas 3.52 y 3.53 y su representación gráfica en las Figuras 3.32 y 3.33. De ellas se deduce una concentración mínima de $3 \cdot 10^{-3}$ a partir de la cual la cantidad retenida permanece constante. A continuación se ha realizado la adsorción de este colorante por todos los carbones activos en las condiciones de concentración adecuadas para que, una vez alcanzado el equilibrio, la concentración final sea ligeramente superior a $3 \cdot 10^{-3}$ M. Los valores así obtenidos se encuentran en la Tabla 3.54.

3.4.1.2.3.- Violeta Cristal

El estudio de la adsorción de este compuesto en disolución acuosa sobre muestras de muy distinto grado de quemado, en el intervalo de concentraciones de $0.1 \cdot 10^{-3}$ a $4 \cdot 10^{-3}$ M, viene esquematizado en las Tablas 3.55 y 3.56, cuya representación gráfica constituye las Figuras 3.34 y 3.35. Estos datos permiten deducir que, a partir de una concentración de equilibrio de 10^{-3} M aproximadamente, la cantidad adsorbida por los distintos carbones activos permanece constante, dentro del intervalo estudiado. En la Tabla 3.57 se encuentran los datos de retención de violeta cristal por todos los carbones activos preparados, cuando se ha alcanzado la meseta de la isoterma.

TABLA 3.52

DATOS DE ADSORCION DE NARANJA II A 298K

Adsorbente: H-1.1

$C \times 10^3$ (M)	Cantidad adsorbida (mg.g ⁻¹)
0'114	7
0'413	5
0'721	9
0'966	7
1'917	12
2'981	16
4'984	17
7'103	18

Adsorbente: H-1.3

$C \times 10^3$ (M)	Cantidad adsorbida (mg.g ⁻¹)
0'166	48
0'467	53
0'699	54
1'650	59
2'728	60
6'683	50

Adsorbente : H-1.4

$C \times 10^3$ (M)	Cantidad adsorbida (mg.g ⁻¹)
0'000	176
0'154	321
0'971	368
2'903	381
4'684	399
8'034	357

Adsorbente : H-2.3

$C \times 10^3$ (M)	Cantidad adsorbida (mg.g ⁻¹)
0'075	64
0'344	75
0'592	72
2'583	86
4'523	97
6'529	77

TABLA 3.53

DATOS DE ADSORCION DE NARANJA II A 298K

Adsorbente: C-1.1

$C \times 10^3$ (M)	Cantidad adsorbida (mg.g ⁻¹)
0'118	6
0'392	8
0'735	6
1'898	15
2'961	20
4'976	18
7'103	18

Adsorbente: C-1.3

$C \times 10^3$ (M)	Cantidad adsorbida (mg.g ⁻¹)
0'083	62
0'316	80
0'507	87
2'379	122
4'256	145
6'112	150

Adsorbente : C-1.4

$C \times 10^3$ (M)	Cantidad adsorbida (mg.g ⁻¹)
0'000	176
0'180	316
0'636	427
2'345	479
4'118	498
7'427	463

Adsorbente : C-2.3

$C \times 10^3$ (M)	Cantidad adsorbida (mg.g ⁻¹)
0'053	68
0'301	82
0'490	90
2'265	142
4'200	154
6'044	162

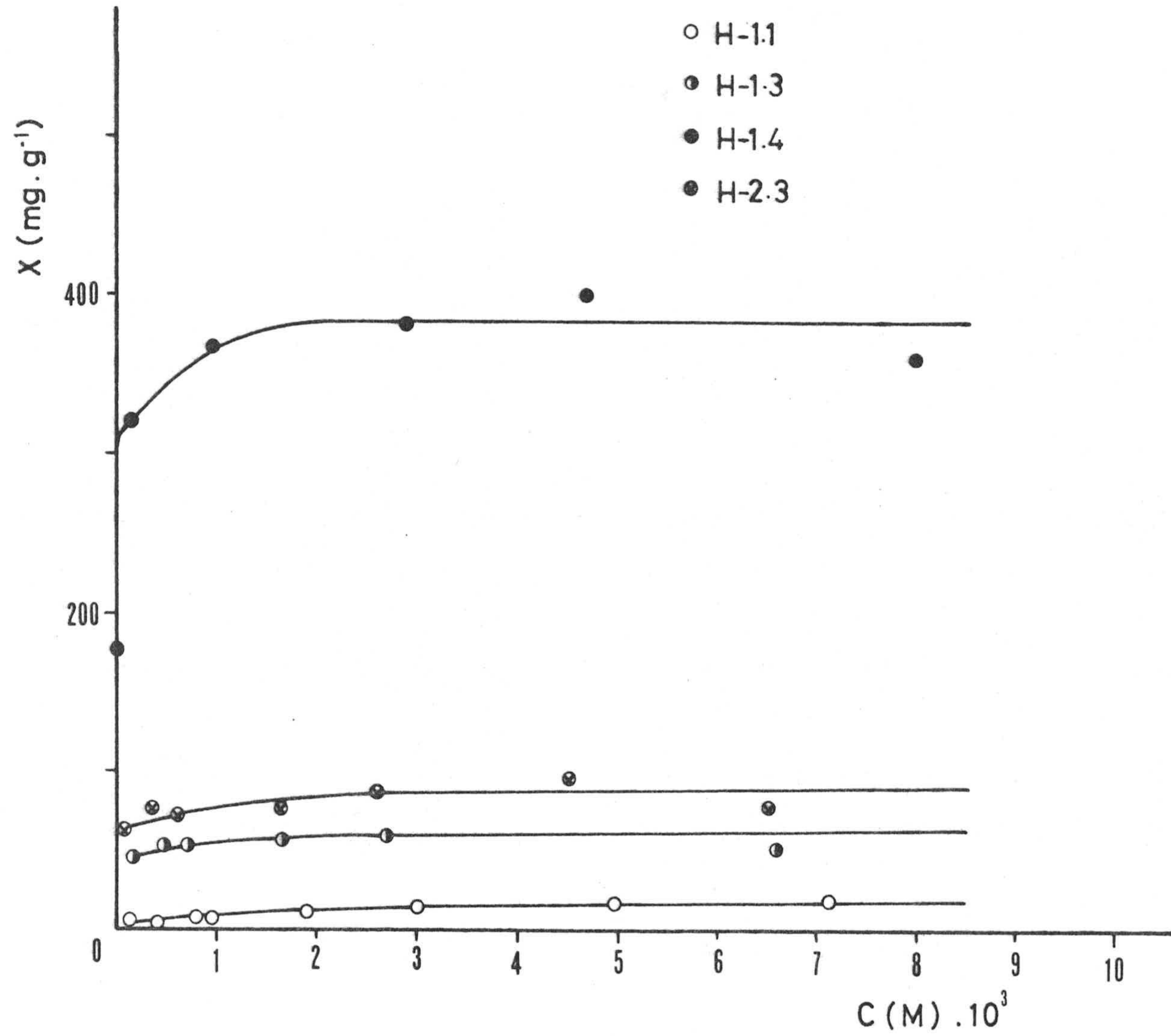


FIGURA 3.32.- Isotermas de adsorción de naranja II a 298K

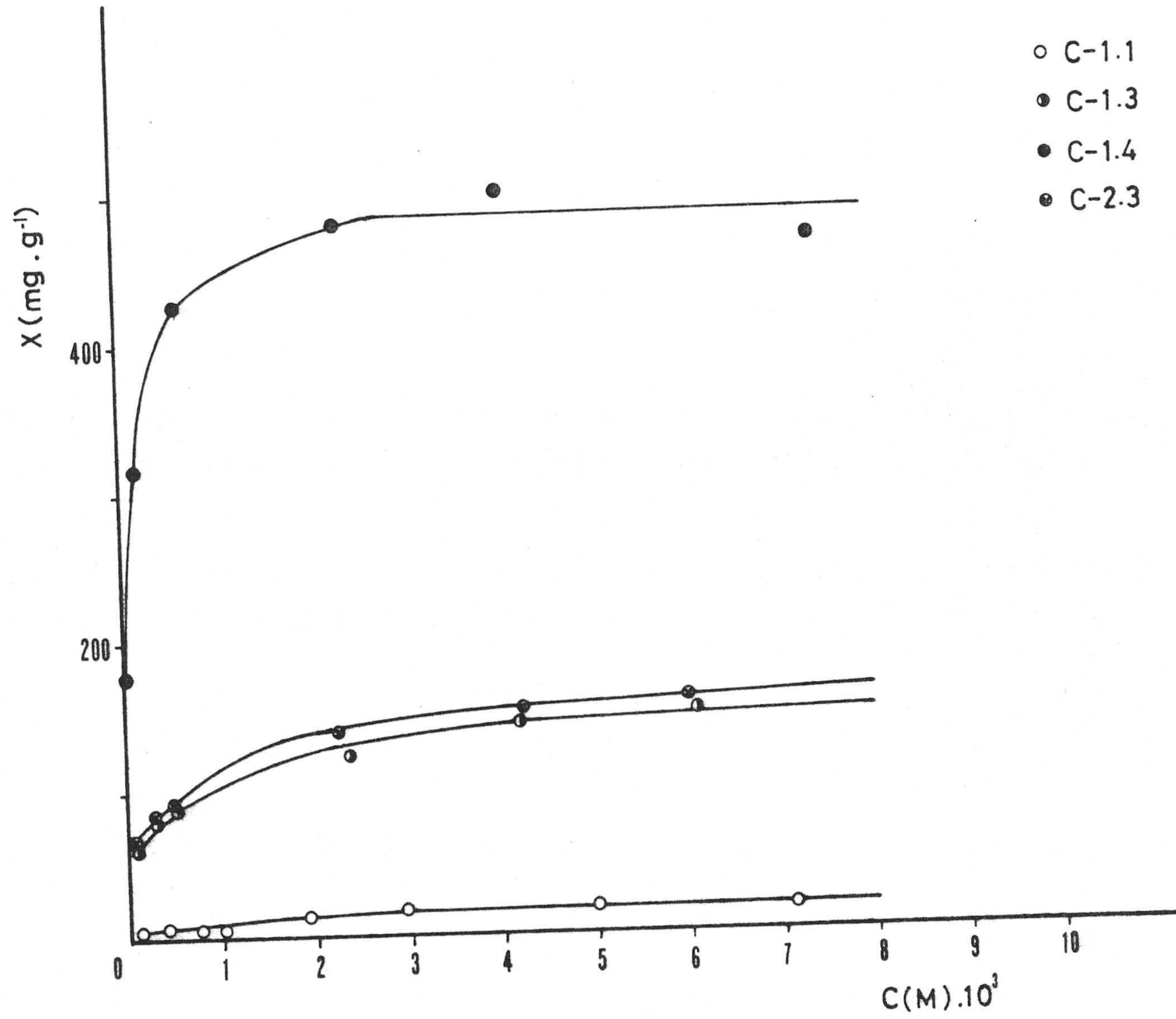


FIGURA 3.33.- Isothermas de adsorción de naranja II a 298K

TABLA 3.54

RETENCION DE NARANJA II POR LOS CARBONES ACTIVOS

Muestra	Cantidad adsorbida (mg.g ⁻¹)	Muestra	Cantidad adsorbida (mg.g ⁻¹)
H-I	2	C-I	0
H-II	2	C-II	0
H-1.1	17	C-1.1	19
H-1.2	41	C-1.2	56
H-1.3	56	C-1.3	150
H-1.4	398	C-1.4	479
H-1.5	133	C-1.5	257
H-1.6	150	C-1.6	340
H-1.7	187	C-1.7	396
H-1.8	243	C-1.8	451
H-2.1	22	C-2.1	24
H-2.2	29	C-2.2	71
H-2.3	82	C-2.3	162
H-2.4	398	C-2.4	347
H-2.5	102	C-2.5	185
H-2.6	168	C-2.6	240
H-2.7	282	C-2.8	491
H-2.8	292		
H-3.2	19	C-3.2	20
H-3.4	133	C-3.4	56
H-3.5	190	C-3.5	180
H-3.6	374	C-3.6	462

TABLA 3.55

DATOS DE ADSORCION DE VIOLETA CRISTAL A

298K

Adsorbente: H-1.1

$C \times 10^3$ (M)	Cantidad adsorbida (mg.g ⁻¹)
0'070	19
0'117	31
0'273	40
0'453	45
0'746	50
1'273	53
1'707	51
3'675	52

Adsorbente: H-1.3

$C \times 10^3$ (M)	Cantidad adsorbida (mg.g ⁻¹)
0'042	46
0'088	78
0'196	98
0'508	99
0'980	113
1'361	121
1'654	101
3'314	126

Adsorbente : H-1.4

$C \times 10^3$ (M)	Cantidad adsorbida (mg.g ⁻¹)
0'285	144
0'749	160
1'085	178
1'303	173
2'953	199
3'895	177

TABLA 3.56

DATOS DE ADSORCION DE VIOLETA CRISTAL A

298K

Adsorbente: C-1.1

$C \times 10^3$ (M)	Cantidad adsorbida (mg.g ⁻¹)
0'119	9
0'187	17
0'343	25
0'517	32
0'845	30
1'344	39
1'785	35
3'774	32

Adsorbente: C-1.3

$C \times 10^3$ (M)	Cantidad adsorbida (mg.g ⁻¹)
0'105	33
0'226	49
0'378	61
0'622	76
1'116	85
1'544	84
3'466	95

Adsorbente : C-1.4

$C \times 10^3$ (M)	Cantidad adsorbida (mg.g ⁻¹)
0'191	163
0'478	215
0'682	260
1'022	230
2'633	264
3'576	242

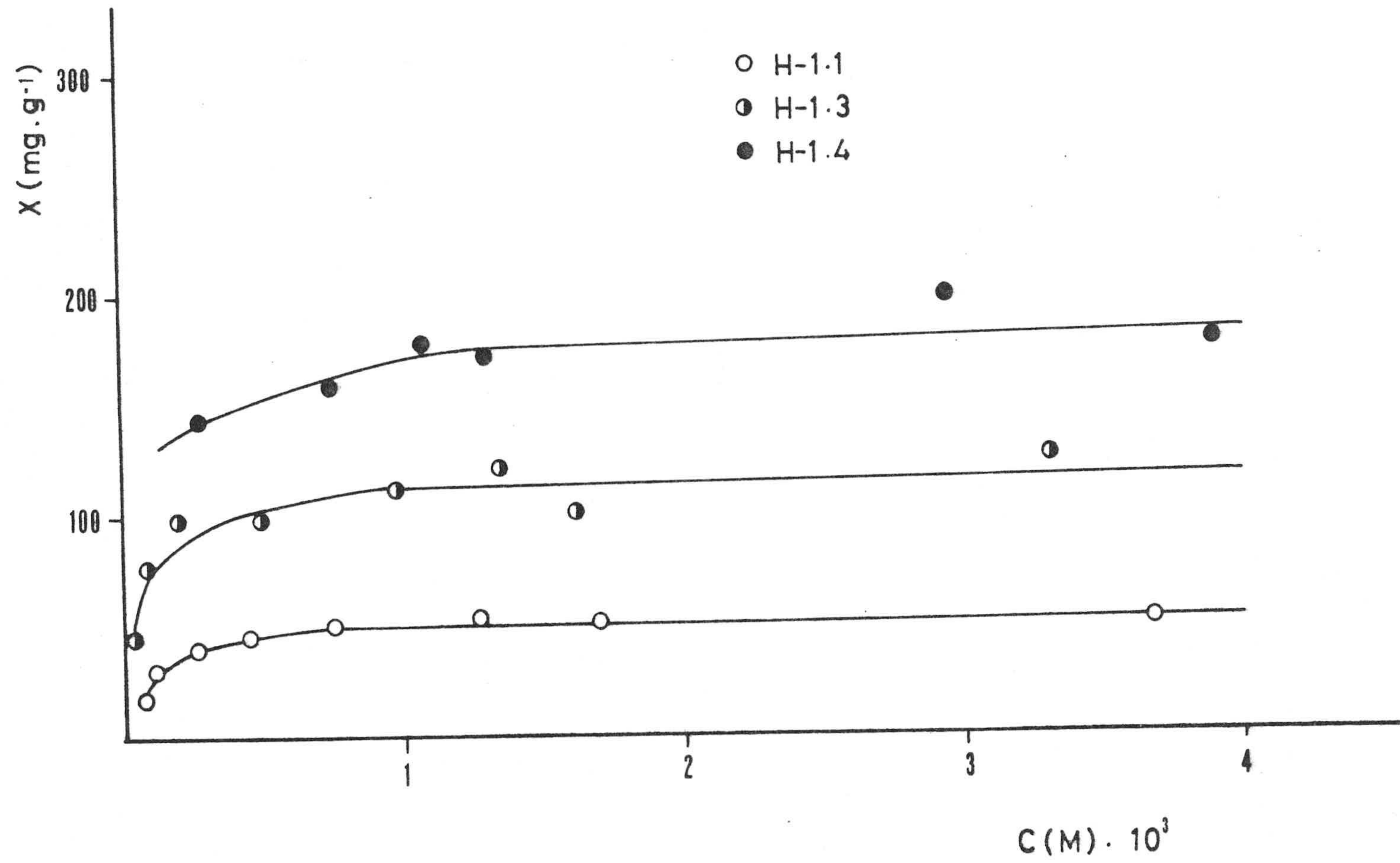


FIGURA 3.34.- Isothermas de adsorción de violeta cristal a 298K

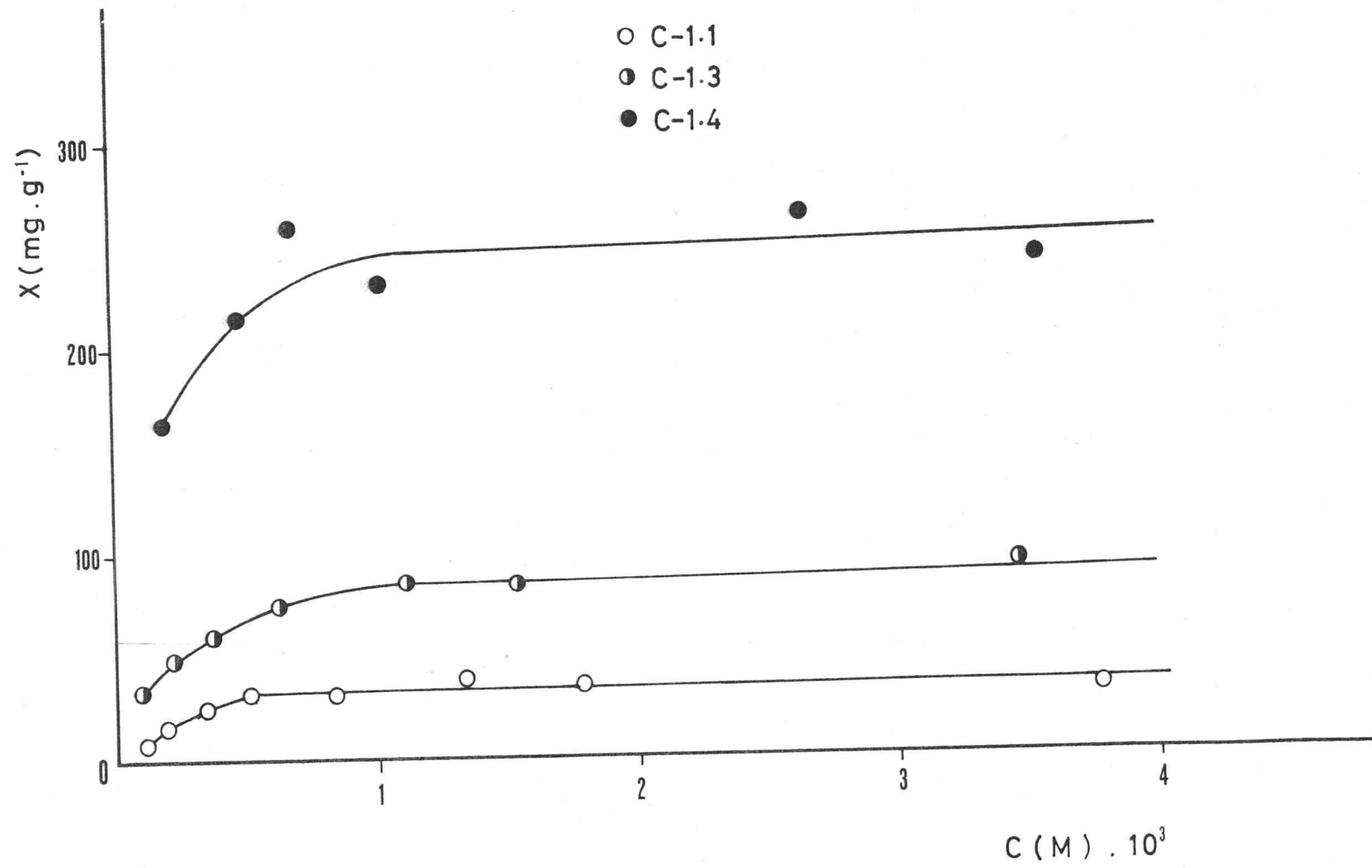


FIGURA 3.35.- Isothermas de adsorción de violeta cristal a 298K

TABLA 3.57

RETENCION DE VIOLETA CRISTAL POR LOS CARBONES ACTIVOS

Muestra	Cantidad adsorbida (mg.g ⁻¹)
H-1	4
H-11	4
H-1.1	57
H-1.2	108
H-1.3	122
H-1.4	171
H-1.5	211
H-1.6	184
H-1.7	164
H-1.8	173
H-2.1	60
H-2.2	110
H-2.3	127
H-2.4	167
H-2.5	142
H-2.6	165
H-2.7	157
H-2.8	146
H-3.2	35
H-3.4	146
H-3.5	157
H-3.6	225

Muestra	Cantidad adsorbida (mg.g ⁻¹)
C-1	0
C-11	0
C-1.1	33
C-1.2	42
C-1.3	75
C-1.4	233
C-1.5	112
C-1.6	132
C-1.7	151
C-1.8	202
C-2.1	44
C-2.2	51
C-2.3	82
C-2.4	133
C-2.5	94
C-2.6	98
C-2.8	196
C-3.2	20
C-3.4	89
C-3.5	111
C-3.6	247

3.4.1.2.4.- Azul de Victoria

El análisis de las isothermas de adsorción de azul de victoria en disolución acuosa a 298K por varios carbones activos, cuyos datos se encuentran en las Tablas 3.58 y 3.59, y la representación gráfica de éstos en las Figuras 3.36 y 3.37, en el intervalo de concentraciones de $0.3 \cdot 10^{-4}$ a $13 \cdot 10^{-4}$ M, permite deducir que cuando la concentración de la disolución es superior a $5 \cdot 10^{-4}$ M, y dentro del intervalo de concentraciones estudiado, la cantidad adsorbida se mantiene constante con la concentración. Por tanto, la adsorción de azul de victoria por los carbones activos cuando la concentración de la disolución es ligeramente superior a $5 \cdot 10^{-4}$ M (Tabla 3.60) permite obtener los valores hacia los que tiende la adsorción de este soluto por los distintos adsorbentes preparados.

3.4.2.- SUPERFICIE APARENTE

La superficie "aparente" de los distintos carbones activos preparados se ha calculado a partir de los datos de las isothermas de adsorción en disolución y por aplicación de la ecuación (VIII) . Dicha ecuación precisa el conocimiento del valor de X_m (cantidad retenida de soluto cuando el adsorbente se ha cubierto con una capa monomolecular de adsorbato) expresado en moles por gramo de adsorbente. El método seguido para la determinación de este valor ha sido el de Langmuir (ecuación VII), aplicado a la adsorción en disolución. La representación gráfica de C/X frente a C (concentración de la disolución en el equilibrio) da una línea recta cuya pendiente es la inversa del valor retenido cuando se ha cubierto la monocapa del adsorbente.

A título de ejemplo, se ha representado gráficamente en las Figuras 3.38 a 3.42, la aplicación de la ecuación de Langmuir

TABLA 3.58

DATOS DE ADSORCION DE AZUL DE VICTORIA

A 298K

Adsorbente: H-1.1

$C \times 10^4$ (M)	Cantidad adsorbida (mg.g ⁻¹)
0'39	60
0'86	80
1'49	88
2'56	89
3'24	98
13'15	95

Adsorbente: H-1.3

$C \times 10^4$ (M)	Cantidad adsorbida (mg.g ⁻¹)
0'28	63
0'47	90
0'54	113
0'94	131
7'11	141
10'85	128
15'91	132

Adsorbente : H-1.4

$C \times 10^4$ (M)	Cantidad adsorbida (mg.g ⁻¹)
0'21	65
0'36	93
0'47	114
0'68	138
0'96	157
5'18	191
8'31	194
13'63	192

Adsorbente : H-2.3

$C \times 10^4$ (M)	Cantidad adsorbida (mg.g ⁻¹)
0'27	63
0'39	92
0'50	114
0'89	159
5'51	182
9'20	171

TABLA 3.59

DATOS DE ADSORCION DE AZUL DE VICTORIA

A 298K

Adsorbente: C-1.1

$C \times 10^4$ (M)	Cantidad adsorbida (mg.g ⁻¹)
1'00	44
1'84	54
2'85	53
3'90	54
5'09	50
8'95	51

Adsorbente: C-1.3

$C \times 10^4$ (M)	Cantidad adsorbida (mg.g ⁻¹)
0'28	47
0'44	66
0'81	82
1'61	82
4'33	75
5'79	83
8'10	75

Adsorbente : C-1.4

$C \times 10^4$ (M)	Cantidad adsorbida (mg.g ⁻¹)
0'24	64
0'43	91
0'57	111
1'01	129
1'32	148
6'70	151
10'05	149

Adsorbente : C-2.3

$C \times 10^4$ (M)	Cantidad adsorbida (mg.g ⁻¹)
0'27	47
0'44	67
0'88	80
1'48	85
4'26	74
6'05	76
8'12	75

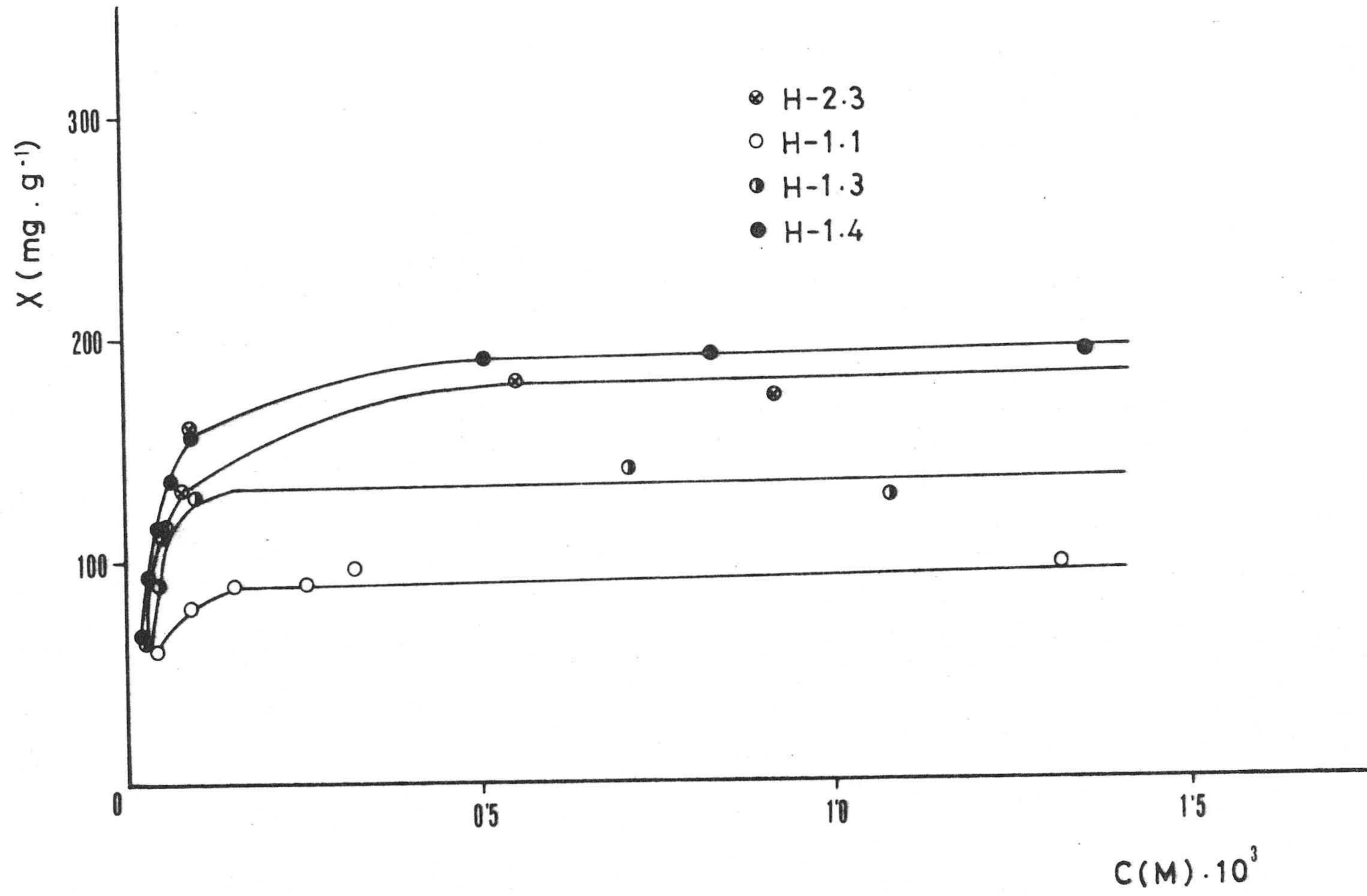


FIGURA 3.36.- Isothermas de adsorción de azul de victoria a 298K

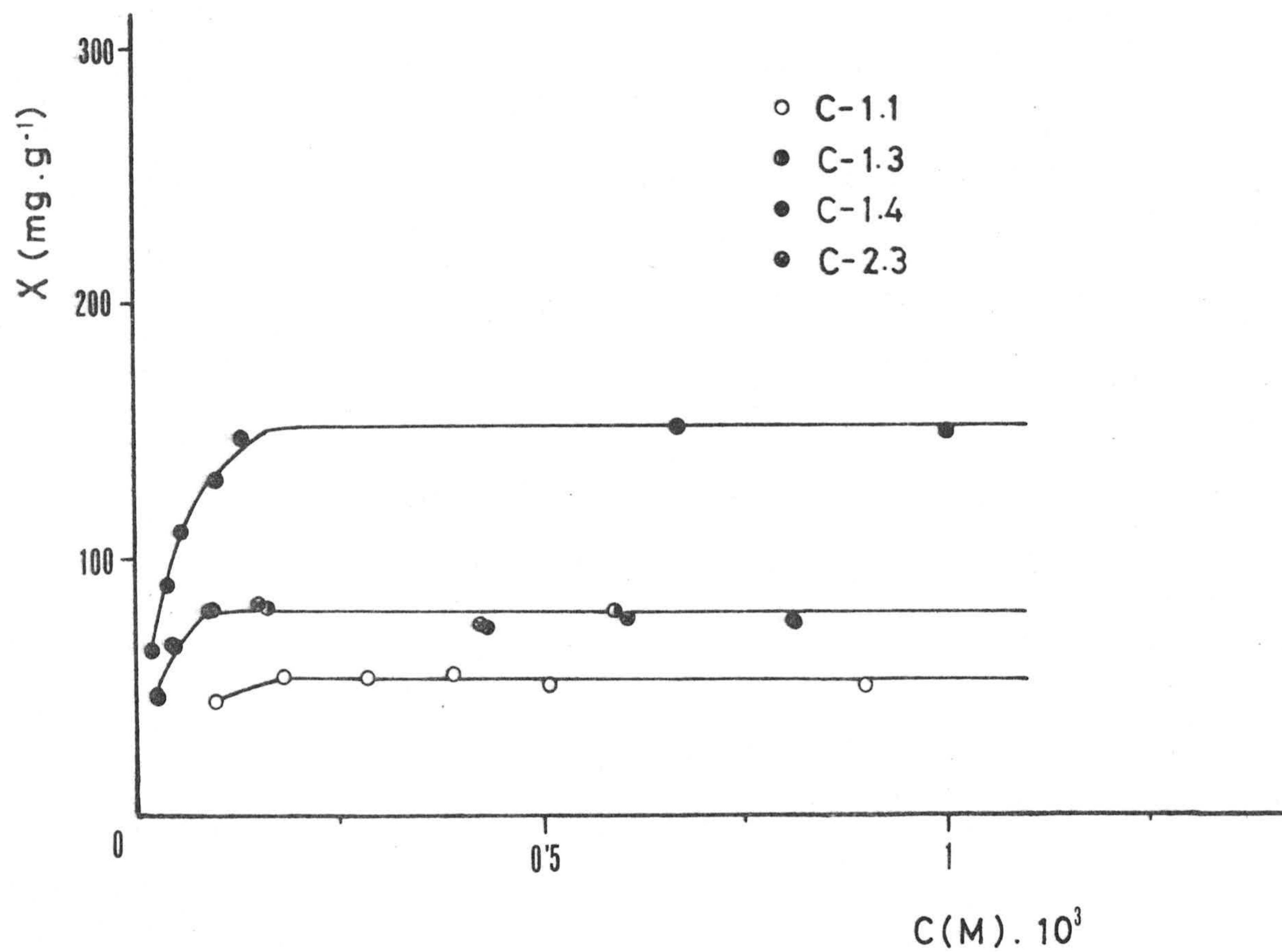


FIGURA 3.37.- Isotermas de adsorción de azul de victoria a 298K

TABLA 3.60

RETENCION DE AZUL DE VICTORIA POR LOS CARBONES ACTIVOS

Muestra	Cantidad adsorbida (mg.g ⁻¹)
H-I	0
H-II	0
H-1.1	93
H-1.2	148
H-1.3	148
H-1.4	222
H-1.5	241
H-1.6	224
H-1.7	240
H-1.8	215
H-2.1	96
H-2.2	174
H-2.3	168
H-2.4	192
H-2.5	177
H-2.6	205
H-2.7	192
H-2.8	203
H-3.2	24
H-3.4	158
H-3.5	187
H-3.6	223

Muestra	Cantidad adsorbida (mg.g ⁻¹)
C-I	0
C-II	0
C-1.1	47
C-1.2	53
C-1.3	77
C-1.4	145
C-1.5	103
C-1.6	123
C-1.7	120
C-1.8	137
C-2.1	52
C-2.2	62
C-2.3	93
C-2.4	123
C-2.5	103
C-2.6	102
C-2.8	159
C-3.2	19
C-3.4	71
C-3.5	100
C-3.6	169

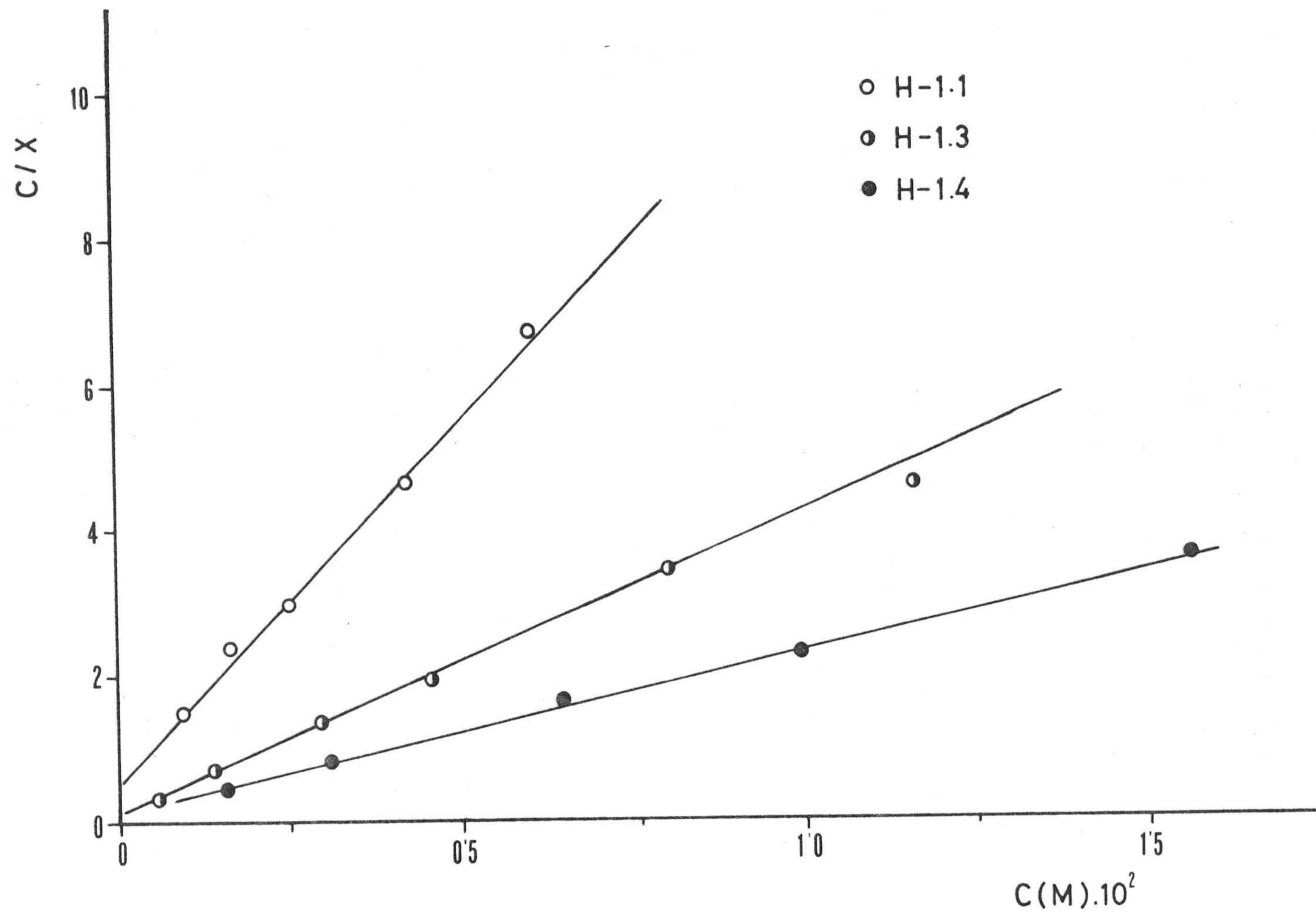


FIGURA 3.38.- Método de Langmuir aplicado a algunas isothermas de adsorción de parani-trofenol a 298K

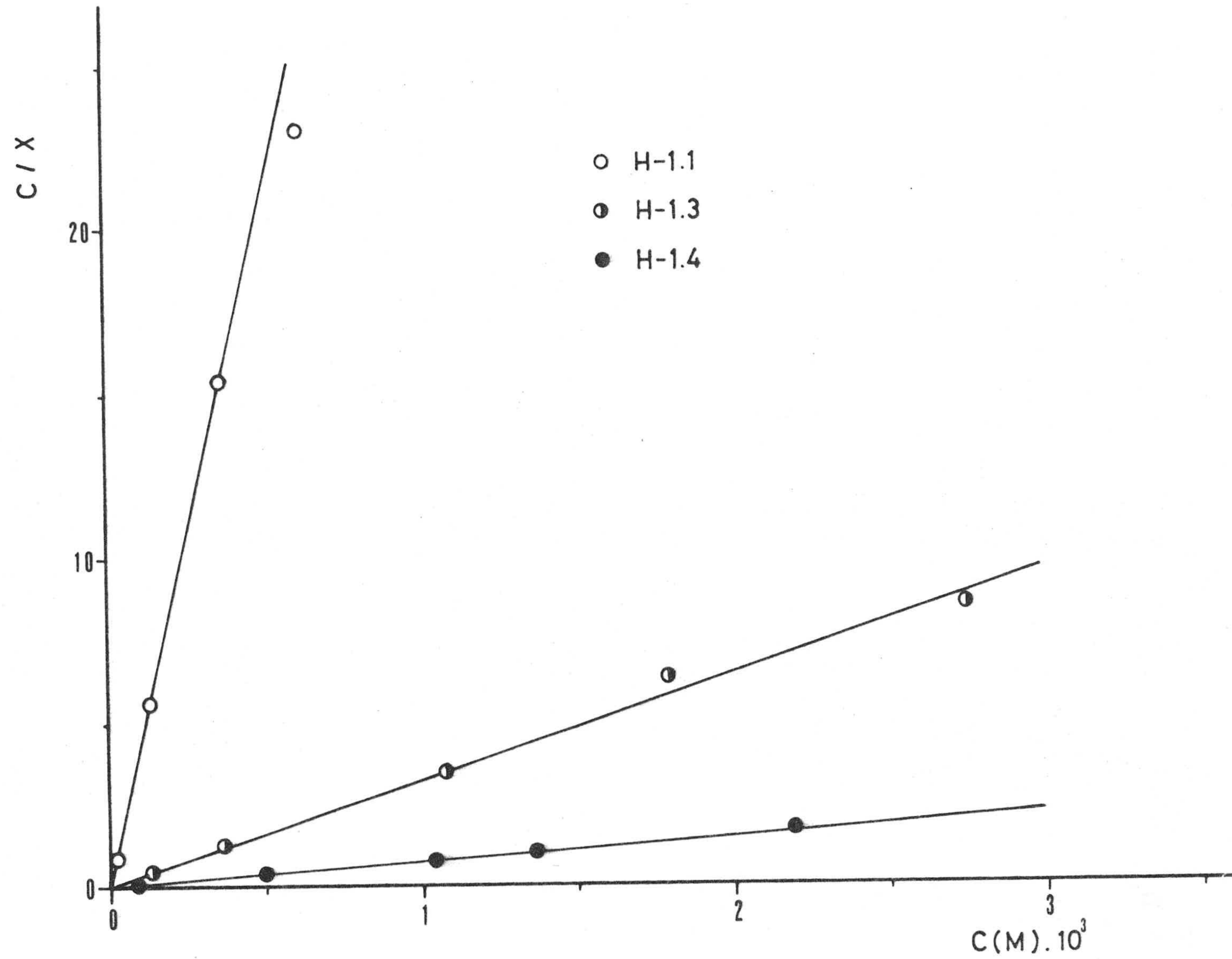


FIGURA 3.39.- Método de Langmuir aplicado a algunas isothermas de adsorción de azul de metileno

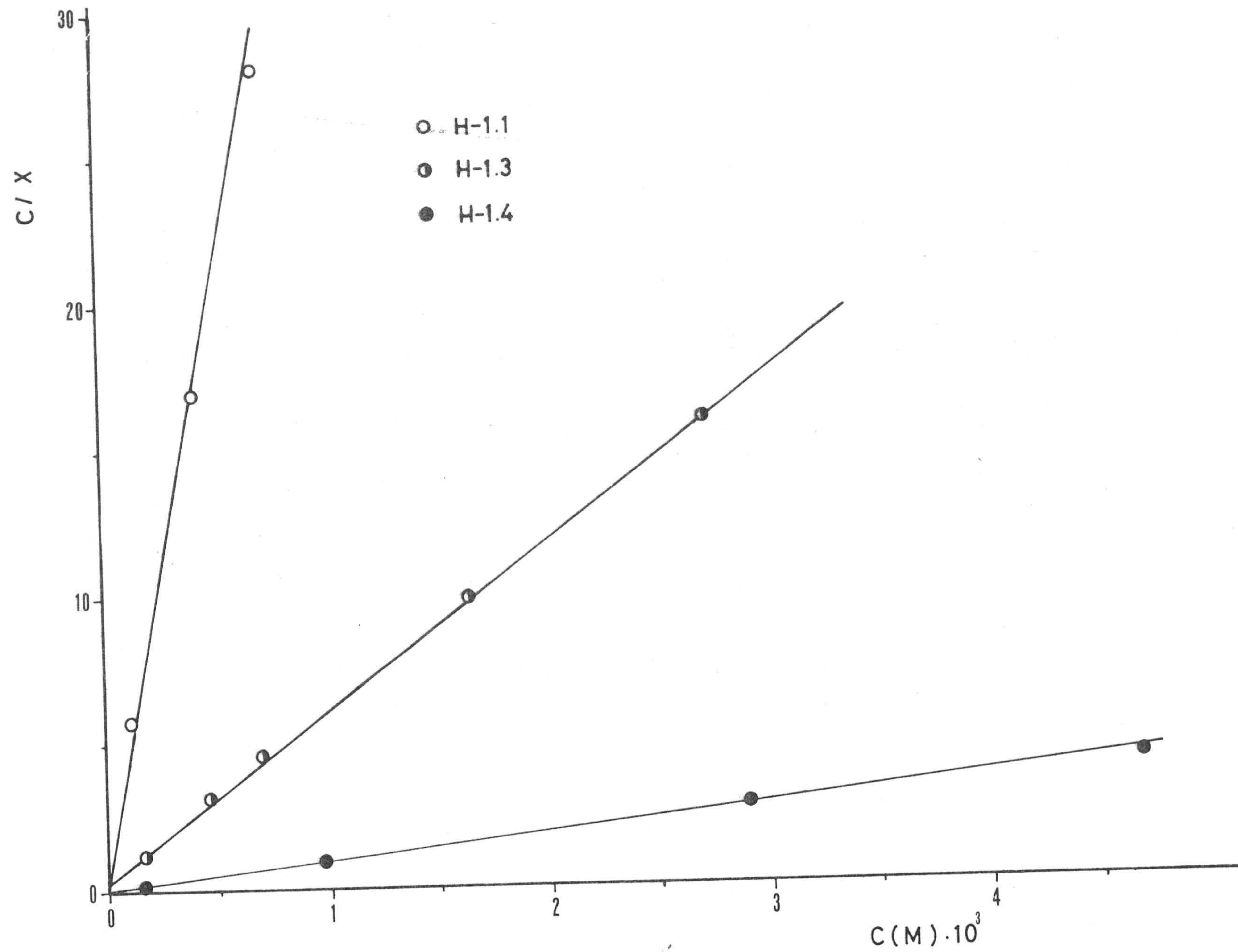


FIGURA 3.40.- Método de Langmuir aplicado a algunas isothermas de adsorción de naranja II a 298K

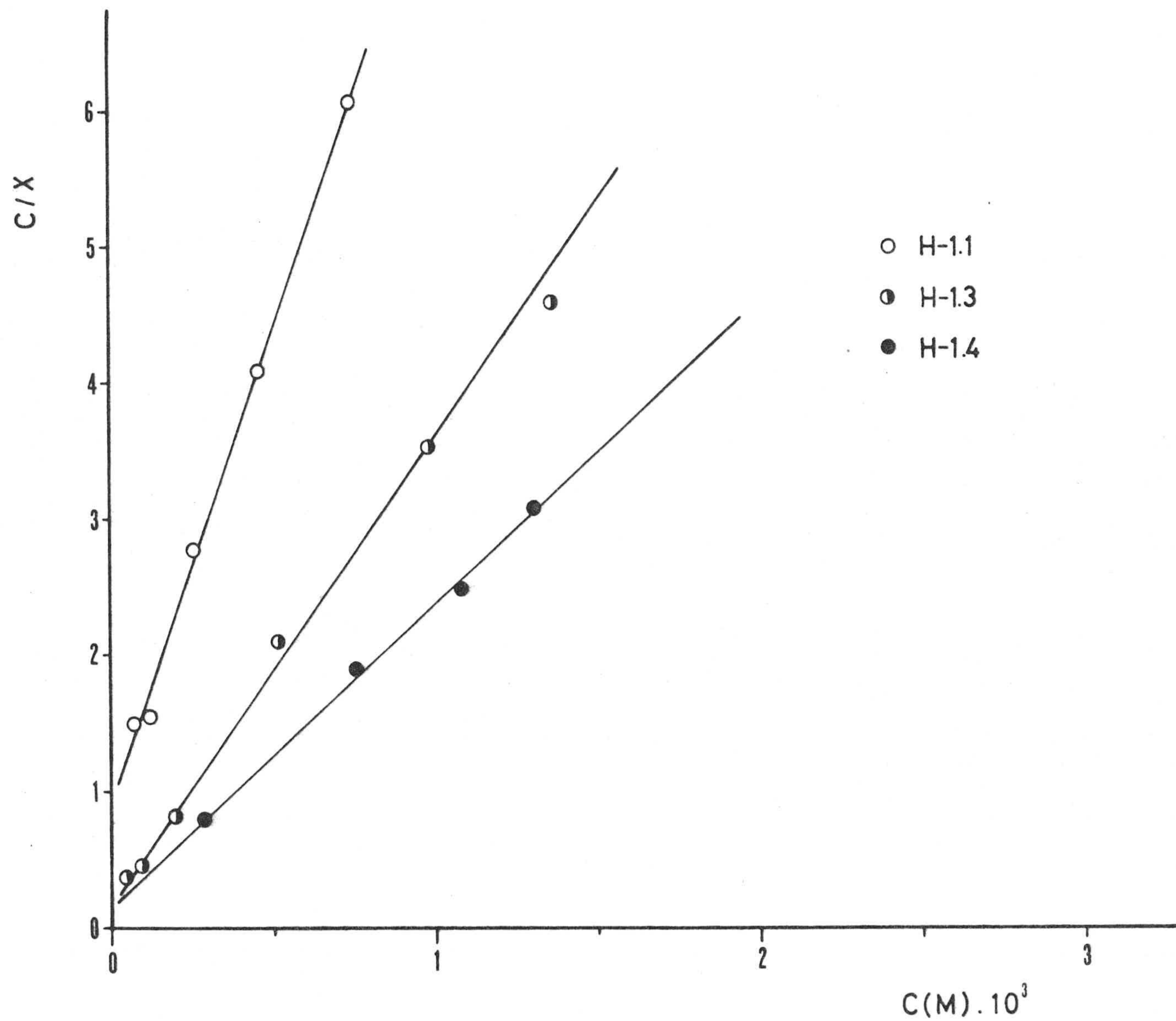


FIGURA 3.41.- Método de Langmuir aplicado a algunas isothermas de adsorción de violeta cristal a 298K

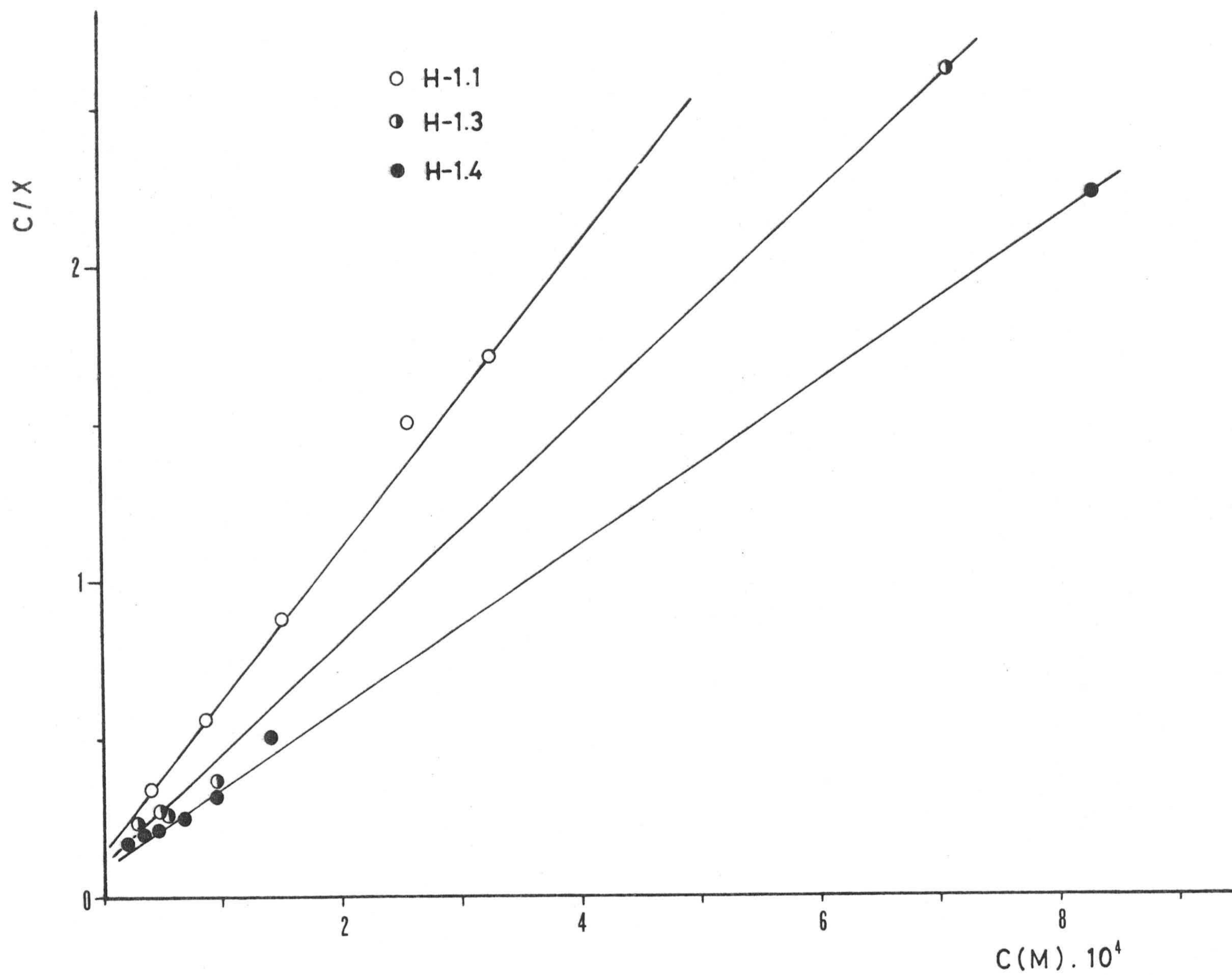


FIGURA 3.42.- Método de Langmuir aplicado a algunas isothermas de adsorción de azul de victoria a 298K

a los datos de adsorción de los diversos solutos utilizados para varias muestras de carbón activo procedentes de hueso de aceituna, que han sido carbonizadas y posteriormente activadas a distintos grados de quemado. Ahora bien dada la similitud existente, como se verá más adelante, entre los valores de X_m deducidos de la ecuación de Langmuir y los correspondientes al valor límite alcanzado en la adsorción, correspondiente a la meseta de la isoterma, los valores de X_m que se van a referir a continuación se han calculado a partir de la adsorción de los distintos carbones activos a una sola concentración de adsorbato, siendo ésta lo suficientemente elevada para que, una vez alcanzado el equilibrio de adsorción, la concentración de la disolución tenga un valor que se encuentre en la meseta de la isoterma.

3.4.2.1.- Superficie aparente a partir de los datos de adsorción de paranitrofenol a 298K

A partir de los datos de adsorción expuestos en la Tabla 3.48, se han obtenido los correspondientes valores de X_m que se encuentran en las Tablas 3.61 y 3.62; por aplicación de la ecuación (VIII) a estos valores, se han obtenido los datos de superficie que se encuentran en las Tablas 3.63 y 3.64.

3.4.2.2.- Superficie aparente a partir de los datos de adsorción de colorantes

De acuerdo con el modelo de adsorción propuesto por Giles y explicado de una manera breve anteriormente, se han deducido los valores de X_m de las Tablas 3.61 y 3.62 a partir de los datos de adsorción de las Tablas 3.51, 3.54, 3.57 y 3.60. A partir de los valores de X_m se han obtenido los correspondientes a las superficies (Tablas 3.63 y 3.64), mediante la aplicación de la ecuación (VIII) y haciendo uso de los valores de las constantes de A_m y N de la Tabla 3.40.

TABLA 3.61

VALORES DE X_m (moles.g⁻¹) DE LOS CARBONES ACTIVOS PROCEDENTES DE HUESO DE ACEITUNA

Muestra	Adsorción en disolución a 298K				
	Paranitrofenol	Colorantes			
		Azul de Metileno	Naranja II	Violeta Cristal	Azul de Victoria
H-I	0'09	0'000	0'006	0'010	0'000
H-II	0'13	0'000	0'006	0'010	0'000
H-1.1	1'06	0'041	0'050	0'140	0'179
H-1.2	1'92	0'154	0'117	0'265	0'285
H-1.3	2'62	0'341	0'160	0'299	0'285
H-1.4	4'22	1'292	1'136	0'420	0'427
H-1.5	3'20	0'753	0'380	0'518	0'463
H-1.6	3'18	0'749	0'428	0'452	0'431
H-1.7	3'25	0'933	0'534	0'402	0'461
H-1.8	3'29	0'999	0'694	0'425	0'413
H-2.1	1'42	0'041	0'063	0'147	0'185
H-2.2	1'95	0'121	0'083	0'270	0'335
H-2.3	2'90	0'447	0'234	0'312	0'323
H-2.4	4'20	1'265	1'136	0'410	0'369
H-2.5	2'96	0'596	0'291	0'348	0'340
H-2.6	3'10	0'717	0'480	0'405	0'394
H-2.7	3'53	1'043	0'805	0'385	0'369
H-2.8	3'62	1'096	0'833	0'358	0'390
H-3.2	0'76	0'012	0'054	0'086	0'046
H-3.4	3'03	0'655	0'380	0'358	0'304
H-3.5	3'36	0'819	0'542	0'385	0'360
H-3.6	4'18	1'161	1'068	0'552	0'429

TABLA 3.62

VALORES DE X_m (moles.g⁻¹) DE LOS CARBONES ACTIVOS PROCEDENTES DE CASCARA DE ALMENDRA

Muestra	Adsorción en disolución a 298K				
	Paranitrofenol	Colorantes			
		Azul de Metileno	Naranja II	Violeta Cristal	Azul de Victoria
C-I	0'00	0'000	0'000	0'000	0'000
C-II	0'00	0'000	0'000	0'000	0'000
C-1.1	1'38	0'027	0'054	0'081	0'090
C-1.2	1'98	0'219	0'159	0'103	0'102
C-1.3	2'99	0'542	0'428	0'184	0'148
C-1.4	4'80	1'573	1'367	0'572	0'279
C-1.5	3'64	0'735	0'734	0'275	0'198
C-1.6	3'90	1'061	0'971	0'324	0'236
C-1.7	4'16	1'230	1'130	0'371	0'231
C-1.8	4'79	1'532	1'287	0'496	0'263
C-2.1	1'58	0'050	0'069	0'108	0'100
C-2.2	2'33	0'332	0'203	0'125	0'119
C-2.3	3'12	0'610	0'462	0'201	0'179
C-2.4	4'00	1'087	0'990	0'326	0'236
C-2.5	3'20	0'566	0'528	0'231	0'198
C-2.6	3'71	0'750	0'685	0'240	0'196
C-2.8	4'80	1'502	1'402	0'481	0'306
C-3.2	0'52	0'000	0'057	0'049	0'037
C-3.4	2'73	0'406	0'160	0'218	0'137
C-3.5	3'66	0'613	0'514	0'272	0'192
C-3.6	6'45	1'345	1'319	0'606	0'325

TABLA 3.63

SUPERFICIE APARENTE ($m^2 \cdot g^{-1}$) DE LOS CARBONES ACTIVOS PROCEDENTES DE HUESO DE ACEITUNA

Muestra	Adsorción en disolución a 298K				
	Paranitrofenol	Colorantes			
		Azul de Metileno	Naranja II	Violeta Cristal	Azul de Victoria
H-I	28	0	1	4	0
H-II	41	0	1	3	0
H-1.1	335	15	12	53	32
H-1.2	607	56	28	100	51
H-1.3	828	123	39	112	51
H-1.4	1334	467	274	158	77
H-1.5	1012	272	91	195	84
H-1.6	1006	271	103	170	78
H-1.7	1028	338	129	152	84
H-1.8	1040	361	167	160	75
H-2.1	449	15	15	55	33
H-2.2	617	43	20	102	60
H-2.3	917	161	56	117	58
H-2.4	1328	457	274	154	67
H-2.5	936	215	70	131	61
H-2.6	980	260	116	152	71
H-2.7	1116	377	194	145	67
H-2.8	1145	395	201	135	70
H-3.2	240	4	13	32	8
H-3.4	958	236	91	135	56
H-3.5	1062	294	131	145	66
H-3.6	1322	420	257	207	79

TABLA 3.64

SUPERFICIE APARENTE ($m^2 \cdot g^{-1}$) DE LOS CARBONES ACTIVOS PROCEDENTES DE CASCARA DE ALMENDRA

Muestra	Adsorción en disolución a 298K				
	Paranitrofenol	Colorantes			
		Azul de Metileno	Naranja II	Violeta Cristal	Azul de Victoria
C-I	0	0	0	0	0
C-II	0	0	0	0	0
C-1.1	436	10	13	31	16
C-1.2	626	79	39	38	18
C-1.3	945	196	103	69	26
C-1.4	1518	568	330	215	50
C-1.5	1151	266	177	104	36
C-1.6	1233	383	234	122	43
C-1.7	1315	445	272	140	42
C-1.8	1515	554	310	186	48
C-2.1	500	18	16	41	18
C-2.2	737	120	49	47	22
C-2.3	987	221	111	75	32
C-2.4	1265	393	239	123	43
C-2.5	1012	205	127	87	36
C-2.6	1173	271	165	91	36
C-2.8	1518	543	338	181	55
C-3.2	164	0	14	18	7
C-3.4	863	147	39	82	25
C-3.5	1157	222	124	103	35
C-3.6	1467	486	318	228	60

3.5.- POROSIMETRIA DE MERCURIO

La porosimetría de mercurio, junto con la adsorción física de gases, es la técnica más utilizada para la caracterización de sólidos adsorbentes, ya que entre ambas permiten estudiar el amplio margen de poros existente en los carbones activos.

La aplicación de la técnica de porosimetría de mercurio a las muestras de carbón activo preparadas permite estudiar el volumen de meso y macroporos de dimensiones superiores a 7'5 nm de diámetro, y por tanto, deducir las correspondientes curvas de distribución de tamaño de poros de los distintos carbones activos (93), en las que se relaciona el volumen de poros en función del radio de los mismos. El método experimental, descrito en el capítulo anterior, es muy simple, ya que supone solo la desgasificación del carbón y posterior entrada del mercurio en el material poroso al ir aumentando la presión de aquél. La medida del volumen de mercurio penetrado en los poros a una presión determinada permite deducir la curva del volumen acumulado de poros. Ahora bien, la aplicación de la ecuación (1) a carbones activos para la obtención de estas curvas trae consigo algunas suposiciones, bastante simplistas.

En primer lugar la ecuación de Washburn (94), descrita en el capítulo anterior, está basada en el efecto de la depresión capilar y, lógicamente, se ha supuesto el capilar cilíndrico por lo que esta ecuación será aplicable exclusivamente para poros que sean cilíndricos. Dicha ecuación se modifica muy notablemente cuando se supone otra geometría de poro, como puede ser la cónica o la esférica (95).

Por otro lado, hay que suponer que las paredes de los poros son rígidas, es decir, inelásticas y que no va a existir deformación ni ruptura de éstas cuando el mercurio es introducido en estos poros al ser sometido a una presión de hasta 2000Kg.cm^{-2} .

El ángulo de contacto, θ , entre el mercurio y la superficie del carbón ha de ser exactamente conocido para poder sustituirlo en la ecuación (1). Sin embargo, se han propuesto valores muy diversos de θ , estando comprendidos entre 135° y 180° (96), ya que estos valores están fuertemente influenciados por el método de determinación que se haya utilizado para su obtención.

También existe incertidumbre acerca del valor de la tensión superficial del mercurio, σ , por depender notablemente de la presión a que esté sometido el líquido (59), aunque se toma generalmente un valor medio de $480 \text{ dinas.cm}^{-1}$.

Estas suposiciones traen consigo que las distribuciones de tamaño de poros obtenidas por porosimetría de mercurio no deban ser tomadas con excesivo rigor, aunque sí ofrecen una información muy adecuada y en algunos casos única, cuando se trata de seguir la evolución de la macro y mesoporosidad con el proceso de activación.

3.5.1.- DISTRIBUCION DE VOLUMENES DE POROS

Los resultados experimentales obtenidos por la aplicación de esta técnica a los carbones activos procedentes de ambos materiales están reflejados en las Tablas 3.65 a 3.86. La representación gráfica de estos datos constituye la curva integral de volumen de poros, representada en las Figuras 3.43 a 3.52.

En la Tabla 3.87 se han reunido los datos de volúmenes acumulados de los poros, deducidos por esta técnica para todas las muestras, así como la contribución de los macroporos al volumen total de poros, tomando como límite de los mesoporos el correspondiente a 50 nm de diámetro.

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO

Adsorbente : H-I

Adsorbente : H-II

Diámetro (nm)	Volumen (cm ³ .g ⁻¹)
7500	0'010
5000	0'012
3750	0'016
3000	0'019
1500	0'035
1000	0'047
750	0'056
600	0'064
500	0'068
428	0'078
375	0'085
332	0'095
300	0'107
150	0'200
100	0'229
75	0'237
60	0'241
50	0'243
43	0'245
37	0'247
33	0'248
30	0'252
25	0'252
21	0'254
19	0'256
17	0'258
15	0'258
14	0'260
13	0'264
12	0'264
11	0'264
10	0'264
9'4	0'266
8'8	0'276
8'4	0'276
7'8	0'278
7'4	0'280

Diámetro (nm)	Volumen (cm ³ .g ⁻¹)
7500	0'007
5000	0'014
3750	0'017
3000	0'017
1500	0'036
1000	0'043
750	0'055
600	0'060
500	0'065
428	0'072
375	0'077
332	0'086
300	0'098
150	0'184
100	0'216
75	0'225
60	0'225
50	0'225
43	0'230
37	0'230
33	0'230
30	0'230
25	0'232
21	0'235
19	0'237
17	0'242
15	0'242
14	0'242
13	0'242
12	0'244
11	0'244
10	0'247
9'4	0'247
8'8	0'247
8'4	0'247
7'8	0'247
7'4	0'247

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO

Adsorbente : C-I

Adsorbente : C-II

Diámetro (nm)	Volumen (cm ³ .g ⁻¹)
7500	0'004
5000	0'011
3750	0'013
3000	0'013
1500	0'018
1000	0'020
750	0'025
600	0'029
500	0'029
428	0'033
375	0'036
332	0'038
300	0'038
150	0'045
100	0'049
75	0'049
60	0'051
50	0'051
43	0'051
37	0'054
33	0'054
30	0'056
25	0'056
21	0'056
19	0'058
17	0'062
15	0'062
14	0'062
13	0'065
12	0'065
11	0'067
10	0'067
9'4	0'069
8'8	0'076
8'4	0'078
7'8	0'078
7'4	0'080

Diámetro (nm)	Volumen (cm ³ .g ⁻¹)
7500	0'017
5000	0'017
3750	0'019
3000	0'021
1500	0'024
1000	0'030
750	0'032
600	0'037
500	0'037
428	0'039
375	0'041
332	0'043
300	0'043
150	0'054
100	0'060
75	0'060
60	0'060
50	0'060
43	0'060
37	0'060
33	0'062
30	0'067
25	0'067
21	0'069
19	0'069
17	0'071
15	0'071
14	0'071
13	0'071
12	0'075
11	0'077
10	0'079
9'4	0'084
8'8	0'086
8'4	0'086
7'8	0'088
7'4	0'088

TABLA 3.67

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO

Adsorbente : H-1.1

Adsorbente : H-1.2

Diámetro (nm)	Volumen (cm ³ .g ⁻¹)
7500	0'011
5000	0'018
3750	0'021
3000	0'028
1500	0'053
1000	0'078
750	0'093
600	0'114
500	0'125
428	0'142
375	0'160
332	0'178
300	0'196
150	0'310
100	0'342
75	0'349
60	0'356
50	0'363
43	0'363
37	0'367
33	0'367
30	0'370
25	0'370
21	0'370
19	0'370
17	0'374
15	0'374
14	0'381
13	0'384
12	0'384
11	0'388
10	0'388
9'4	0'388
8'8	0'388
8'4	0'388
7'8	0'388
7'4	0'388

Diámetro (nm)	Volumen (cm ³ .g ⁻¹)
7500	0'040
5000	0'081
3750	0'114
3000	0'135
1500	0'204
1000	0'245
750	0'278
600	0'299
500	0'318
428	0'337
375	0'354
332	0'375
300	0'389
150	0'482
100	0'501
75	0'503
60	0'508
50	0'510
43	0'510
37	0'510
33	0'513
30	0'515
25	0'515
21	0'520
19	0'520
17	0'520
15	0'520
14	0'520
13	0'525
12	0'525
11	0'527
10	0'527
9'4	0'529
8'8	0'529
8'4	0'529
7'8	0'529
7'4	0'529

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO

Adsorbente : H-1.3

Adsorbente : H-1.4

Diámetro (nm)	Volumen (cm ³ .g ⁻¹)
7500	0'138
5000	0'210
3750	0'236
3000	0'259
1500	0'337
1000	0'375
750	0'409
600	0'429
500	0'446
428	0'461
375	0'475
332	0'493
300	0'507
150	0'591
100	0'602
75	0'608
60	0'608
50	0'608
43	0'608
37	0'608
33	0'608
30	0'611
25	0'611
21	0'616
19	0'619
17	0'622
15	0'622
14	0'622
13	0'622
12	0'625
11	0'625
10	0'625
9'4	0'625
8'8	0'625
8'4	0'625
7'8	0'628
7'4	0'628

Diámetro (nm)	Volumen (cm ³ .g ⁻¹)
7500	0'083
5000	0'109
3750	0'145
3000	0'166
1500	0'259
1000	0'300
750	0'347
600	0'378
500	0'409
428	0'429
375	0'455
332	0'486
300	0'507
150	0'631
100	0'652
75	0'668
60	0'668
50	0'668
43	0'673
37	0'673
33	0'673
30	0'678
25	0'683
21	0'688
19	0'688
17	0'693
15	0'693
14	0'693
13	0'703
12	0'709
11	0'709
10	0'709
9'4	0'709
8'8	0'709
8'4	0'714
7'8	0'714
7'4	0'714

TABLA 3.69

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO

Adsorbente : H-1.5

Adsorbente : H-1.6

Diámetro (nm)	Volumen (cm ³ .g ⁻¹)
7500	0'080
5000	0'129
3750	0'165
3000	0'182
1500	0'263
1000	0'302
750	0'338
600	0'361
500	0'387
428	0'401
375	0'418
332	0'436
300	0'454
150	0'534
100	0'543
75	0'552
60	0'552
50	0'556
43	0'556
37	0'561
33	0'561
30	0'561
25	0'561
21	0'561
19	0'561
17	0'561
15	0'570
14	0'570
13	0'574
12	0'574
11	0'579
10	0'579
9'4	0'583
8'8	0'583
8'4	0'583
7'8	0'583
7'4	0'583

Diámetro (nm)	Volumen (cm ³ .g ⁻¹)
7500	0'051
5000	0'093
3750	0'136
3000	0'159
1500	0'234
1000	0'279
750	0'309
600	0'341
500	0'360
428	0'374
375	0'398
332	0'416
300	0'430
150	0'514
100	0'524
75	0'528
60	0'528
50	0'528
43	0'533
37	0'533
33	0'533
30	0'533
25	0'538
21	0'538
19	0'546
17	0'546
15	0'546
14	0'546
13	0'552
12	0'552
11	0'552
10	0'556
9'4	0'556
8'8	0'556
8'4	0'556
7'8	0'575
7'4	0'575

TABLA 3.70

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO

Adsorbente : H-1.7

Adsorbente : H-1.8

Diámetro (nm)	Volumen (cm ³ .g ⁻¹)
7500	0'121
5000	0'168
3750	0'176
3000	0'207
1500	0'274
1000	0'312
750	0'348
600	0'368
500	0'390
428	0'407
375	0'426
332	0'442
300	0'461
150	0'547
100	0'555
75	0'566
60	0'571
50	0'575
43	0'579
37	0'579
33	0'579
30	0'579
25	0'579
21	0'579
19	0'579
17	0'579
15	0'579
14	0'579
13	0'590
12	0'590
11	0'590
10	0'594
9'4	0'594
8'8	0'594
8'4	0'598
7'8	0'606
7'4	0'609

Diámetro (nm)	Volumen (cm ³ .g ⁻¹)
7500	0'014
5000	0'051
3750	0'096
3000	0'116
1500	0'198
1000	0'239
750	0'270
600	0'297
500	0'318
428	0'338
375	0'355
332	0'372
300	0'390
150	0'492
100	0'509
75	0'513
60	0'516
50	0'516
43	0'516
37	0'516
33	0'523
30	0'526
25	0'526
21	0'526
19	0'530
17	0'530
15	0'536
14	0'536
13	0'536
12	0'536
11	0'543
10	0'543
9'4	0'543
8'8	0'543
8'4	0'546
7'8	0'546
7'4	0'546

TABLA 3.71

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO.

Adsorbente : H-2.1

Adsorbente : H-2.2

Diámetro (nm)	Volumen (cm ³ .g ⁻¹)
7500	0'015
5000	0'024
3750	0'039
3000	0'049
1500	0'090
1000	0'131
750	0'174
600	0'196
500	0'217
428	0'235
375	0'256
332	0'275
300	0'297
150	0'392
100	0'411
75	0'420
60	0'422
50	0'426
43	0'426
37	0'426
33	0'428
30	0'430
25	0'430
21	0'432
19	0'435
17	0'435
15	0'435
14	0'435
13	0'439
12	0'439
11	0'443
10	0'448
9'4	0'448
8'8	0'452
8'4	0'452
7'8	0'452
7'4	0'454

Diámetro (nm)	Volumen (cm ³ .g ⁻¹)
7500	0'080
5000	0'152
3750	0'188
3000	0'212
1500	0'264
1000	0'332
750	0'360
600	0'384
500	0'405
428	0'421
375	0'437
332	0'457
300	0'473
150	0'549
100	0'557
75	0'561
60	0'565
50	0'565
43	0'565
37	0'569
33	0'569
30	0'573
25	0'577
21	0'577
19	0'577
17	0'581
15	0'581
14	0'581
13	0'581
12	0'581
11	0'585
10	0'585
9'4	0'589
8'8	0'589
8'4	0'589
7'8	0'589
7'4	0'593

TABLA 3.72

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO

Adsorbente : H-2.3

Adsorbente : H-2.4

Diámetro (nm)	Volumen (cm ³ .g ⁻¹)
7500	0'107
5000	0'168
3750	0'189
3000	0'215
1500	0'283
1000	0'323
750	0'354
600	0'381
500	0'397
428	0'414
375	0'431
332	0'451
300	0'468
150	0'545
100	0'556
75	0'559
60	0'559
50	0'566
43	0'566
37	0'566
33	0'566
30	0'569
25	0'569
21	0'572
19	0'572
17	0'572
15	0'572
14	0'572
13	0'572
12	0'572
11	0'576
10	0'576
9'4	0'576
8'8	0'583
8'4	0'586
7'8	0'589
7'4	0'589

Diámetro (nm)	Volumen (cm ³ .g ⁻¹)
7500	0'064
5000	0'128
3750	0'158
3000	0'204
1500	0'286
1000	0'339
750	0'385
600	0'420
500	0'434
428	0'473
375	0'496
332	0'514
300	0'543
150	0'648
100	0'660
75	0'665
60	0'671
50	0'671
43	0'677
37	0'677
33	0'677
30	0'677
25	0'677
21	0'683
19	0'683
17	0'694
15	0'694
14	0'694
13	0'700
12	0'700
11	0'700
10	0'700
9'4	0'700
8'8	0'700
8'4	0'700
7'8	0'712
7'4	0'712

TABLA 3.73

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO

Adsorbente : H-2.5

Adsorbente : H-2.6

Diámetro (nm)	Volumen (cm ³ .g ⁻¹)
7500	0'061
5000	0'101
3750	0'129
3000	0'144
1500	0'212
1000	0'252
750	0'280
600	0'295
500	0'323
428	0'334
375	0'352
332	0'363
300	0'381
150	0'474
100	0'489
75	0'503
60	0'503
50	0'507
43	0'507
37	0'507
33	0'507
30	0'507
25	0'507
21	0'507
19	0'507
17	0'514
15	0'514
14	0'517
13	0'517
12	0'517
11	0'517
10	0'521
9'4	0'521
8'8	0'521
8'4	0'521
7'8	0'521
7'4	0'521

Diámetro (nm)	Volumen (cm ³ .g ⁻¹)
7500	0'070
5000	0'096
3750	0'131
3000	0'156
1500	0'231
1000	0'271
750	0'307
600	0'327
500	0'352
428	0'372
375	0'387
332	0'397
300	0'422
150	0'518
100	0'528
75	0'543
60	0'543
50	0'543
43	0'548
37	0'553
33	0'553
30	0'553
25	0'553
21	0'553
19	0'558
17	0'558
15	0'563
14	0'563
13	0'563
12	0'573
11	0'578
10	0'578
9'4	0'578
8'8	0'578
8'4	0'578
7'8	0'583
7'4	0'593

TABLA 3.74

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO

Adsorbente : H-2.7

Adsorbente : H-2.8

Diámetro (nm)	Volumen (cm ³ .g ⁻¹)
7500	0'045
5000	0'066
3750	0'106
3000	0'121
1500	0'197
1000	0'237
750	0'273
600	0'303
500	0'318
428	0'339
375	0'359
332	0'379
300	0'389
150	0'505
100	0'520
75	0'536
60	0'536
50	0'541
43	0'541
37	0'541
33	0'541
30	0'541
25	0'556
21	0'556
19	0'561
17	0'561
15	0'566
14	0'566
13	0'576
12	0'576
11	0'581
10	0'586
9'4	0'591
8'8	0'591
8'4	0'591
7'8	0'591
7'4	0'596

Diámetro (nm)	Volumen (cm ³ .g ⁻¹)
7500	0'006
5000	0'063
3750	0'109
3000	0'124
1500	0'193
1000	0'233
750	0'259
600	0'262
500	0'282
428	0'328
375	0'348
332	0'368
300	0'393
150	0'523
100	0'546
75	0'552
60	0'558
50	0'563
43	0'566
37	0'569
33	0'572
30	0'575
25	0'575
21	0'575
19	0'575
17	0'575
15	0'575
14	0'581
13	0'581
12	0'581
11	0'589
10	0'592
9'4	0'592
8'8	0'592
8'4	0'598
7'8	0'598
7'4	0'598

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO

Adsorbente : H-3.2

Adsorbente : H-3.4

Diámetro (nm)	Volumen (cm ³ .g ⁻¹)
7500	0'009
5000	0'015
3750	0'021
3000	0'026
1500	0'044
1000	0'057
750	0'068
600	0'077
500	0'083
428	0'090
375	0'099
332	0'110
300	0'123
150	0'230
100	0'261
75	0'272
60	0'279
50	0'281
43	0'283
37	0'285
33	0'285
30	0'289
25	0'292
21	0'294
19	0'296
17	0'298
15	0'300
14	0'300
13	0'300
12	0'300
11	0'303
10	0'305
9'4	0'305
8'8	0'305
8'4	0'305
7'8	0'305
7'4	0'309

Diámetro (nm)	Volumen (cm ³ .g ⁻¹)
7500	0'000
5000	0'017
3750	0'034
3000	0'051
1500	0'096
1000	0'134
750	0'168
600	0'195
500	0'216
428	0'233
375	0'257
332	0'277
300	0'291
150	0'408
100	0'438
75	0'452
60	0'452
50	0'459
43	0'462
37	0'466
33	0'469
30	0'469
25	0'469
21	0'473
19	0'476
17	0'476
15	0'476
14	0'479
13	0'483
12	0'486
11	0'486
10	0'490
9'4	0'493
8'8	0'497
8'4	0'497
7'8	0'497
7'4	0'497

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO

Adsorbente : H-3.5

Adsorbente : H-3.6

Diámetro (nm)	Volumen (cm ³ .g ⁻¹)
7500	0'031
5000	0'088
3750	0'094
3000	0'170
1500	0'245
1000	0'290
750	0'327
600	0'359
500	0'378
428	0'393
375	0'412
332	0'425
300	0'447
150	0'557
100	0'579
75	0'589
60	0'592
50	0'598
43	0'601
37	0'604
33	0'604
30	0'607
25	0'613
21	0'613
19	0'617
17	0'617
15	0'617
14	0'617
13	0'620
12	0'623
11	0'626
10	0'633
9'4	0'633
8'8	0'633
8'4	0'633
7'8	0'633
7'4	0'633

Diámetro (nm)	Volumen (cm ³ .g ⁻¹)
7500	0'067
5000	0'117
3750	0'171
3000	0'191
1500	0'278
1000	0'346
750	0'393
600	0'426
500	0'450
428	0'470
375	0'486
332	0'503
300	0'523
150	0'634
100	0'664
75	0'681
60	0'688
50	0'688
43	0'694
37	0'698
33	0'705
30	0'708
25	0'708
21	0'711
19	0'715
17	0'721
15	0'721
14	0'721
13	0'725
12	0'728
11	0'728
10	0'738
9'4	0'741
8'8	0'748
8'4	0'748
7'8	0'748
7'4	0'748

TABLA 3.77

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO

Adsorbente : C-1.1

Adsorbente : C-1.2

Diámetro (nm)	Volumen (cm ³ .g ⁻¹)	Diámetro (nm)	Volumen (cm ³ .g ⁻¹)
7500	0'004	7500	0'022
5000	0'008	5000	0'028
3750	0'012	3750	0'039
3000	0'014	3000	0'044
1500	0'020	1500	0'059
1000	0'024	1000	0'068
750	0'026	750	0'081
600	0'034	600	0'090
500	0'036	500	0'098
428	0'044	428	0'112
375	0'052	375	0'122
332	0'056	332	0'125
300	0'062	300	0'133
150	0'087	150	0'171
100	0'099	100	0'179
75	0'109	75	0'190
60	0'113	60	0'192
50	0'117	50	0'197
43	0'119	43	0'197
37	0'123	37	0'199
33	0'127	33	0'201
30	0'129	30	0'203
25	0'133	25	0'208
21	0'137	21	0'212
19	0'139	19	0'214
17	0'143	17	0'216
15	0'143	15	0'216
14	0'149	14	0'219
13	0'151	13	0'221
12	0'153	12	0'225
11	0'157	11	0'227
10	0'159	10	0'227
9'4	0'161	9'4	0'232
8'8	0'163	8'8	0'234
8'4	0'165	8'4	0'234
7'8	0'167	7'8	0'238
7'4	0'169	7'4	0'243

TABLA 3.78

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO

Adsorbente : C-1.3

Adsorbente : C-1.4

Diámetro (nm)	Volumen (cm ³ .g ⁻¹)
7500	0'007
5000	0'024
3750	0'031
3000	0'034
1500	0'048
1000	0'062
750	0'079
600	0'096
500	0'110
428	0'127
375	0'134
332	0'148
300	0'158
150	0'193
100	0'207
75	0'224
60	0'231
50	0'234
43	0'238
37	0'238
33	0'244
30	0'244
25	0'255
21	0'258
19	0'262
17	0'265
15	0'269
14	0'272
13	0'279
12	0'279
11	0'279
10	0'286
9'4	0'286
8'8	0'293
8'4	0'293
7'8	0'303
7'4	0'306

Diámetro (nm)	Volumen (cm ³ .g ⁻¹)
7500	0'004
5000	0'008
3750	0'024
3000	0'040
1500	0'069
1000	0'097
750	0'113
600	0'146
500	0'166
428	0'190
375	0'202
332	0'223
300	0'231
150	0'283
100	0'303
75	0'320
60	0'320
50	0'328
43	0'332
37	0'340
33	0'340
30	0'344
25	0'352
21	0'352
19	0'360
17	0'364
15	0'376
14	0'380
13	0'384
12	0'384
11	0'388
10	0'405
9'4	0'405
8'8	0'409
8'4	0'409
7'8	0'417
7'4	0'421

TABLA 3.79

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO

Adsorbente : C-1.5

Adsorbente : C-1.6

Diámetro (nm)	Volumen (cm ³ .g ⁻¹)
7500	0'004
5000	0'031
3750	0'046
3000	0'053
1500	0'076
1000	0'092
750	0'115
600	0'134
500	0'153
428	0'164
375	0'176
332	0'187
300	0'195
150	0'245
100	0'260
75	0'275
60	0'275
50	0'283
43	0'287
37	0'290
33	0'294
30	0'294
25	0'306
21	0'309
19	0'313
17	0'317
15	0'321
14	0'321
13	0'325
12	0'329
11	0'336
10	0'344
9'4	0'344
8'8	0'348
8'4	0'352
7'8	0'355
7'4	0'359

Diámetro (nm)	Volumen (cm ³ .g ⁻¹)
7500	0'034
5000	0'049
3750	0'060
3000	0'064
1500	0'090
1000	0'109
750	0'131
600	0'146
500	0'161
428	0'180
375	0'187
332	0'202
300	0'210
150	0'259
100	0'270
75	0'289
60	0'292
50	0'297
43	0'300
37	0'300
33	0'304
30	0'307
25	0'315
21	0'315
19	0'322
17	0'326
15	0'329
14	0'330
13	0'337
12	0'337
11	0'337
10	0'341
9'4	0'352
8'8	0'352
8'4	0'356
7'8	0'367
7'4	0'367

TABLA 3.80

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO

Adsorbente : C-1.7

Adsorbente : C-1.8

Diámetro (nm)	Volumen (cm ³ .g ⁻¹)
7500	0'027
5000	0'042
3750	0'064
3000	0'069
1500	0'096
1000	0'106
750	0'133
600	0'154
500	0'170
428	0'191
375	0'202
332	0'212
300	0'218
150	0'271
100	0'286
75	0'302
60	0'302
50	0'308
43	0'313
37	0'318
33	0'318
30	0'324
25	0'340
21	0'345
19	0'350
17	0'350
15	0'356
14	0'356
13	0'360
12	0'361
11	0'371
10	0'382
9'4	0'382
8'8	0'382
8'4	0'382
7'8	0'387
7'4	0'393

Diámetro (nm)	Volumen (cm ³ .g ⁻¹)
7500	0'004
5000	0'026
3750	0'043
3000	0'056
1500	0'078
1000	0'099
750	0'116
600	0'134
500	0'155
428	0'173
375	0'190
332	0'203
300	0'216
150	0'271
100	0'285
75	0'306
60	0'306
50	0'315
43	0'323
37	0'323
33	0'323
30	0'328
25	0'336
21	0'341
19	0'349
17	0'349
15	0'358
14	0'362
13	0'367
12	0'375
11	0'375
10	0'384
9'4	0'384
8'8	0'384
8'4	0'384
7'8	0'397
7'4	0'405

TABLA 3.81

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO

Adsorbente : C-2.1

Adsorbente : C-2.2

Diámetro (nm)	Volumen (cm ³ .g ⁻¹)	Diámetro (nm)	Volumen (cm ³ .g ⁻¹)
7500	0'007	7500	0'019
5000	0'009	5000	0'026
3750	0'012	3750	0'032
3000	0'014	3000	0'039
1500	0'021	1500	0'056
1000	0'026	1000	0'067
750	0'033	750	0'084
600	0'040	600	0'101
500	0'049	500	0'116
428	0'058	428	0'131
375	0'067	375	0'144
332	0'076	332	0'157
300	0'081	300	0'165
150	0'120	150	0'204
100	0'134	100	0'215
75	0'146	75	0'223
60	0'150	60	0'227
50	0'153	50	0'230
43	0'156	43	0'232
37	0'160	37	0'236
33	0'162	33	0'238
30	0'164	30	0'240
25	0'165	25	0'242
21	0'170	21	0'244
19	0'172	19	0'245
17	0'175	17	0'249
15	0'175	15	0'249
14	0'178	14	0'249
13	0'179	13	0'253
12	0'181	12	0'253
11	0'186	11	0'255
10	0'188	10	0'257
9'4	0'192	9'4	0'260
8'8	0'193	8'8	0'262
8'4	0'193	8'4	0'264
7'8	0'197	7'8	0'266
7'4	0'202	7'4	0'273

TABLA 3.82

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO

Adsorbente : C-2.3

Adsorbente : C-2.4

Diámetro (nm)	Volumen (cm ³ .g ⁻¹)
7500	0'019
5000	0'030
3750	0'041
3000	0'049
1500	0'071
1000	0'088
750	0'104
600	0'120
500	0'131
428	0'145
375	0'164
332	0'172
300	0'181
150	0'227
100	0'241
75	0'252
60	0'257
50	0'260
43	0'263
37	0'266
33	0'268
30	0'271
25	0'271
21	0'276
19	0'279
17	0'287
15	0'287
14	0'287
13	0'293
12	0'293
11	0'296
10	0'296
9'4	0'301
8'8	0'307
8'4	0'307
7'8	0'307
7'4	0'309

Diámetro (nm)	Volumen (cm ³ .g ⁻¹)
7500	0'044
5000	0'061
3750	0'074
3000	0'085
1500	0'116
1000	0'135
750	0'154
600	0'174
500	0'190
428	0'204
375	0'223
332	0'234
300	0'245
150	0'292
100	0'303
75	0'314
60	0'314
50	0'323
43	0'325
37	0'328
33	0'528
30	0'331
25	0'336
21	0'342
19	0'345
17	0'347
15	0'350
14	0'353
13	0'358
12	0'361
11	0'364
10	0'370
9'4	0'370
8'8	0'372
8'4	0'372
7'8	0'381
7'4	0'386

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO

Adsorbente : C-2.5

Adsorbente : C-2.6

Diámetro (nm)	Volumen (cm ³ .g ⁻¹)
7500	0'010
5000	0'010
3750	0'025
3000	0'030
1500	0'050
1000	0'060
750	0'080
600	0'095
500	0'106
428	0'115
375	0'125
332	0'140
300	0'150
150	0'190
100	0'205
75	0'220
60	0'230
50	0'240
43	0'245
37	0'250
33	0'250
30	0'255
25	0'260
21	0'265
19	0'275
17	0'280
15	0'285
14	0'285
13	0'290
12	0'290
11	0'305
10	0'310
9'4	0'315
8'8	0'315
8'4	0'320
7'8	0'325
7'4	0'330

Diámetro (nm)	Volumen (cm ³ .g ⁻¹)
7500	0'049
5000	0'064
3750	0'076
3000	0'086
1500	0'110
1000	0'129
750	0'144
600	0'163
500	0'175
428	0'193
375	0'206
332	0'215
300	0'224
150	0'267
100	0'285
75	0'292
60	0'295
50	0'298
43	0'304
37	0'307
33	0'310
30	0'313
25	0'319
21	0'319
19	0'322
17	0'325
15	0'331
14	0'335
13	0'338
12	0'341
11	0'344
10	0'347
9'4	0'350
8'8	0'350
8'4	0'356
7'8	0'359
7'4	0'362

TABLA 3.84

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO

Adsorbente : C-2.8

Diámetro (nm)	Volumen (cm ³ .g ⁻¹)
7500	0'056
5000	0'071
3750	0'085
3000	0'094
1500	0'127
1000	0'146
750	0'169
600	0'188
500	0'202
428	0'221
375	0'240
332	0'254
300	0'264
150	0'315
100	0'334
75	0'348
60	0'348
50	0'353
43	0'362
37	0'367
33	0'367
30	0'372
25	0'381
21	0'381
19	0'395
17	0'395
15	0'404
14	0'404
13	0'414
12	0'414
11	0'424
10	0'428
9'4	0'433
8'8	0'433
8'4	0'438
7'8	0'447
7'4	0'451

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO

Adsorbente : C-3.2

Adsorbente : C-3.4

Diámetro (nm)	Volumen (cm ³ .g ⁻¹)
7500	0'003
5000	0'010
3750	0'010
3000	0'010
1500	0'014
1000	0'017
750	0'024
600	0'028
500	0'028
428	0'031
375	0'031
332	0'034
300	0'034
150	0'052
100	0'059
75	0'076
60	0'079
50	0'086
43	0'090
37	0'093
33	0'093
30	0'097
25	0'100
21	0'103
19	0'107
17	0'110
15	0'114
14	0'114
13	0'117
12	0'117
11	0'121
10	0'124
9'4	0'124
8'8	0'124
8'4	0'128
7'8	0'128
7'4	0'128

Diámetro (nm)	Volumen (cm ³ .g ⁻¹)
7500	0'000
5000	0'004
3750	0'010
3000	0'010
1500	0'018
1000	0'025
750	0'032
600	0'036
500	0'050
428	0'064
375	0'068
332	0'079
300	0'089
150	0'136
100	0'157
75	0'175
60	0'183
50	0'186
43	0'193
37	0'200
33	0'208
30	0'208
25	0'218
21	0'218
19	0'218
17	0'222
15	0'222
14	0'225
13	0'229
12	0'229
11	0'229
10	0'236
9'4	0'240
8'8	0'250
8'4	0'250
7'8	0'250
7'4	0'250

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO

Adsorbente : C-3.5

Adsorbente : C-3.6

Diámetro (nm)	Volumen (cm ³ .g ⁻¹)
7500	0'025
5000	0'032
3750	0'036
3000	0'040
1500	0'061
1000	0'068
750	0'076
600	0'094
500	0'104
428	0'119
375	0'130
332	0'137
300	0'144
150	0'195
100	0'220
75	0'227
60	0'234
50	0'241
43	0'252
37	0'256
33	0'256
30	0'256
25	0'259
21	0'259
19	0'267
17	0'270
15	0'274
14	0'277
13	0'281
12	0'288
11	0'292
10	0'292
9'4	0'295
8'8	0'303
8'4	0'303
7'8	0'306
7'4	0'306

Diámetro (nm)	Volumen (cm ³ .g ⁻¹)
7500	0'028
5000	0'060
3750	0'088
3000	0'092
1500	0'110
1000	0'123
750	0'133
600	0'155
500	0'170
428	0'186
375	0'196
332	0'215
300	0'221
150	0'294
100	0'328
75	0'354
60	0'363
50	0'376
43	0'385
37	0'391
33	0'398
30	0'407
25	0'417
21	0'423
19	0'433
17	0'442
15	0'448
14	0'451
13	0'461
12	0'467
11	0'470
10	0'483
9'4	0'489
8'8	0'499
8'4	0'502
7'8	0'511
7'4	0'515



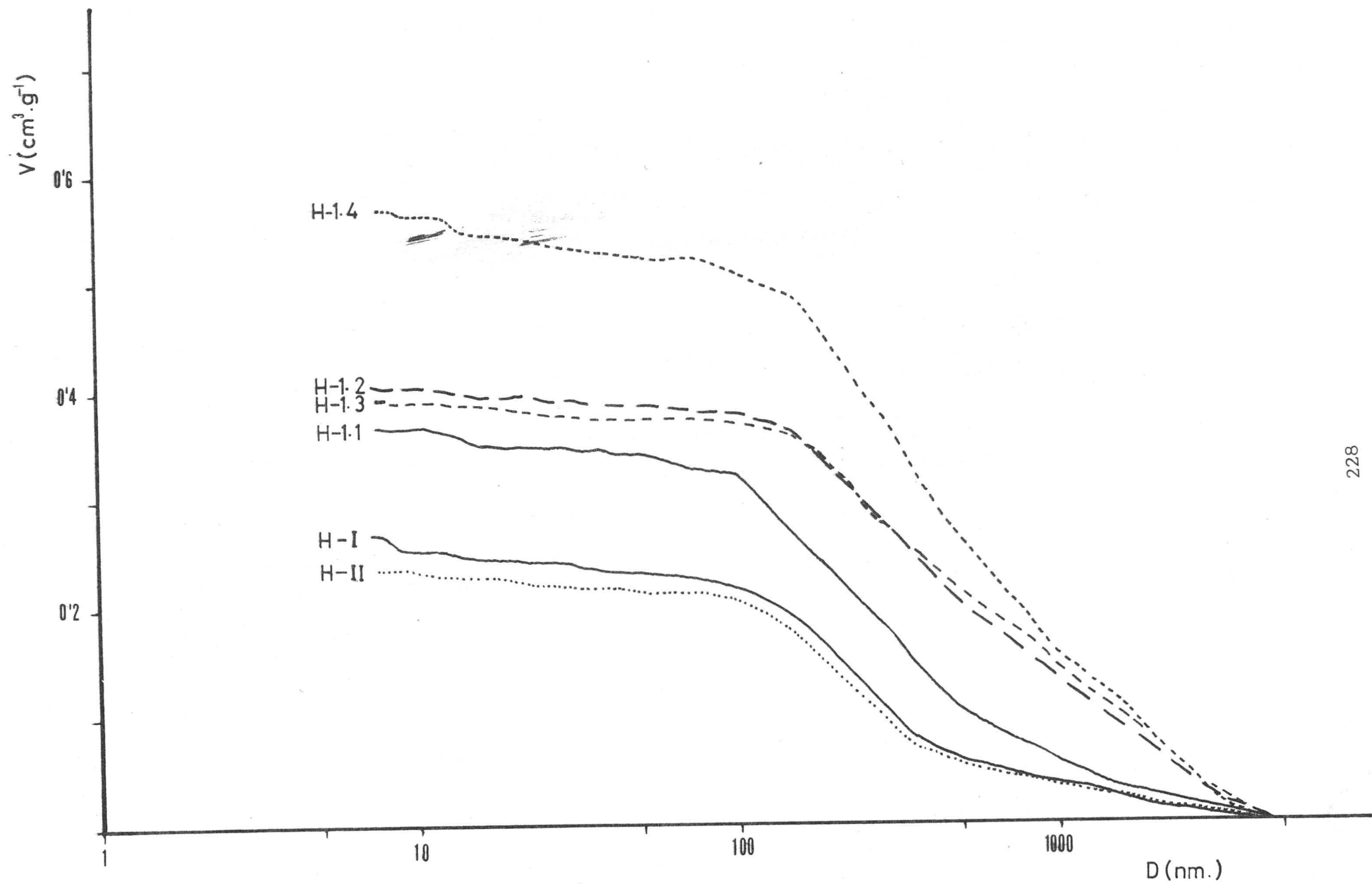


FIGURA 3.43.- Distribución de volúmenes de poros (porosimetría de mercurio)

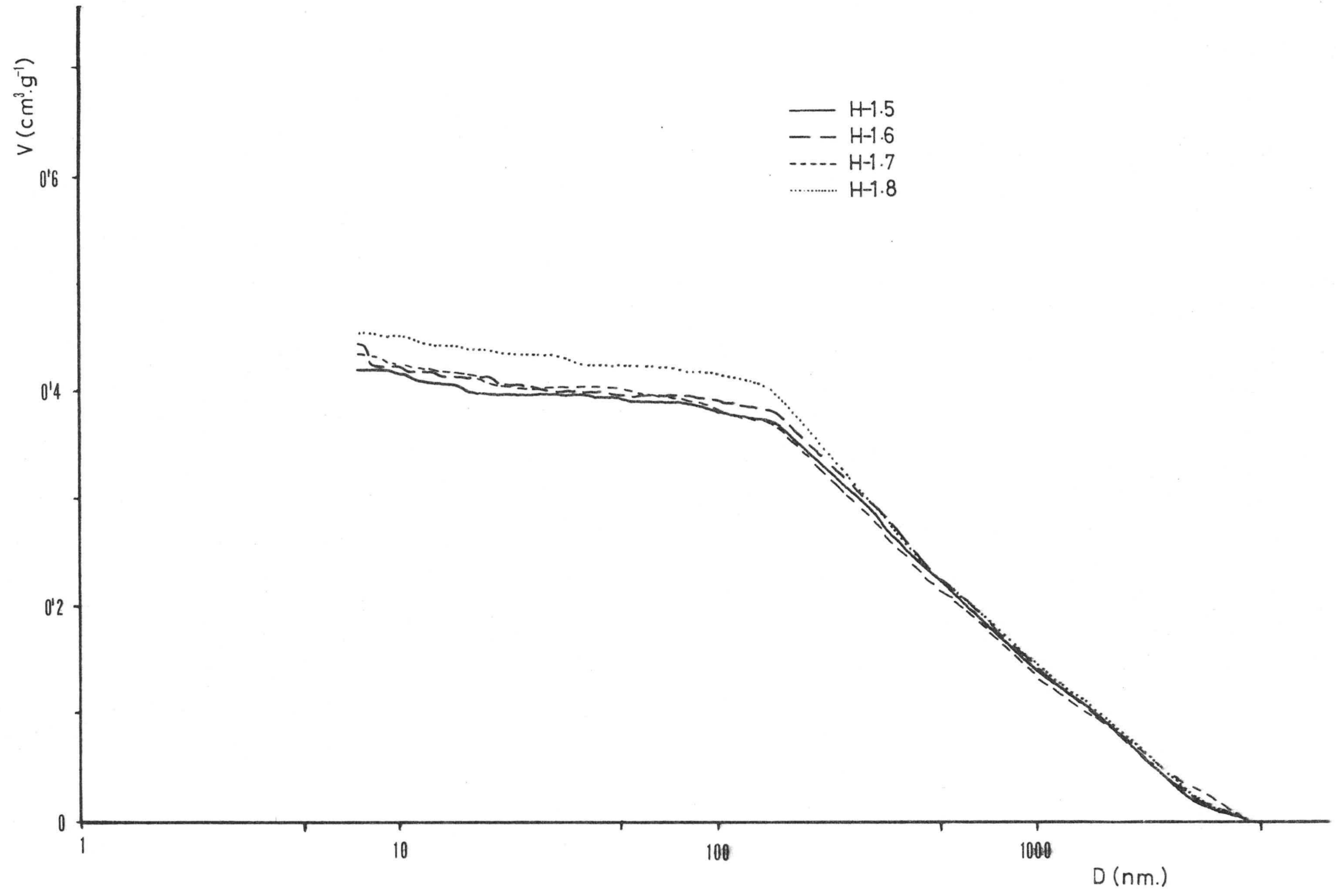


FIGURA 3.44.- Distribución de volúmenes de poros (porosimetría de mercurio)

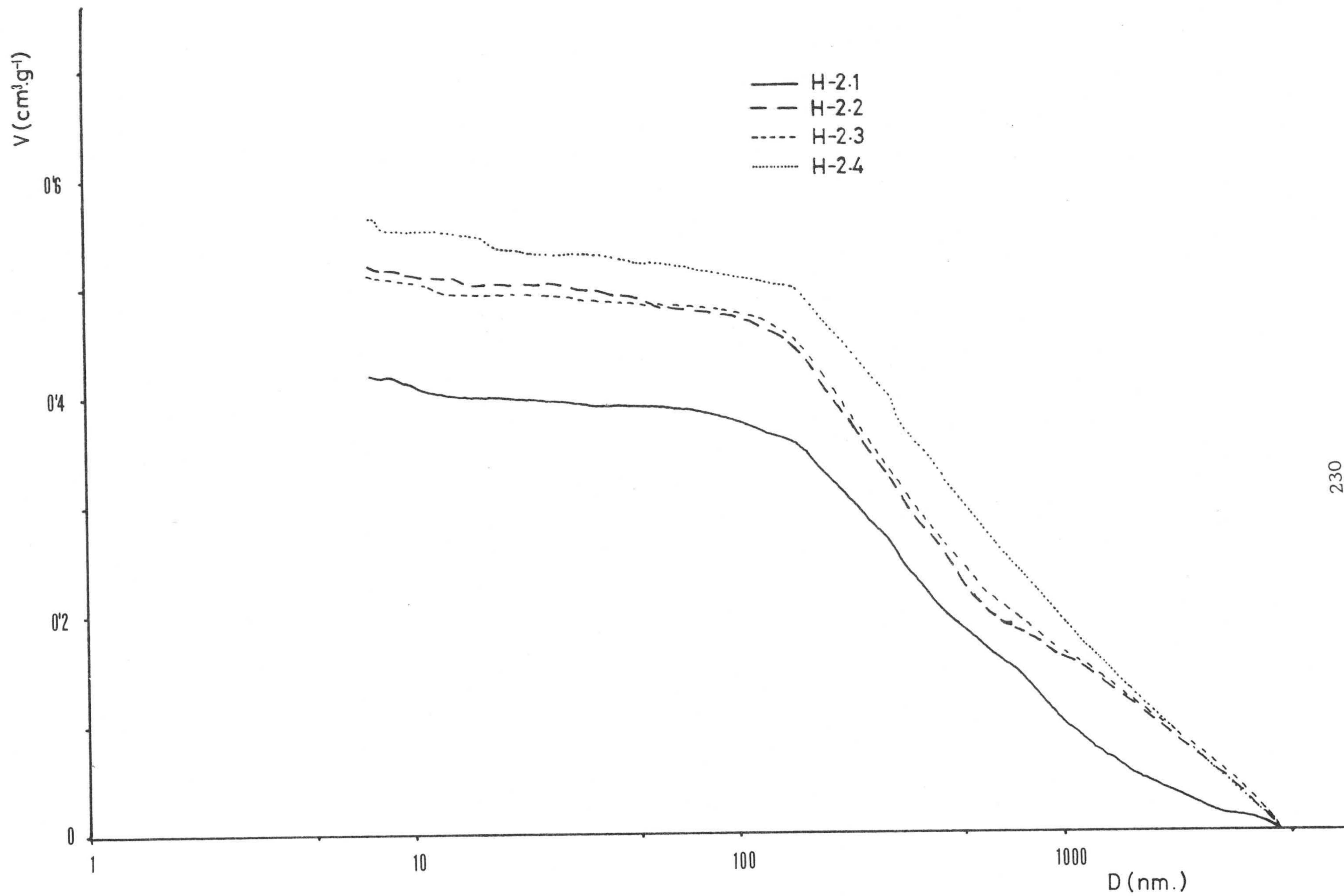


FIGURA 3.45.- Distribución de volúmenes de poros (porosimetría de mercurio)

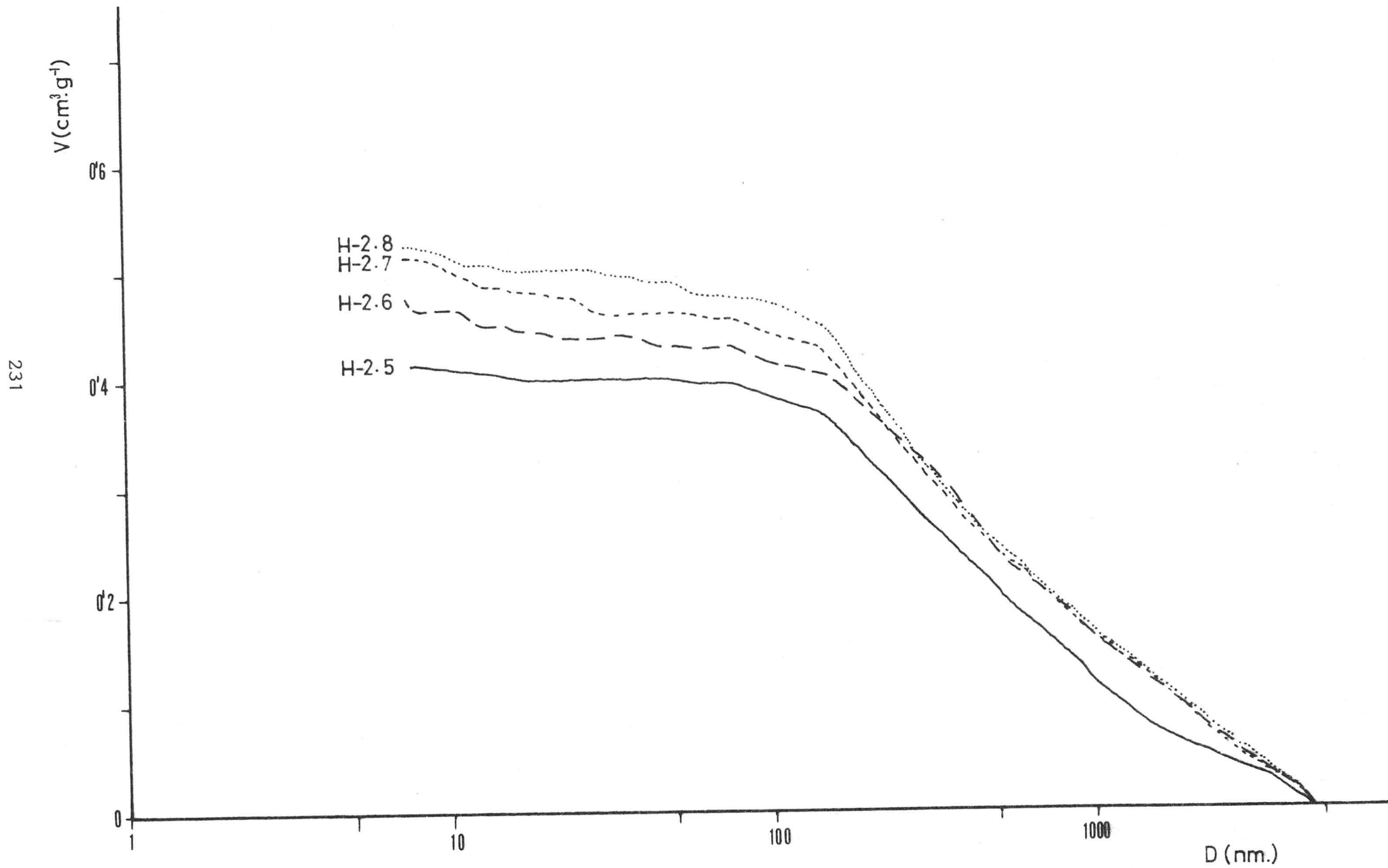


FIGURA 3.46.- Distribución de volúmenes de poros (porosimetría de mercurio)

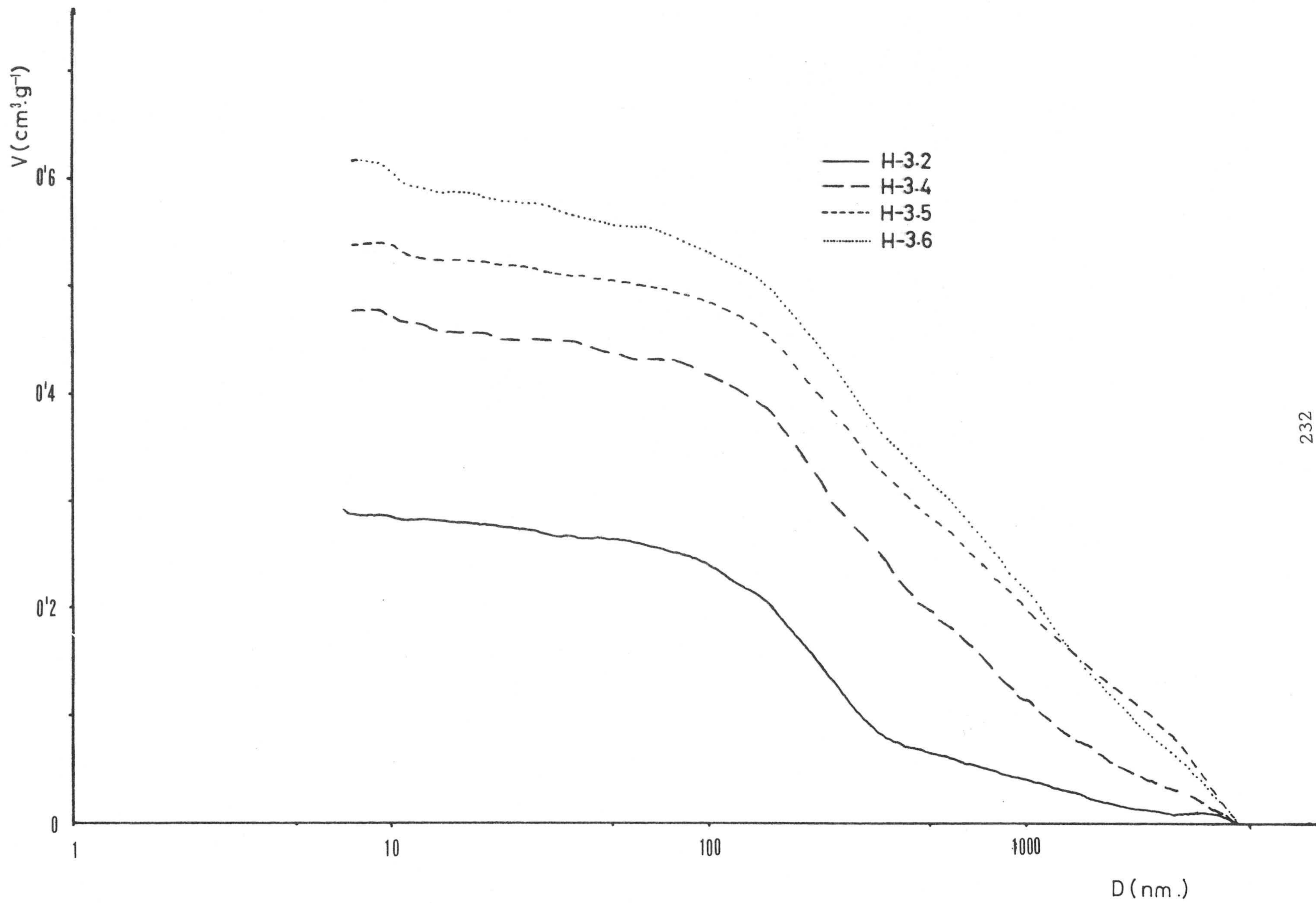


FIGURA 3.47.- Distribución de volúmenes de poros (porosimetría de mercurio)

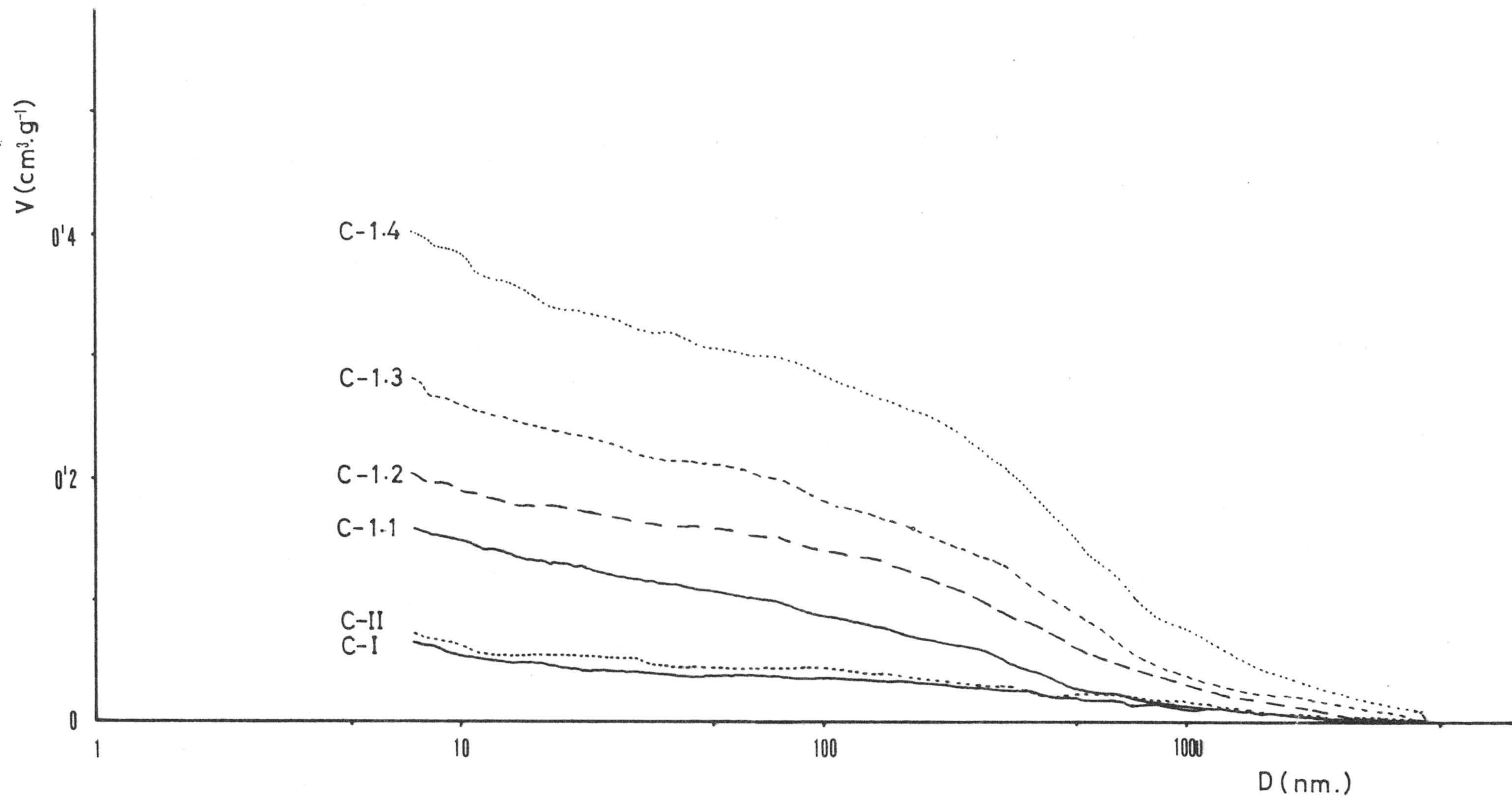


FIGURA 3.48.- Distribución de volúmenes de poros (porosimetría de mercurio)

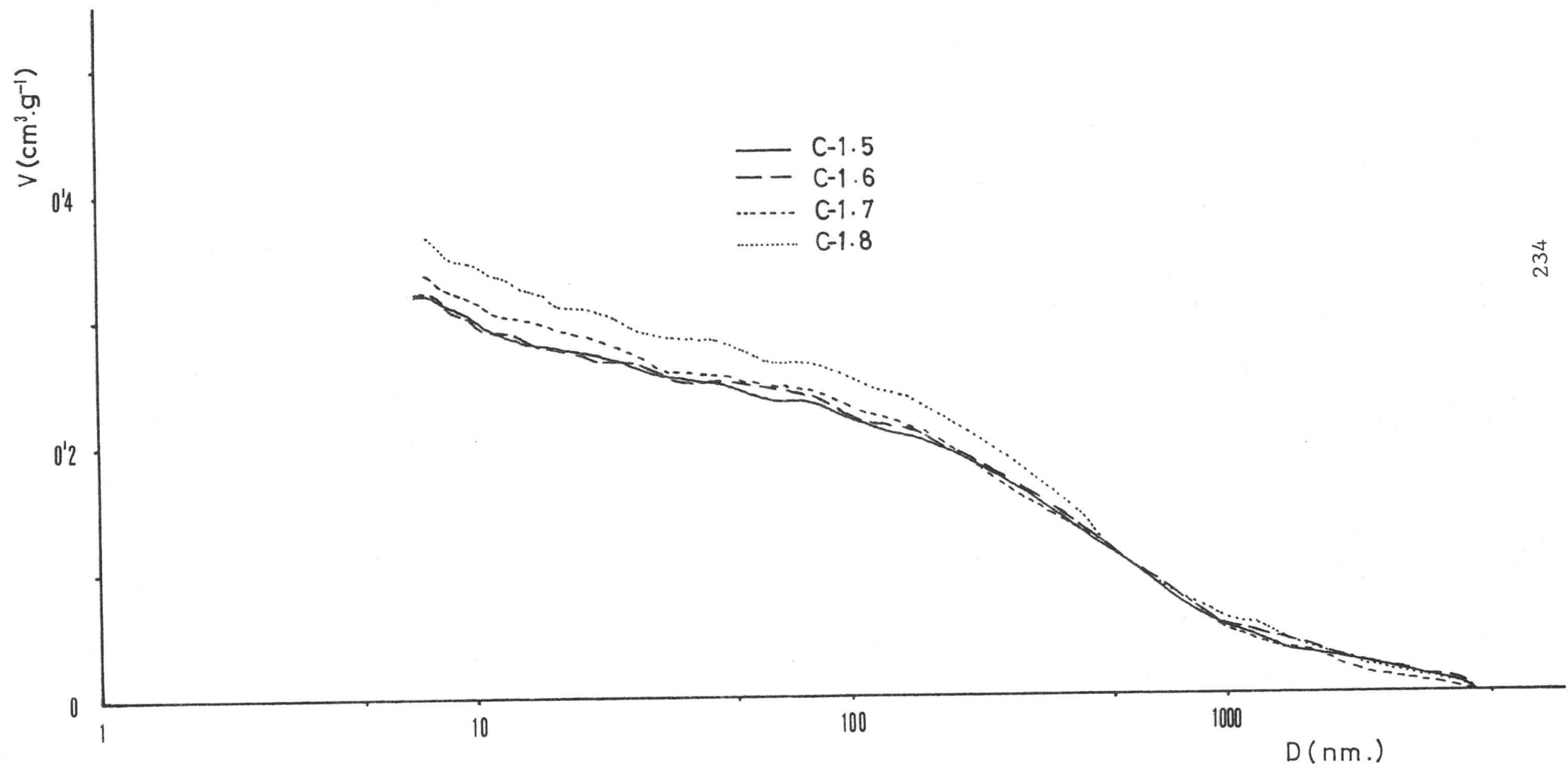


FIGURA 3.49.- Distribución de volúmenes de poros (porosimetría de mercurio)

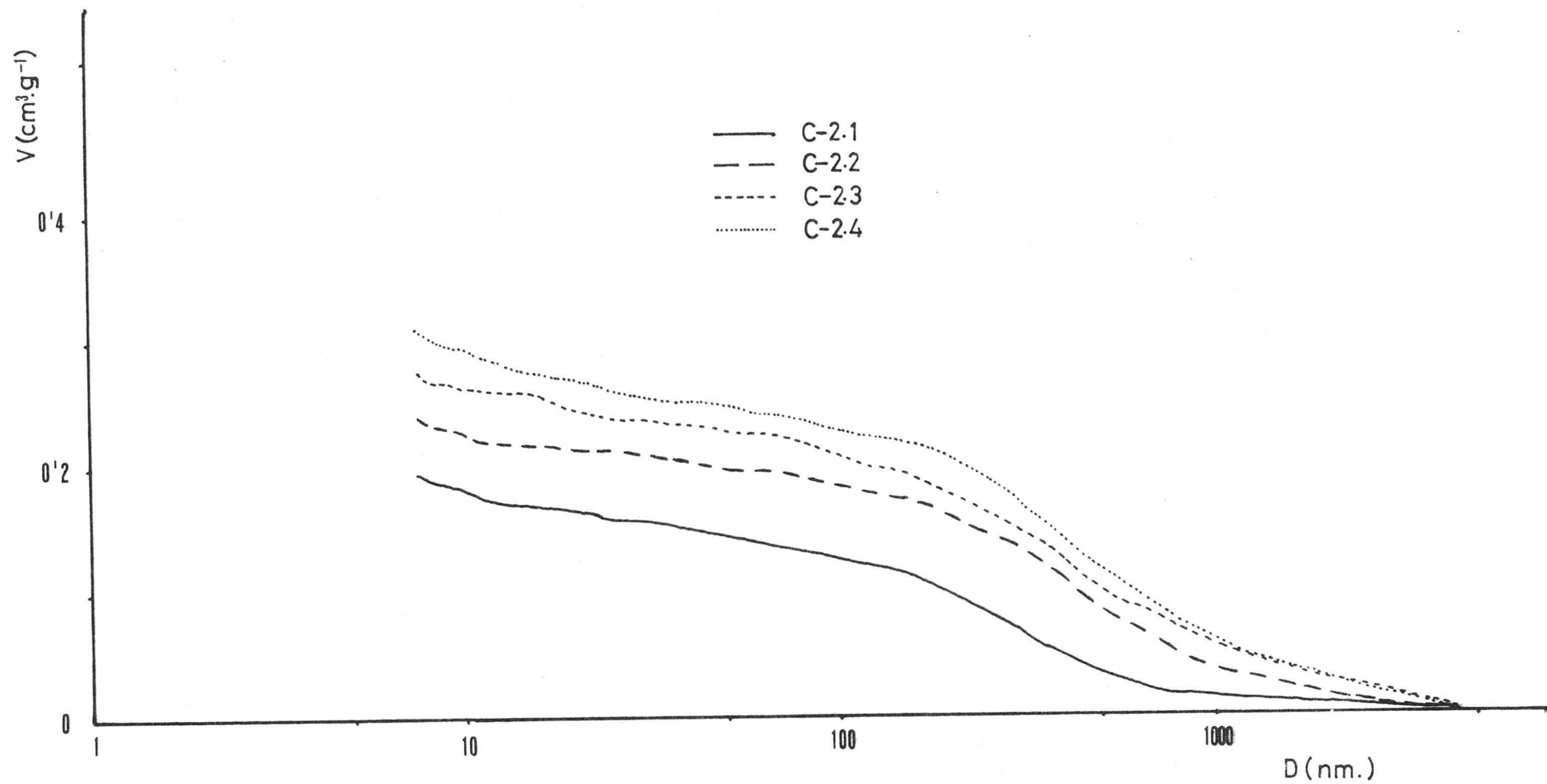


FIGURA 3.50.- Distribución de volúmenes de poros (porosimetría de mercurio)

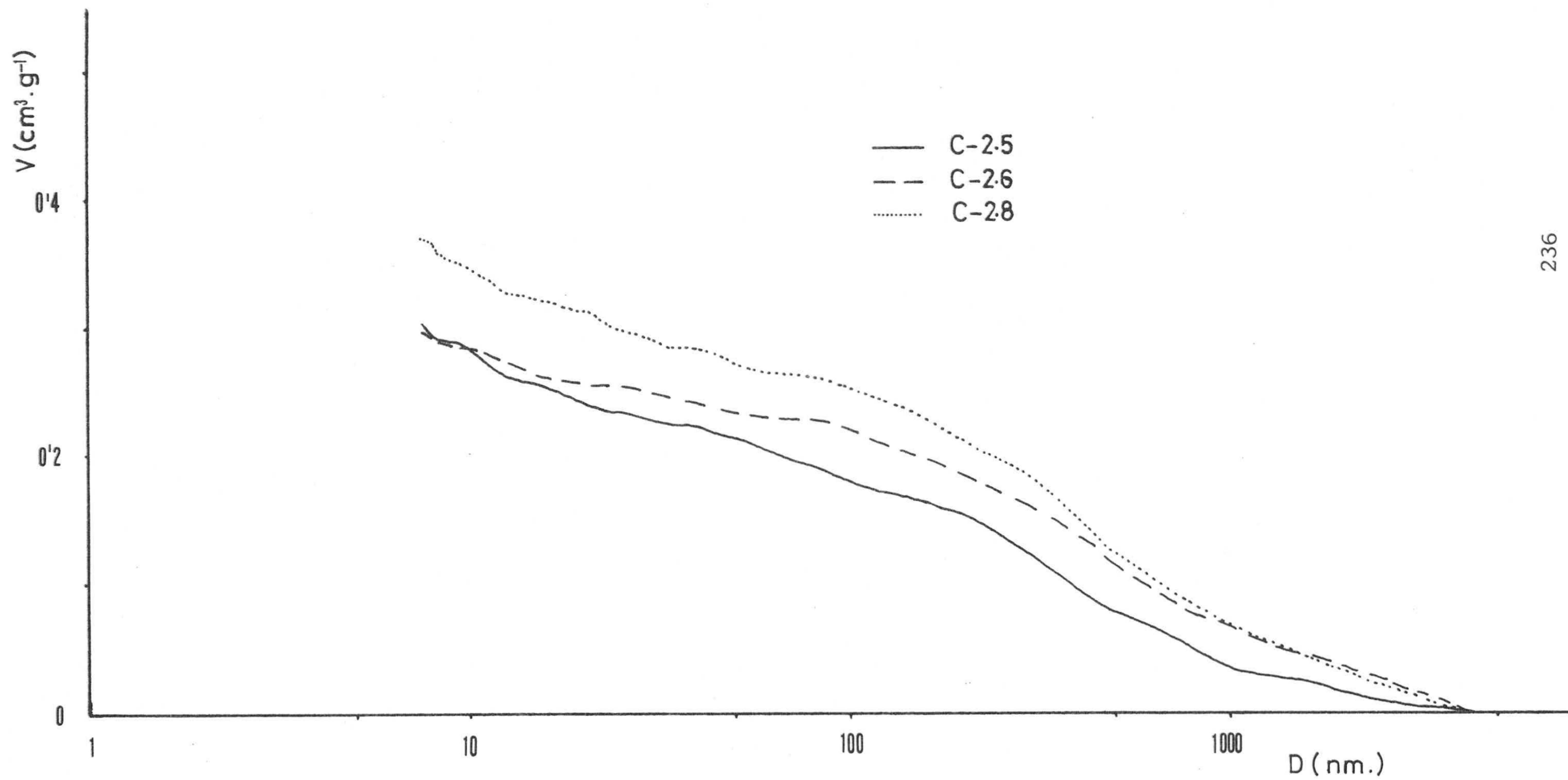


FIGURA 3.51.- Distribución de volúmenes de poros (porosimetría de mercurio)

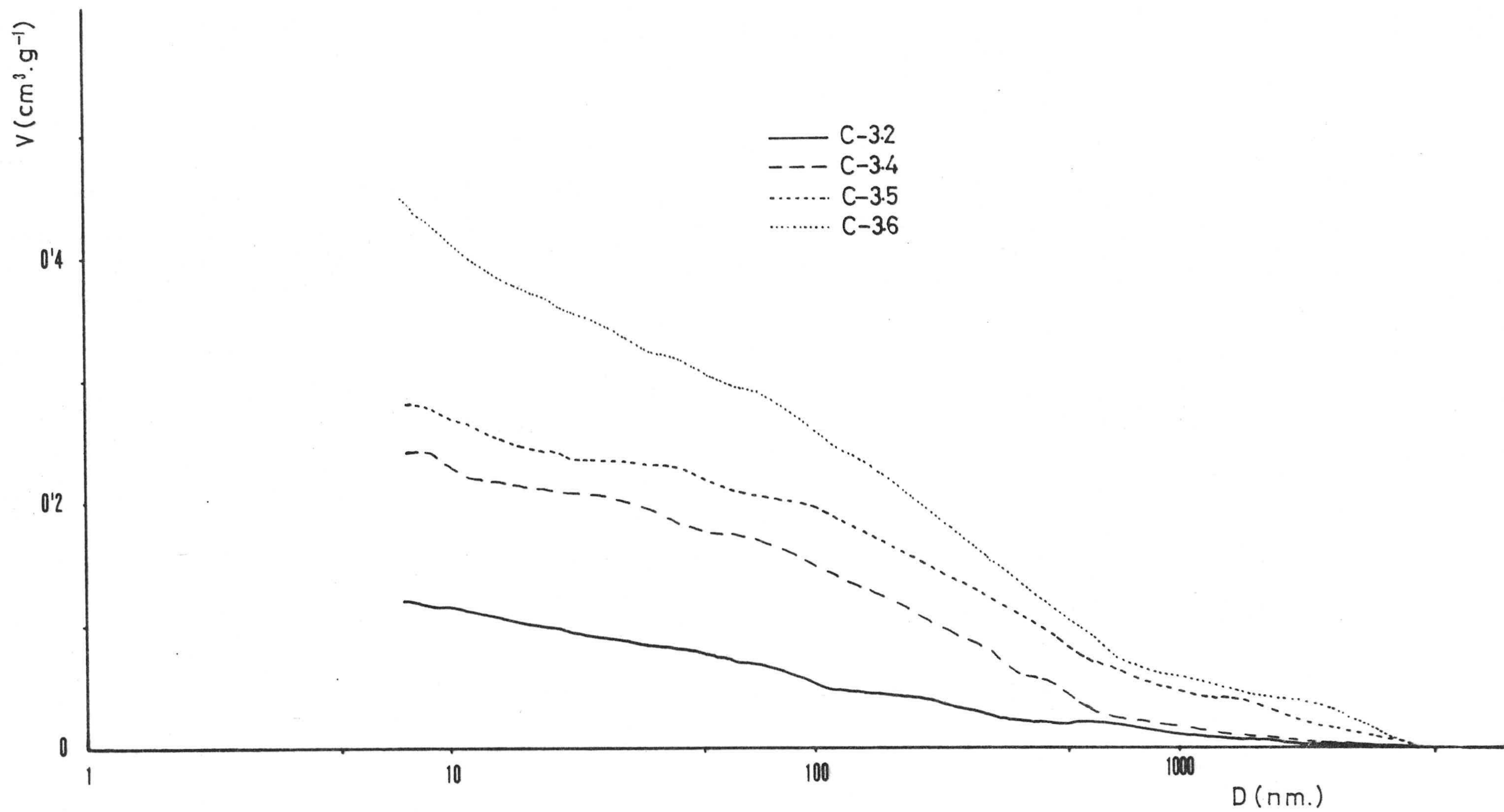


FIGURA 3.52.- Distribución de volúmenes de poros (porosimetría de mercurio)

TABLA 3.87

VOLUMENES DE POROS DEDUCIDOS POR POROSIMETRIA DE MERCURIO

Muestra	V_p ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{mac.}}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Contribución macro poros (%)	Muestra	V_p ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{mac.}}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Contribución macro poros (%)
H-1	0'280	0'229	82	C-1	0'080	0'049	61
H-11	0'247	0'216	87	C-11	0'088	0'060	68
H-1.1	0'388	0'342	88	C-1.1	0'169	0'099	59
H-1.2	0'529	0'501	95	C-1.2	0'243	0'179	74
H-1.3	0'628	0'602	96	C-1.3	0'306	0'207	68
H-1.4	0'714	0'652	91	C-1.4	0'421	0'303	72
H-1.5	0'583	0'543	93	C-1.5	0'359	0'260	72
H-1.6	0'575	0'524	91	C-1.6	0'367	0'270	74
H-1.7	0'609	0'555	91	C-1.7	0'393	0'286	73
H-1.8	0'546	0'509	93	C-1.8	0'405	0'285	70
H-2.1	0'454	0'411	91	C-2.1	0'202	0'134	66
H-2.2	0'593	0'557	94	C-2.2	0'273	0'215	79
H-2.3	0'589	0'556	94	C-2.3	0'309	0'241	78
H-2.4	0'712	0'660	93	C-2.4	0'386	0'303	78
H-2.5	0'521	0'489	94	C-2.5	0'330	0'205	62
H-2.6	0'593	0'528	89	C-2.6	0'362	0'285	79
H-2.7	0'596	0'520	87	C-2.8	0'451	0'334	74
H-2.8	0'598	0'546	91				
H-3.2	0'309	0'261	84	C-3.2	0'128	0'059	46
H-3.4	0'497	0'438	88	C-3.4	0'250	0'157	63
H-3.5	0'633	0'579	91	C-3.5	0'306	0'220	72
H-3.6	0'748	0'664	89	C-3.6	0'515	0'328	64

La técnica de porosimetría de mercurio permite también obtener una distribución de tamaño de poros en el intervalo de poros de hasta 7'5nm de diámetro. A partir de la curva integral de volúmenes de poros puede calcularse el volumen de mercurio (ΔV) penetrado en un intervalo de diámetro tomando el diámetro medio de este intervalo (\bar{D}) y representando $\Delta V / \Delta l g R$ frente a \bar{D} para todos los intervalos tomados tendremos la citada distribución. A título de ejemplo, se han representado varias distribuciones de tamaño de poros para carbones activos procedentes de ambos materiales (hueso de aceituna y cáscara de almendra) en las Figuras 3.53 y 3.54.

3.5.2.- DENSIDAD

La densidad de las muestras puede determinarse por medida del volumen de mercurio que desplaza el carbón al sumergirse en un volumen dado de este fluido. Antes de realizar las medidas de porosimetría de mercurio, se determina el peso del dilatómetro con el carbón y mercurio. Conociendo el volumen interno del dilatómetro vacío y la densidad del mercurio a la temperatura de llenado, se puede calcular el volumen desplazado por la muestra, mediante la siguiente ecuación :

$$V = V_d - \frac{(P_d + P_m + P_{Hg}) - (P_d + P_m)}{D_{Hg}} \quad (IX)$$

donde \underline{V} = Volumen desplazado.

$\underline{V_d}$ = Volumen del dilatómetro vacío.

$\underline{P_d}$ = Peso del dilatómetro.

$\underline{P_m}$ = Peso de la muestra.

$\underline{P_{Hg}}$ = Peso del mercurio .

$\underline{D_{Hg}}$ = Densidad del mercurio.

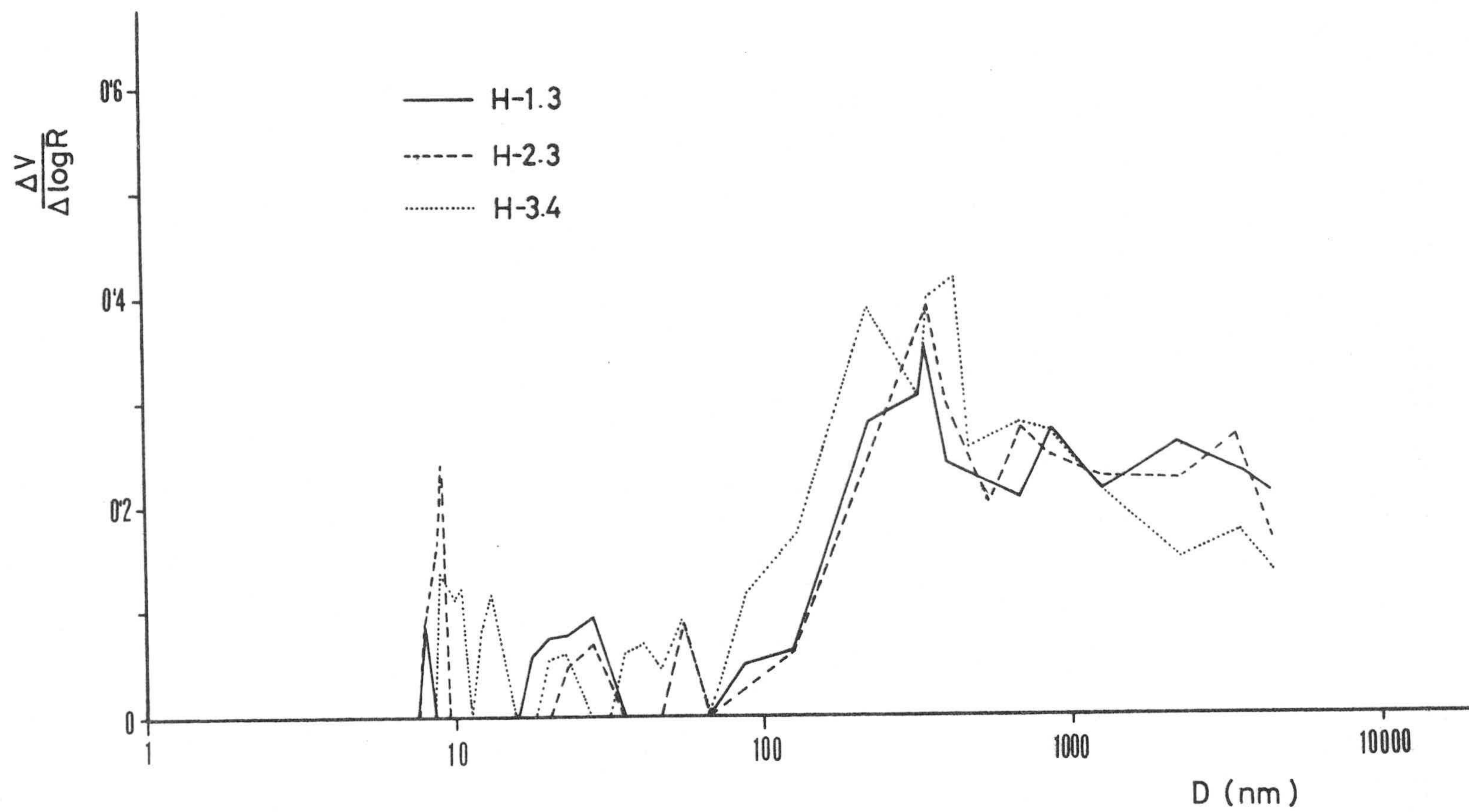


FIGURA 3.53.- Distribución de tamaño de poros (porosimetría de mercurio)

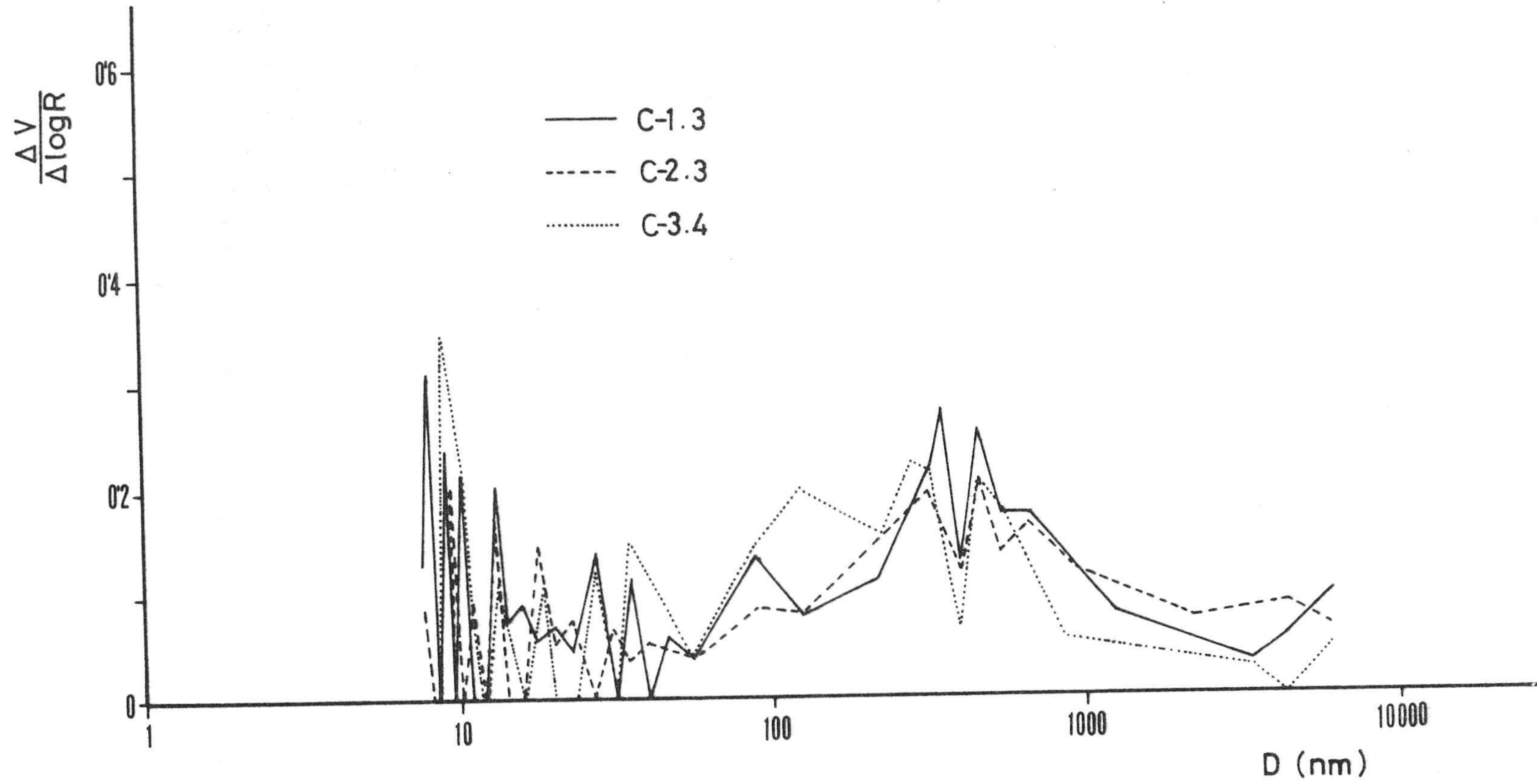


FIGURA 3.54.- Distribución de tamaño de poros (porosimetría de mercurio)

La densidad de la muestra se calcula por el cociente entre el peso de la misma y el volumen desplazado por ésta. En la Tabla 3.88 están relacionados los datos de densidad de mercurio, a 1Kg.cm^{-2} , de los carbones activos. También se adjuntan los datos correspondientes a la densidad cuando la presión aplicada al mercurio es de 2000Kg.cm^{-2} , es decir cuando el mercurio ha llenado los poros de hasta 7'5 nm de diámetro.

TABLA 3.88

DENSIDADES DETERMINADAS CON MERCURIO

Muestra	Densidad a 1 Kg.cm ⁻² (g . cm ⁻³)	Densidad a 2000 Kg.cm ⁻² (g.cm ⁻³)
H-I	0'96	1'31
H-II	0'92	1'19
H-1.1	0'86	1'29
H-1.2	0'72	1'16
H-1.3	0'72	1'31
H-1.4	0'61	1'08
H-1.5	0'70	1'18
H-1.6	0'68	1'12
H-1.7	0'67	1'13
H-1.8	0'63	0'96
H-2.1	0'85	1'38
H-2.2	0'76	1'38
H-2.3	0'73	1'28
H-2.4	0'62	1'11
H-2.5	0'71	1'13
H-2.6	0'70	1'20
H-2.7	0'67	1'12
H-2.8	0'63	1'01
H-3.2	1'01	1'46
H-3.4	0'76	1'20
H-3.5	0'71	1'28
H-3.6	0'58	1'03

Muestra	Densidad a 1 Kg.cm ⁻² (g . cm ⁻³)	Densidad a 2000 Kg.cm ⁻² (g.cm ⁻³)
C-I	1'15	1'27
C-II	1'19	1'33
C-1.1	1'08	1'32
C-1.2	0'99	1'30
C-1.3	0'85	1'15
C-1.4	0'67	0'93
C-1.5	0'81	1'14
C-1.6	0'78	1'09
C-1.7	0'72	1'00
C-1.8	0'66	0'90
C-2.1	1'06	1'35
C-2.2	0'97	1'32
C-2.3	0'83	1'12
C-2.4	0'72	1'00
C-2.5	0'78	1'05
C-2.6	0'73	0'99
C-2.8	0'64	0'91
C-3.2	1'21	1'43
C-3.4	0'81	1'02
C-3.5	0'88	1'20
C-3.6	0'64	0'96

IV.- DISCUSION DE RESULTADOS

IV.- DISCUSION DE RESULTADOS

En el presente capítulo se procederá al análisis y discusión de los resultados experimentales anteriormente descritos, relacionándolos con otros existentes en la bibliografía consultada.

4.1.- POSIBLES MEJORAS EN EL PROCESO DE PREPARACION DE CARBONES ACTIVOS

Las propiedades adsorbentes de un carbón activo dependen fundamentalmente del material de partida y de las condiciones de preparación (1). Se ha demostrado de una manera muy clara, desde las primeras investigaciones llevadas a cabo (41)(42), que el hueso de aceituna y la cáscara de almendra, como materiales de partida son productos de desecho muy útiles para la preparación de carbones activos. La carbonización de estos materiales en atmósfera de nitrógeno, seguida de una activación en atmósfera de dióxido de carbono produce carbones activos altamente microporosos, muy útiles para la adsorción física de gases (11)(31).

Una vez seleccionada la materia prima es necesario hacer constar que el proceso de preparación de los carbones activos antes mencionado, hace posible el realizar algunas modificaciones que conducen a un producto final con propiedades adsorbentes semejantes, o incluso superiores, pero que, al mismo tiempo, permita un mayor rendimiento global del proceso de preparación. Por este motivo, y dado que la temperatura a partir de la cual prácticamente no hay posterior eliminación de materia orgánica en el proceso de carbonización está alrededor de 600°C para estos materiales (Figura 3.1), y a esa temperatura la reacción del dióxido de carbono con el carbón ya producido es despreciable (41)(42), se pensó en la posibilidad de eliminar el proceso de carbonización con el siguiente ahorro

energético y de tiempo, y efectuar una activación directa de los materiales de partida en la que, lógicamente, ocurriría en principio una transformación del producto biológico en un carbonizado para, simultáneamente, ir reaccionando este último con el gas activante. Pruebas preliminares (97) dieron como resultado carbones activos con capacidades de adsorción de gases similares a las obtenidas cuando la preparación se efectuaba en dos etapas.

Por otro lado, el uso de otros agentes activantes diferentes al dióxido de carbono puede resultar ventajoso en la preparación de los carbones activos. Resultados anteriores (97) obtenidos al utilizar atmósfera de aire como agente activante, tanto del material carbonizado como del material original, aún cuando no fueron totalmente satisfactorios en las condiciones realizadas, permitieron observar un desarrollo considerable de los poros en la zona de meso y macroporosidad. No cabe duda de que, aunque la capacidad de adsorción de un carbón activo depende fundamentalmente del volumen de los microporos, un desarrollo adicional de los meso y macroporos será siempre favorable y permitirá la utilización de estos carbones activos tanto en la adsorción de gases y vapores como de solutos en disolución. Así, y con el fin de hacer más adecuados estos carbones activos para la adsorción en disolución, se ha continuado el uso de aire como agente activante, pero ahora, realizando una activación combinada de aire con dióxido de carbono, como más adelante se especifica.

4.1.1.- METODOS DE PREPARACION

De cuanto se acaba de exponer queda claro que la preparación de carbones mediante activación física, a partir del hueso de aceituna y de cáscara de almendra, permite ensayar algunas modificaciones al proceso de obtención con vistas a optimizar, a igualdad de propiedades adsorbentes de los productos obtenidos, el rendimiento y la economía de los procesos industriales. Por este motivo,

en la presente Memoria se han preparado , a partir de cada materia prima, tres grupos de carbones activos diferenciados entre sí en el método de preparación utilizado .

4.1.1.1.- Procesos previos al de activación

Cabe señalar que dos de los tres grupos antes mencionados parten de las materias primas -hueso y cáscara- previamente tratadas, una en atmósfera inerte y otra en atmósfera de aire, antes de efectuar el proceso de activación. El tercer grupo se obtiene por activación directa de la materia prima con dióxido de carbono.

A) Carbonización

El estudio del proceso de carbonización en función de la temperatura dió como resultado los datos de las Tablas 3.3 y 3.4, cuya representación gráfica constituye la Figura 3.1. En ella puede observarse que a partir de 200°C tiene lugar un descenso del rendimiento para ambos materiales (primero de una manera muy rápida, para después ir disminuyendo lentamente), como consecuencia de la transformación del material biológico y de la consiguiente eliminación de productos gaseosos, tal y como se comentó en el capítulo I (proceso general); estos procesos pueden considerarse finalizados cuando la temperatura del proceso es superior a 600°C. A partir de esta temperatura el rendimiento permanece constante, lo que indica que es aconsejable utilizar siempre una temperatura mínima de 600°C para el proceso de carbonización. Ahora bien, dado que se produce una variación en la textura porosa de un carbón, al ser tratado éste en atmósfera inerte, en función de la temperatura (98), se ha creído conveniente utilizar las temperaturas de 800°C y 850°C, para el proceso de carbonización; se han utilizado las mismas temperaturas en el proceso de activación de estos productos carbonizados con el fin de no sobrepasar la temperatura usada en la carbonización. Así, las muestras obtenidas en estas condiciones (Grupo 1) van a

poder ser comparadas con las obtenidas por activación directa a esas mismas temperaturas (Grupo 2) al haber sido sometidas ambas a una temperatura máxima de tratamiento de 800 y 850°C.

Dada la gran cantidad de producto carbonizado que se necesitaba para los procesos de activación, y al no disponer de horno suficientemente grande, en cada caso se realizaron numerosas carbonizaciones, procediendo después a mezclar y homogeneizar todos aquellos productos preparados en las mismas condiciones experimentales. En este sentido es necesario hacer constar que los procesos de carbonización eran perfectamente reproducibles y los rendimientos obtenidos para cada una de las condiciones experimentales impuestas eran coincidentes.

Los resultados del rendimiento de estas carbonizaciones se encuentran en las Tablas 3.1 y 3.2. Como cabía esperar de lo expuesto anteriormente, el rendimiento para cada uno de los materiales de partida es idéntico a ambas temperaturas e igual al obtenido en trabajos anteriores (41)(42), ya que el tiempo que se mantiene la muestra a esas temperaturas es más que suficiente para que se produzca completamente la carbonización del material. Como puede observarse, ambos subproductos agrícolas, como también ocurre en otros materiales usados para la preparación de carbones activos tales como madera, cáscara de coco etc., presenta un alto porcentaje de material destilable, que hace que el producto carbonizado tenga tan solo un rendimiento aproximado del 25% con respecto al material de partida.

B) Tratamiento con aire

Los resultados de los distintos tratamientos de los materiales de partida con aire se encuentran en las Tablas 3.5 y 3.6 para las series H y C, respectivamente.

Con objeto de no introducir muchas variables en este proceso previo al de activación, se ha fijado el tiempo de tratamiento en dos horas en todos los casos, y se han ensayado tres temperaturas (250, 300 y 350°C). Posteriormente se selecciona sólo una de ellas para la posterior activación en dióxido de carbono; dicha temperatura será, lógicamente, la más adecuada, es decir, la que produzca una mayor influencia positiva en las propiedades adsorbentes del carbón activo final. El intervalo de temperaturas de 250 a 350°C ha sido escogido como el más adecuado para su estudio ya que por debajo de 250°C no hay reacción apreciable del aire con el material de partida ni tampoco produce cambios sensibles en su aspecto externo. Por encima de 350°C la reacción del material con el aire empieza a ser más enérgica (97) y provocaría un descenso en el rendimiento global de preparación, por quemado del material de partida, que no compensaría el beneficio que pudiera obtener en las propiedades adsorbentes del producto resultante.

Los rendimientos obtenidos en estos procesos, tanto para la serie H como para la serie C (Tablas 3.5 y 3.6) son elevados y bastante superiores a los de los procesos de carbonización realizados a 800 y 850°C. Esto es lo que cabría esperar, puesto que la temperatura del tratamiento es muy inferior a 600°C y, por tanto, no ha habido una completa transformación del material de partida. De hecho, el aspecto externo de las muestras, como antes se ha mencionado, no es el que corresponde a un material carbonizado y, por otro lado, si estos materiales son tratados en atmósfera inerte a temperaturas superiores a 600°C tiene lugar un descenso muy notable en el rendimiento (97), como consecuencia de completarse la transformación del material biológico, con la correspondiente eliminación de productos volátiles y destilados. Asimismo, puede observarse una dependencia del rendimiento con la temperatura del tratamiento, que puede deberse, por un lado, a la transformación del material biológico antes comentada con la temperatura del proceso (Figura 3.1) y, por otro lado, a una reacción de oxidación del material con el oxí-

geno del aire, cuya velocidad aumenta con la temperatura (99) . Ahora bien, si se comparan estos rendimientos con los que se hubiesen obtenido en una carbonización a las temperaturas de 250, 300 y 350°C puede observarse que excepto para la muestra C-III, las pérdidas de peso que se experimentan a las temperaturas (Tabla 3.5 y 3.6) utilizadas son comparables a las observadas en la Figura 3.1. Esto indica que no hay reacción apreciable del aire con el material carbonoso o que dicha reacción es pequeña y, por lo tanto, el descenso del rendimiento o pérdida de peso que hubiese habido por quemado del carbón podría estar en parte compensado por una ganancia de peso como consecuencia de existir una quimisorción de oxígeno. Hechos similares se encontraron en trabajos anteriores en los que una activación con aire de un carbonizado de cáscara de almendra a temperaturas de alrededor de 300°C daba lugar a un ligero aumento de peso en la muestra (97).

En el caso de la muestra C-III, el rendimiento que le correspondería a la carbonización en nitrógeno es superior al del proceso de tratamiento con aire a 250°C. Esta diferencia no puede atribuirse a la reacción del aire con el material (dado que a las temperaturas de 300 y 350°C se hubiera acentuado mucho más esta diferencia de rendimiento); sin embargo, sí puede estar relacionada con las diferentes condiciones experimentales en las que se han llevado a cabo el proceso de carbonización y el tratamiento térmico con aire. Así, mientras que en los procesos de carbonización cuyos datos se exponen en las Tablas 3.3 y 3.4 una vez alcanzada la temperatura deseada se desconectaba el horno, en el tratamiento con aire de ambos materiales la temperatura máxima alcanzada se mantenía durante dos horas. Dado que a esa temperatura de 250°C, la pendiente de la curva de la Figura 3.1 disminuye drásticamente, el tiempo que se mantenga la muestra a dicha temperatura puede ser un factor decisivo en el rendimiento del producto final.

En conjunto se han obtenido tres muestras pertenecientes a la serie H y otras tres a la serie C en las que la reacción de quemado de estos materiales con el aire parece que va a ser despreciable dado que los rendimientos obtenidos son similares a los correspondientes a los procesos de carbonización a esas mismas temperaturas; sin embargo, el oxígeno quimisorbido en estas muestras va a jugar un papel importante en el desarrollo de las propiedades adsorbentes cuando estos materiales se sometan al proceso de activación que se realizará posteriormente a temperaturas muy superiores a las de estos procesos.

4.1.1.2.- Procesos de activación

Como se comentó en capítulos anteriores, la activación constituye, sin duda, la etapa más importante en el proceso de preparación de carbones activos ya que las propiedades adsorbentes de éstos están muy influenciadas por las condiciones en las que se haya realizado dicho proceso. En general, las variables que determinan el proceso de activación física de un determinado material de partida son la atmósfera oxidante y las condiciones de temperatura y tiempo de activación.

Para la activación se ha empleado dióxido de carbono, utilizando en todos los casos un flujo constante de gas de $80\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ y una velocidad de calentamiento del horno de $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. Por otro lado, se han seleccionado como temperaturas de activación las de 800 y 850°C y diferentes tiempos de activación, los cuales se describirán más adelante de una forma detallada. Ahora bien, en el presente trabajo se pretende resaltar la importancia de la naturaleza del material original que va a ser activado en las propiedades adsorbentes de los carbones activos resultantes. Por ello, y para ambas materias primas (hueso de aceituna y cáscara de almendra) han sido empleadas las mismas condiciones de activación y, dependiendo del proceso previo al de activación que se haya realizado, se han

obtenido tres grupos de muestras correspondientes a las series H y C, expresados en las Tablas 3.7 y 3.8, respectivamente.

Estos tres grupos quedaron ya identificados como Grupo 1 (que incluye los materiales que han sido carbonizados en atmósfera de nitrógeno y posteriormente activados) Grupo 2 (que comprende a los carbones activos obtenidos por activación directamente a partir de hueso de aceituna y cáscara de almendra) y Grupo 3 (en el que el proceso de preparación consta de un tratamiento previo con aire y posterior activación con dióxido de carbono).

Las condiciones de temperatura y tiempo de activación han sido muy similares en los tres grupos y para ambas series (H y C) con el fin de poder efectuar comparaciones entre grupos y deducir a grandes rasgos qué tratamiento de los aquí estudiados pudiera ser más favorable y qué condiciones de activación producirían mayor efectividad en la preparación de un carbón activo que va a ser utilizado en un determinado proceso de adsorción. Además dicho estudio permite también deducir qué material original puede resultar más favorable para la preparación de carbones activos.

Las temperaturas empleadas en estos procesos han sido las de 800 y 850°C, aunque lógicamente pueden utilizarse otras temperaturas, tanto inferiores como superiores a éstas (41)(42). Dichas temperaturas han sido seleccionadas por producir velocidades de activación moderadas que permitan obtener, en tiempos relativamente cortos (entre 8 y 20 horas), adsorbentes con muy distinto grado de quemado y, por tanto, con porosidad muy diferentes. Tomando como ejemplo el Grupo 1 de muestras de las Tablas 3.7 y 3.8, en dicho grupo se han incluido desde muestras con un alto rendimiento, ligeramente inferior al correspondiente al proceso de carbonización, lo que supone un grado de quemado aproximado de un 10% con respecto al producto carbonizado (muestras H-1.1 y C-1.1), hasta muestras con un grado de quemado del 76% y 57% (H-1.4 y C-1.4). Un grado de quemado inferior al 10% daría lugar a un carbón activo con una po-

rosidad poco desarrollada y, por tanto, de escasa aplicación en procesos de adsorción en disolución, por ser ésta porosidad inaccesible a todo tipo de solutos. Por otra parte, un carbón activo que proceda de estos materiales y que en su preparación se haya superado el grado de quemado correspondiente al de las muestras H-1.4 y C-1.4 no tendría gran aplicación industrial ya que, a pesar de que pudiese tener excepcionales propiedades adsorbentes, como podrá comprobarse posteriormente, su rendimiento de obtención sería muy pequeño presentando, al mismo tiempo muy baja resistencia mecánica y, por tanto, no ejercería adecuadamente sus funciones como carbón activo granular.

En términos generales, los resultados de los procesos de activación para los distintos grupos de muestras que componen las series H y C (Tablas 3.7 y 3.8) están muy influenciados por la temperatura y tiempo del proceso. Por ejemplo, a 800°C, al aumentar el tiempo de activación de 8 y 16 horas se observa un descenso en el rendimiento del proceso como consecuencia de la reacción entre el carbón y el dióxido de carbono, que se traduce en una eliminación de los átomos de carbono más activos; lógicamente, el descenso será mayor cuanto mayor sea la duración del proceso. Este descenso en el rendimiento es muy pequeño si se compara con el que se da a 850°C en este mismo intervalo de tiempo (de 8 a 16 h), para ambos materiales. Esto indica de una manera muy clara la influencia de la temperatura de activación en la velocidad de reacción del carbono con el gas oxidante. Así, para un tiempo de activación de 8 horas, y para el Grupo 1 de ambas series (H y C), la diferencia entre los rendimientos obtenidos por activación a 800°C (muestras H-1.1 y C-1.1) y 850°C (muestras H-1.3 y C-1.3) es de siete unidades para la serie H y de tres unidades para la serie C. Estas diferencias son superiores a las existentes entre las muestras activadas a la misma temperatura de 800°C pero utilizando tiempos de activación de 8 y 16 horas, que son de tres y dos unidades para las series H y C,

respectivamente. Estos resultados ponen de relieve que la temperatura de activación influye en el rendimiento del proceso de una manera mucho más marcada que la duración del tratamiento de activación, al menos en las condiciones ensayadas en este trabajo.

Con objeto de poder comparar más fácilmente los resultados correspondientes a los distintos grupos de muestras preparadas, se han representado en la Figura 4.1 para ambas series (H y C) los rendimientos de preparación en función de la duración del proceso de activación. Estos resultados han sido expresados como rendimiento global, obtenidos del proceso de preparación en su conjunto y definido como el cociente entre el peso del producto activo obtenido y el del material original necesario para su obtención. En primer lugar puede observarse que, a una temperatura fija y dentro de cada grupo de muestras, existe una buena linealidad en ambas series, H y C, entre el rendimiento del proceso de preparación y el tiempo de activación. Esta linealidad indica que la velocidad con que se está realizando el proceso de activación es constante, es decir, que la eliminación del material se efectúa de una manera uniforme y gradual y, por tanto, independiente de la porosidad que se vaya creando en el material. De hecho, esta relación lineal entre el rendimiento y el tiempo en el caso del Grupo 1 y a la temperatura de activación de 850°C incluye también a las muestras reactivadas, es decir, aquellas que provienen de los carbones activos H-1.3 y C-1.3, que, como se verá posteriormente, poseen una porosidad bastante desarrollada, lo que confirma la regularidad del proceso de activación. Asimismo queda reflejada en la Figura 4.1 la gran diferencia existente entre los resultados obtenidos a las temperaturas de 800 y 850°C. Esta diferencia va haciéndose mayor al aumentar el tiempo de activación, ya que las rectas correspondientes a estas temperaturas son divergentes y, por tanto, cabe esperar que solo a muy bajos porcentajes de quemado se obtengan rendimientos similares, es decir, cuando la duración del proceso sea tan pequeña que no haya habido activación.

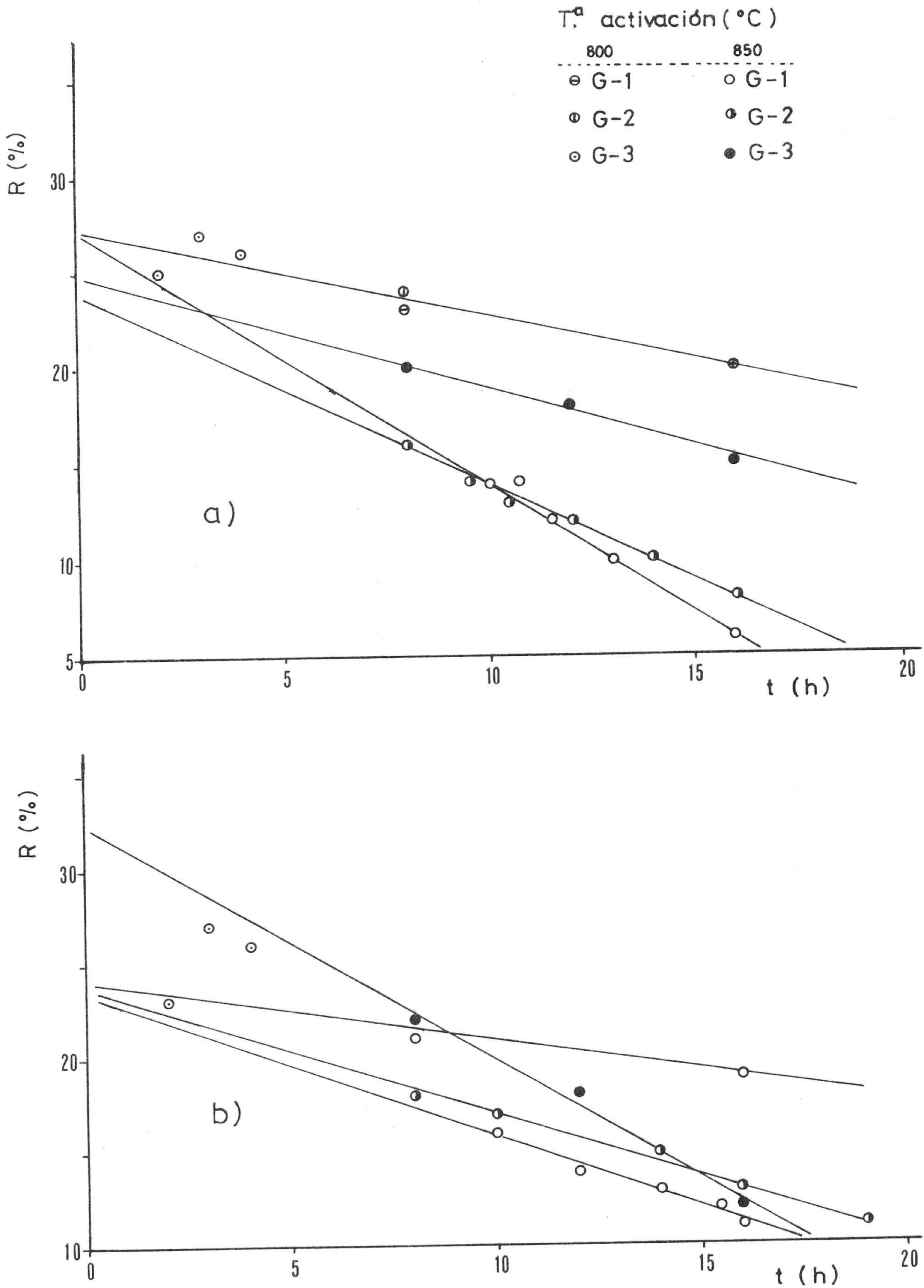


FIGURA 4.1.- Relación entre el rendimiento del proceso de preparación y el tiempo de activación. a) Serie H; b) Serie C

Los resultados expuestos en esta gráfica permiten apreciar algunas diferencias entre los distintos grupos de carbones activos, de acuerdo con el método de preparación, y con el material de partida utilizado :

Serie H

En la Figura 4.1 se aprecia que a una temperatura de activación de 800°C, las muestras correspondientes al Grupo 1 (aquellas que han sido carbonizadas y posteriormente activadas), Grupo 2 (muestras activadas directamente) y Grupo 3 (muestras que han sido sometidas a un tratamiento térmico con aire previo al de activación) presentan porcentajes globales de activación que dependen linealmente de la duración del proceso de activación. Esto quiere decir que a dicha temperatura el grado de quemado depende casi exclusivamente del tiempo de activación y muy poco del tratamiento previo al mismo. Además, el hecho de que la línea que definen estas muestras, extrapolada a tiempo de activación cero, corte al eje de ordenadas a un rendimiento del 27% (valor muy cercano al que corresponde al proceso de carbonización del hueso de aceituna), confirma que el tiempo de activación, con independencia del tratamiento previo realizado, es el factor determinante del grado de activación de los carbones activos resultantes, al mismo tiempo que refleja que a esta temperatura la activación se produce de una manera uniforme y constante en el intervalo de tiempos ensayado.

Cuando la temperatura de activación es de 850°C, la relación existente entre el rendimiento global del proceso y el tiempo de activación da como resultado tres líneas rectas bien diferenciadas entre sí que corresponden a cada uno de los tres tratamientos previos realizados. Las diferencias existentes entre el Grupo 1 y Grupo 2, aún cuando son prácticamente nulas para los tiempos de activación más bajos de los estudiados, van aumentando gradualmente, resultando más ventajosas para las correspondientes al Grupo 2 (muestras obtenidas por activación directa del hueso de aceituna) dado que los rendimientos, a igualdad de tiempos de activación, son

superiores. Si se comparan los resultados del Grupo 3 (es decir, de las muestras que han sido obtenidas por tratamiento con aire de la materia prima y posterior activación con dióxido de carbono) con las de los Grupos 1 y 2, se observa que los rendimientos obtenidos en aquel grupo son muy superiores a los correspondientes a los otros dos y que las diferencias se van haciendo cada vez mayores al aumentar el tiempo de activación. Este comportamiento es, en principio, contrario al que cabría esperar ya que el tratamiento con aire del material original daría lugar a una formación de complejos superficiales de oxígeno que favorecerían la posterior activación del material, mientras que lo que ocurre es justamente lo contrario. Así, aún a tiempos de activación relativamente bajos (8 horas), la diferencia en el rendimiento de este Grupo 3 con respecto a los otros grupos es de cuatro unidades. Esta diferencia, en términos de pérdida de peso con respecto a un carbonizado, corresponde a un grado de quemado de alrededor del 15% que, como se verá posteriormente, produce una variación bastante sensible en las propiedades adsorbentes del sólido. Cuando el tiempo de activación es de 16 horas se encuentra la máxima diferencia estudiada entre los Grupos 1,2 y 3. Mientras que entre las muestras H-1.4 y H-2.4, correspondientes a los Grupos 1 y 2, hay una diferencia de dos unidades en el rendimiento global (diferencia que ya es apreciable), existen nueve unidades de diferencia entre los rendimientos de las muestras H-1.4 y H-3.6 (Grupos 1 y 3, respectivamente). Dado que todas estas muestras han sido obtenidas en idénticas condiciones experimentales de activación y solo difieren en el tratamiento previo que se les ha dado en cada caso, estos resultados, contrarios a lo que ocurría cuando la activación se hace a 800°C, ponen de manifiesto la importancia que puede tener el tratamiento previo cuando la temperatura de activación es de 850°C. Todo esto va a dar lugar a que una muestra como la H-3.6 sea muy ventajosa respecto a las restantes al tener una densidad alta y unas propiedades mecánicas similares a las de las muestras de los Grupos 1 y 2, con el mismo rendimiento pero con propiedades adsorbentes muy superiores, como se verá posteriormente.

Igual que ocurría con la activación a 800°C, el corte de las líneas que representan a los tres grupos de muestras con el eje de ordenadas, correspondiente a tiempo de activación cero, ocurre a valores de rendimiento del orden del 24-26 % , muy cercanos al del carbonizado, lo que induce a pensar que el tratamiento del hueso de aceituna con aire a 300°C no se diferencia sensiblemente del proceso de carbonización en cuanto a rendimiento se refiere. Ahora bien, queda perfectamente claro que dicho tratamiento con aire ha originado una variación en la composición y/o en las propiedades superficiales del material tratado, que trae consigo una variación en la velocidad de reacción de éste con el dióxido de carbono a 850°C.

Por tanto, en la serie de carbones activos procedentes de hueso de aceituna, existen diferencias en los rendimientos entre los distintos carbones activos preparados, de acuerdo con la temperatura y tiempo de activación utilizados, cualquiera que sea el tratamiento previo que se le haya dado al material. Sin embargo, la activación a 850°C diferencia los distintos grupos de muestras obtenidos en el sentido de que la velocidad de reacción existente en ellos es distinta, como consecuencia del tratamiento previo al de activación que se le haya dado al material de partida.

Serie C

En la representación gráfica del rendimiento global del proceso en función del tiempo de activación para esta serie (Figura 4.1) cabe destacar, en primer lugar, una buena linealidad en los resultados obtenidos cuando éstos se agrupan de acuerdo con la temperatura de activación y con el tratamiento previo a que haya sido sometida la materia prima (cáscara de almendra). A la temperatura de activación de 800°C se observa que no hay prácticamente diferencia cuando la activación se ha realizado directamente a partir de la cáscara de almendra (Grupo 2) y cuando se ha llevado a cabo

partiendo del carbonizado (Grupo 1). Estos resultados están de acuerdo con el hecho de que a temperaturas inferiores a 800°C la reacción de un material carbonoso con dióxido de carbono es prácticamente nula (6). En consecuencia, en la primera etapa de la activación directa, es decir, cuando se eleva la temperatura del horno en atmósfera de dióxido de carbono, no se está produciendo realmente reacción y lo que está ocurriendo es sólo un proceso de carbonización muy semejante al que tiene lugar en atmósfera inerte de nitrógeno, con una pérdida de peso y un comportamiento similar al encontrado en la Figura 3.1. Por este motivo, cuando la temperatura del horno se mantiene constante a 800°C durante un número determinado de horas, el porcentaje de quemado producido en las muestras de los Grupos 1 y 2 va a ser muy parecido. Posteriormente se podrá comprobar si el tiempo que permanece la muestra en atmósfera inerte (etapa que no ha existido para las muestras del Grupo 2), va a influenciar la textura porosa del producto final.

Si se representan en la misma figura las muestras tratadas con aire y posteriormente activadas a 800°C (muestras C-3.1, C-3.2 y C-3.3), aunque no pueden compararse con las muestras correspondientes a los Grupos 1 y 2 ya que los tiempos de activación utilizados son muy diferentes (Tabla 3.8), puede observarse que sólo la muestra C-3.3 (la tratada a 350°C con aire y posteriormente activada durante solo dos horas) se comporta de forma similar a las de los Grupos 1 y 2. En el caso de las otras dos muestras (las tratadas con aire a 250 y 300°C y activadas a tiempos superiores) se aprecia que el rendimiento es mayor al que cabría esperar. Estos resultados parecen indicar que el tratamiento de la materia prima con aire afecta a los valores del rendimiento del producto final, posiblemente debido a que la descomposición del material original ocurre de forma diferente al del proceso de carbonización como consecuencia de la presencia del oxígeno a estas temperaturas, a las que tiene lugar la eliminación de los productos volátiles y destilados. El resultado final es que el rendimiento del proceso de prepa-

ción es muy superior al que corresponde incluso al producto que solo ha sido carbonizado. Lógicamente esto no sucede en la muestra tratada con aire a 350°C dado que la liberación de materias volátiles se ha efectuado en su mayor parte (Figura 3.1) y, por tanto, el mecanismo de descomposición del material se verá poco afectado. Por otro lado, en todas las muestras tratadas con aire cabe esperar que los complejos superficiales de oxígeno formados en el material como consecuencia de una fuerte quimisorción del oxígeno del aire aumenten notablemente al aumentar la temperatura (100).

Al igual que ocurría con la serie H, cuando la temperatura de activación es de 850°C, quedan definidos perfectamente los tres grupos de muestras (Figura 4.1). En el primer grupo están incluidas todas las muestras que han sido carbonizadas a 850 °C durante dos horas y posteriormente activadas a esa misma temperatura así como las denominadas muestras reactivadas y que han sido preparadas utilizando como materia prima el carbón activo C-1.3 (Tabla 3.8). Dado que hay una buena linealidad entre ambos subgrupos de muestras puede deducirse que la velocidad de activación en dióxido de carbono a 850°C es igual cuando se parte de un carbonizado que cuando se parte del propio carbón activo obtenido de dicho carbonizado, lo cual sugiere que la velocidad de reacción no está influenciada por la porosidad que tenga el material o que vaya adquiriéndola con la activación y que el único factor determinante del grado de quemado resulta en este caso ser la duración del proceso. Así, las muestras C-1.4 y C-1.8, con rendimientos del 11% y activados partiendo de un carbonizado y de un carbón activo, respectivamente, también poseen aproximadamente el mismo tiempo total de activación, próximo a 16 horas. Posteriormente se estudiará si el haber efectuado la activación en una o en dos etapas puede tener influencia en las propiedades adsorbentes.

El segundo grupo de muestras presenta un comportamiento similar al primero en cuanto a velocidad de reacción se refiere ,

siendo los rendimientos muy parecidos entre sí cuando el tiempo de activación es pequeño (de alrededor de 8 horas). Al ir aumentando éste, las diferencias entre ambos grupos van haciéndose mayores y en el caso de la muestra C-2.8, que posee un rendimiento del 11% (Tabla 3.8), la activación se efectuó durante 19 horas mientras que en la muestra C-1.8, con solo 15'5 horas, se llegó a resultados semejantes.

En cuanto al Grupo 3, su comportamiento es muy distinto al encontrado en los grupos anteriores aunque también existe relación lineal entre el rendimiento global del proceso y el tiempo de activación. Sin embargo, mientras que hay una gran diferencia en el rendimiento cuando el tiempo de activación es bajo (22% para la muestra C-3.4 y 18% para las muestras C-1.3 y C-2.3), estas diferencias se hacen muy pequeñas cuando la duración del proceso es superior (12% para la muestra C-3.6 frente a un 11% y 13% para las muestras C-1.4 y C-2.4). Estos resultados hacen pensar que el tratamiento con aire da lugar a la formación de grupos superficiales de oxígeno en el material (C-III, C-IV y C-V) que posteriormente pueden intervenir directamente en la activación, dando como resultado una mayor velocidad de la misma que la encontrada en las muestras de los Grupos 1 y 2 como se deduce de la mayor pendiente negativa de la recta que une las muestras del Grupo 3.

Es de resaltar que la extrapolación de las líneas correspondientes a los Grupos 1 y 2 cortan al eje de ordenadas a un valor de alrededor del 24%, rendimiento que corresponde al de un producto carbonizado de este mismo material (cáscara de almendra) mientras que la línea que une los resultados de las muestras del Grupo 3 corta al eje de ordenadas en un valor del rendimiento del 32%, que es muy superior al rendimiento obtenido de un proceso de carbonización directa. Suponiendo que la relación entre el rendimiento y el tiempo de activación para el Grupo 3 se mantuviera lineal en su totalidad, el valor del 32% confirma que el mecanismo de descomposición del material, como antes se ha expuesto, se ha modificado con respecto al del proceso de carbonización por la acción del aire a las

temperaturas estudiadas. Por tanto, cabe resaltar que las muestras pertenecientes al Grupo 3 poseen mayor rendimiento que las de los Grupos 1 y 2, aunque estas diferencias van disminuyendo al aumentar el tiempo de activación, dado que el producto C-IV (utilizado como material de partida) es más reactivo posiblemente por la presencia e inestabilidad de los complejos superficiales formados.

4.1.2.- CARACTERIZACION DE LAS MUESTRAS

El estudio de la textura porosa y de la capacidad de adsorción en función de la materia prima empleada y de los distintos tratamientos utilizados va a permitir obtener importantes deducciones. Para poder llevar a cabo una caracterización completa de estos adsorbentes se ha hecho uso de la técnica de adsorción física de gases que, como se sabe, es ampliamente utilizada en sólidos adsorbentes de todo tipo (101)(102), por suministrar información tanto del volumen de poros como del área de los mismos. Ahora bien, dado que en los carbones activos hay una gran variedad de poros y existen pruebas evidentes de las diferencias de comportamiento en éstos (103) (104), en muchos casos no es suficiente determinar la superficie o el volumen total sino que es necesario hacer una estimación independiente de cada una de las clases de poros. De ahí que se necesite el uso de otras técnicas complementarias, tales como la adsorción de solutos en disolución y la porosimetría de mercurio, que por sí solas no permiten una caracterización total del material, pero que junto con la técnica de adsorción física de gases permiten una información de toda la gama de poros existente en el sólidos.

4.1.2.1.- Isotermas de adsorción

El comportamiento de un adsorbente frente a un gas o soluto en disolución viene reflejado por la isoterma de adsorción ,

dado que suministra información no solo de la cantidad que es retenida por el sólido sino también en la forma en que ésta ocurre al ir aumentando la presión del gas o la concentración de soluto en la disolución.

Con objeto de estudiar las isotermas de adsorción de una forma sistemática y para todas las muestras preparadas, se describirá separadamente el estudio de la adsorción de gases y de solutos en disolución, de acuerdo con el adsorbato utilizado.

A) Adsorción de gases

La técnica de adsorción física de gases es, sin duda, la más utilizada para la caracterización de sólidos adsorbentes. Ahora bien, la selección de los adsorbatos ha de hacerse cuidadosamente de tal manera que, por un lado, entre el adsorbente y el gas existan sólo interacciones físicas y, por otro lado, que los parámetros que definen la textura porosa del adsorbente, es decir, el área equivalente y el volumen de los poros se acerquen lo más posible a la realidad.

La adsorción de N_2 a 77K presenta ciertas ventajas respecto a otros gases (11) ya que, por un lado, es un molécula muy inerte y dado que no posee momento dipolar, la interacción química de ésta con la superficie del adsorbente es relativamente débil; por otro lado, es una molécula muy pequeña y por tanto puede tener más acceso a la superficie interna de estos carbones activos. Ahora bien, cuando se aplica este adsorbato a sólidos microporosos, como se señaló en el capítulo anterior, se produce un llenado de los microporos con nitrógeno en estado parecido al del líquido, incluso a bajas presiones relativas (11), lo que daría lugar a que los resultados obtenidos no sean totalmente satisfactorios.

En 1964, Lamond y Marsh (105) sugirieron el uso del CO_2 como adsorbato más adecuado para evaluar la superficie equivalente de carbones que presentan poros cuyas dimensiones, o las de

sus aperturas, sean comparables a las de las moléculas de adsorbato. Las principales características de la molécula de CO_2 como adsorbato son sus pequeñas dimensiones y el poseer una temperatura crítica elevada (340K), lo que permite estudiar la adsorción a una temperatura relativamente elevada, minimizando las limitaciones originadas por efectos de difusión activada (106). Dichos autores (105) piensan, por otro lado, que dada la estructura turbostrática de estos carbones, el potencial de adsorción para la molécula de dióxido de carbono a la temperatura de 273K es suficientemente elevado como para que tenga lugar una adsorción apreciable y, al mismo tiempo, para que las atracciones moleculares, en la interfase sólido-gas, sean suficientemente grandes como para que el llenado de los microporos esté impedido cuando la adsorción se realice a bajas presiones relativas. En términos más generales, la adsorción de CO_2 en la superficie de un carbón puede estar limitada a una monocapa como consecuencia de la intensa interacción cuadropolar de las moléculas de CO_2 con los enlaces π de la superficie del carbón.

Estas consideraciones se han tenido en cuenta a la hora de caracterizar las muestras de carbón activo preparadas y por ello se han utilizado como adsorbatos N_2 a 77K y CO_2 a 273K. Para la determinación de las isothermas de adsorción, tanto de N_2 a 77K como de CO_2 a 273K, es necesario que el tiempo de contacto entre el adsorbente y el gas sea suficiente para llegar al equilibrio de adsorción, en el que el número de moléculas que colisionan con la superficie del carbón y se fijan en ésta es igual al de las moléculas que abandonan dicha superficie. Cuando el adsorbente utilizado es un carbón activo granular con una porosidad desarrollada, las moléculas de gas acceden al interior del carbón a través de los macro y mesoporos y, posteriormente, son adsorbidas en los poros más pequeños. Por tanto, la difusión hacia el interior del carbón ejerce notable influencia en el tiempo de equilibrio, de tal manera que dicho tiempo será tanto mayor cuanto menos desarrollada esté la porosidad del material. Así, en casos extremos, como son los de las

muestras carbonizadas H-I, H-II y C-I y C-II, puede ocurrir que los resultados obtenidos en la adsorción de N_2 a 77K sean muy diferentes de los obtenidos en la adsorción de CO_2 a 273K (46). Concretamente, los valores de superficie deducidos por adsorción de N_2 a 77K son muy inferiores a los deducidos por adsorción de CO_2 a 273K. Además, estos valores deducidos de la adsorción de N_2 a 77K, y para la misma muestra, aumentan considerablemente al disminuir el tamaño de partícula, cuando se mantiene constante el tiempo de contacto adsorbente-gas, mientras que los valores deducidos de la adsorción de CO_2 a 273K eran independientes del tamaño de partícula. Estos hechos inducen a pensar que la adsorción de N_2 a 77K se efectúa de una manera extraordinariamente lenta, como consecuencia de que la difusión de las moléculas hacia el interior de las partículas del adsorbente se ve dificultada por el hecho de que la anchura de los poros del sólido es del mismo orden de tamaño que las moléculas del adsorbato. No ocurre lo mismo con la adsorción de CO_2 a 273K ya que la temperatura es mucho más alta y, en consecuencia, a igualdad de tiempo de contacto, el número de moléculas que alcanzan el interior de los poros se favorece al aumentar la temperatura, lo que hace que la cantidad adsorbida de este gas sea muy superior a la deducida por adsorción de N_2 a 77K (107).

Para comprobar la importancia del tiempo de equilibrio en este fenómeno de difusión activada, se realizó la adsorción de N_2 a 77K sobre varios productos carbonizados de la serie C (42) utilizando tiempos de adsorción cada vez mayores. Dado que las isotermas no han alcanzado el equilibrio, el volumen adsorbido es mayor cuanto mayor es el tiempo de contacto sólido-gas. En la Figura 4.2 se han representado las "isotermas" de adsorción de N_2 a 77K de una sola de las muestras estudiadas (C-II), realizadas en diferentes condiciones experimentales, de tiempos de equilibrio por un lado y de tamaño de partícula por otro. La isoterma a fue obtenida dejando un tiempo de contacto sólido-gas de unos 30 minutos (tiempo más que suficiente para llegar al equilibrio cuando el adsorbente es un carbón activo); la "isoterma" b está realizada en idénticas condiciones

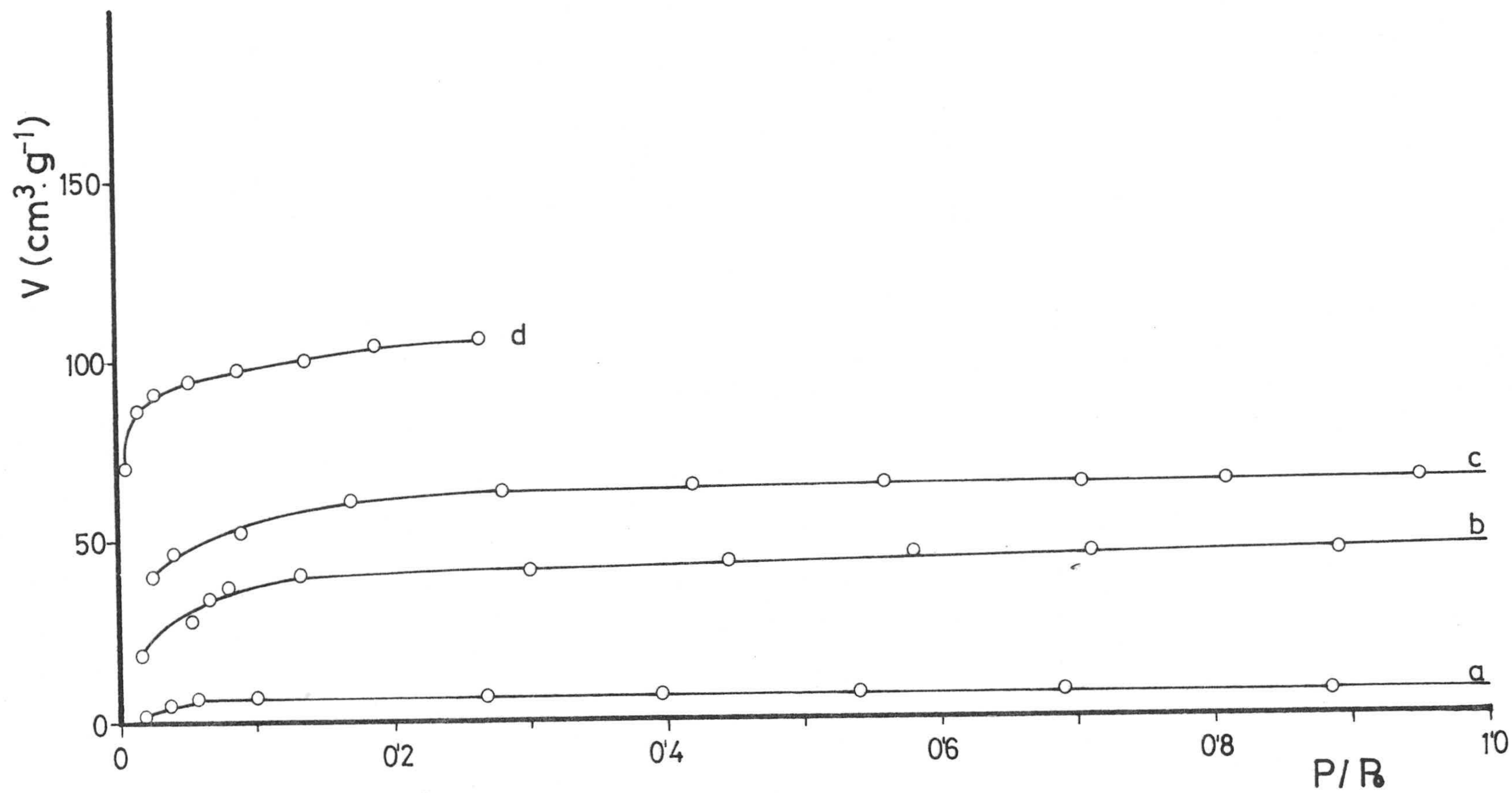


FIGURA 4.2.- "Isotermas" de adsorción de nitrógeno sobre el producto carbonizado C-II

experimentales, pero con un tamaño de partícula mitad del anterior. En esta última muestra, cuando el tiempo de contacto adsorbente-adsorbato es alrededor de 12h, se obtiene la "isoterma" c .

Cuanto se acaba de exponer indica claramente que cuando la adsorción se realiza con N_2 a 77K está teniendo lugar en estos carbonizados un proceso de difusión activada. En consecuencia, cabe esperar que al aumentar la temperatura de adsorción aumente también la cantidad adsorbida y disminuya el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio. Por todo ello, para caracterizar adecuadamente los productos carbonizados del hueso de aceituna y de la cáscara de almendra se ha considerado conveniente utilizar el mismo adsorbato, N_2 , a una temperatura superior (90K). En la Figura 4.2 se ha representado dicha isoterma de adsorción (d) para el mismo carbonizado, con un tamaño de partícula igual utilizado cuando se obtuvo la "isoterma" a, cuya cantidad adsorbida es bastante superior al resto de las isotermas de N_2 a 77K en la misma muestra C-II. El haber aumentado la temperatura de adsorción en 13 grados origina no sólo un notable aumento de la cantidad adsorbida sino que también el tiempo de equilibrio se reduce sensiblemente. Este hecho es indicativo, como antes se ha señalado, de que en el sistema material carbonizado - N_2 a 77K no se alcanza fácilmente el equilibrio. Si se llega se al completo equilibrio, la verdadera isoterma de adsorción de N_2 a 77K, quedaría por encima de la correspondiente a N_2 a 90K ya que, como es sabido, la adsorción física es un proceso exotérmico y, en consecuencia, se favorece con la disminución de la temperatura. Por este motivo mientras que el estudio de todas las muestras activadas se ha realizado mediante la adsorción de N_2 a 77K (ya que en estas muestras no existen problemas de difusión activada), el de las muestras carbonizadas se ha realizado con N_2 a 90K, con el fin de alcanzar fácilmente el equilibrio de adsorción y de que los resultados obtenidos puedan compararse con los de los carbonos activos.

Los datos de adsorción de N_2 a 90K en las muestras carbonizadas se encuentran en la Tabla 3.9 y la representación gráfica

de estos datos en las Figuras 3.2 y 3.3, para las series H y C, respectivamente. En estas figuras se han incluido también las "isotermas" de adsorción de N_2 a 77K, obtenidas en trabajos anteriores (41)(42) y cuyos puntos experimentales de adsorción no habían llegado al equilibrio .

Dado que la presión de saturación del N_2 a 90K es de 3'57 atmósferas y el sistema gravimétrico empleado puede llegar como máximo a una presión ligeramente superior a una atmósfera, las presiones relativas de equilibrio máximas alcanzadas son cercanas a 0'28, por lo que no puede afirmarse rotundamente que la isoterma sea del tipo I de la clasificación de BDDT. Sin embargo, cabe esperar que así sea, por tratarse de sólidos esencialmente microporosos.

La cantidad de N_2 adsorbida a 90K por estas muestras carbonizadas, como puede verse en las isotermas de las Figura 3.2 y 3.3 , es parecida en ambos materiales y corresponde a valores de volúmenes cercanos a los $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, lo cual indica que la porosidad de estos materiales, aún cuando está constituida esencialmente por microporos, no está muy desarrollada, en comparación con la que adquieren, como luego se verá, una vez activados. Por otro lado, se aprecia claramente un gran aumento de la cantidad de N_2 adsorbido (del orden de diez veces) al elevar la temperatura de adsorción de 77K a 90K, por las razones antes señaladas. En estas figuras se observa también un aumento de la cantidad adsorbida con la temperatura de carbonización cuando el material de partida es hueso de aceituna, probablemente debido a una apertura de la porosidad en este material con el tratamiento térmico, a pesar de que el rendimiento en el proceso de carbonización no variaba de una muestra a otra (Tabla 3.1). Esto no ocurre con los carbonizados de cáscara de almendra, en los que una variación de 50°C en la temperatura de carbonización no afecta ni en su rendimiento (Tabla 3.2) ni a su textura porosa. Por otro lado, todas estas isotermas presentan formas similares, lo cual es indicativo de una distribución de la porosidad bastante parecida en todas ellas, aún cuando el volumen de gas adsorbido pueda ser distinto en cada caso.

En lo que respecta a la adsorción de CO_2 a 273K por las muestras carbonizadas, las isotermas correspondientes se incluyeron en las Figuras 3.10 y 3.11. Dado que la presión de saturación del dióxido de carbono a la temperatura de 273K es muy superior a la atmosférica (34'39 atmósferas), la zona de presiones relativas que ha podido ser estudiada es muy baja (solo hasta $P/P_0 = 0'026$), por lo que dichas isotermas no presentan la forma característica de las de Tipo I. A partir de estas isotermas de adsorción se obtienen valores de superficie equivalente, que se pueden comparar con los deducidos por adsorción de N_2 a 77K; la adsorción de CO_2 permite también obtener información adicional de la microporosidad de estos materiales y de las distribuciones de tamaño de poros.

También han sido estudiadas las propiedades adsorbentes de las muestras H-III a H-V y C-III a C-V (obtenidas por tratamiento con aire de las materias primas a las temperaturas de 250,300 y 350°C). Sin embargo, hay que hacer constar que dicho estudio se ha realizado solo de una forma superficial ya que dichas muestras, sin su posterior activación, no poseen gran interés en el presente trabajo, ya que se trata de materiales que conservan gran parte de su estructura biológica original y, por tanto, no pueden considerarse realmente como productos carbonizados.

Cuando se efectúa la adsorción de N_2 a 77K sobre estos materiales, la cantidad adsorbida en todos los casos es inferior a $2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, límite de sensibilidad del sistema gravimétrico empleado. A pesar de ello, se ha creído conveniente estudiar la adsorción de CO_2 a 273K, para ver si presentan fenómenos de adsorción activada, similares a lo que ocurría en los productos carbonizados. Los resultados obtenidos de este estudio demuestran la existencia de una superficie apreciable, que es accesible a la molécula de CO_2 cosa que no ocurría en los materiales de partida (hueso de aceituna o cáscara de almendra). Los datos correspondientes a la adsorción de este gas se encuentran en las Tablas 3.22 y 3.23 y en las Figuras 3.10 y 3.11. En ellas se observa que la forma de la isoterma en la zona

de presiones estudiadas no corresponde con la de un sólido microporoso. Estos resultados están de acuerdo con algunos de los comentarios anteriormente realizados en el sentido de que el rendimiento de este proceso directo es muy superior al de la carbonización y de que el aspecto externo de estos productos tratados con aire, no era el correspondiente al de los carbonizados. En consecuencia, cabe esperar que al no haber tenido lugar la modificación estructural con total eliminación de los productos destilados, la cual constituye el origen de la formación de la textura microporosa, no se haya desarrollado ésta. Por otro lado, la cantidad de gas adsorbido aumenta notablemente al aumentar la temperatura de tratamiento, como es lógico, dado que con ello se tiende cada vez más a la formación de un producto de mayor superficie y más enriquecido en carbono. Si estas muestras se calientan en flujo de nitrógeno hasta que se produzca una carbonización completa (97), los productos obtenidos son similares a los correspondientes a sólidos microporosos, lo que confirma la inexistencia de un sistema de poros en los productos que se obtienen de este tratamiento con aire de la materia prima.

Las isotermas de adsorción de N_2 a 77K de los distintos grupos de muestras de carbones activos están representadas en las Figuras 3.4 a 3.9. Todas estas isotermas, en general, pertenecen al tipo I, característico de sólidos microporosos, en los que prácticamente toda la adsorción tiene lugar a presiones relativas inferiores a 0'1. En consecuencia, la cantidad adsorbida aumenta de una forma considerable sólo a presiones relativas bajas para, posteriormente, ir variando muy poco, incluso cuando alcanza valores próximos al de saturación. En estas isotermas, y dentro de cada serie, queda reflejada la influencia del proceso de activación, que origina un aumento gradual de la capacidad adsorbente. Sin embargo, debe destacarse que cuando la activación se lleva a cabo partiendo de un carbonizado, el efecto de ésta, por muy ligero que sea, es muy sensible y acentuado en los primeros porcentajes de activación. El carbonizado, como antes se ha visto, posee constricciones que dificultan

la entrada de las moléculas de N_2 a 77K y que son el origen de los problemas de difusión activada. Una pequeña activación (del orden de un 10% de quemado) como corresponde a las muestras H-1.1 y C-1.1, origina la desaparición de las mencionadas constricciones. En consecuencia, en estas muestras el equilibrio de adsorción se alcanza en un tiempo relativamente corto y la capacidad de adsorción experimenta un brusco aumento. Incluso en muestras preparadas a partir de estos mismos carbonizados, al ser activados a 800°C con dióxido de carbono durante una hora (lo cual lógicamente produce activaciones inferiores) da lugar a que la muestra así obtenida alcance también rápidamente el equilibrio de adsorción cuando se pone en contacto con el gas a adsorber (108). Estos resultados indican que el proceso de activación, desde su primera fase, elimina los átomos de carbono que se encuentran bloqueando las entradas de los poros y, consecuentemente, desaparecen las constricciones que éstos originan, lo que trae consigo el que la cantidad adsorbida aumente mucho y que el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio sea pequeño. Así, mientras que la cantidad adsorbida por un carbonizado de hueso de aceituna o cáscara de almendra a 800°C es muy pequeño (de alrededor de $12 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (41) y de $23 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (42), respectivamente), la correspondiente a muestras con un porcentaje de quemado pequeño como, son las muestras H-1.1 y C-1.1 se hace muy superior ($160 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ y $180 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, aproximadamente).

Una vez que la superficie del carbón se hace accesible al N_2 a la temperatura de 77K en un tiempo relativamente corto, su uso permite seguir la evolución de la textura porosa de las muestras al ir progresando el grado de activación. Así, en las Figuras 3.4 a 3.9 queda reflejada la influencia de las condiciones de temperatura y tiempo de activación en la capacidad adsorbente de las muestras obtenidas. Con objeto de hacer una descripción detallada de cada uno de los grupos de muestras, se comentarán separadamente y de una forma sistemática.

Grupo 1.— Las isothermas de adsorción de N_2 a 77K para las muestras de este grupo que han sido carbonizadas y posteriormente activadas se incluyeron en las Figuras 3.4 y 3.7 (Series H y C, respectivamente). En dichas figuras pueden observarse las variaciones existentes en la forma de las isothermas, así como en la cantidad adsorbida, de acuerdo con las condiciones de activación empleadas. Como es sabido, la forma de la isoterma está muy relacionada con la porosidad del adsorbente (109)(110). Cuanto más pronunciado sea el "codo" de la isoterma, es decir, cuando la parte horizontal de la isoterma se alcance a valores más bajos de presiones relativas, mayor será la energía de adsorción y mayor será la contribución del volumen de los microporos. Al ir aumentando la contribución de los meso y macroporos al volumen total de los mismos, el "codo" se va abriendo gradualmente y la meseta de la isoterma va presentando mayor pendiente.

De acuerdo con estas consideraciones, cuando la temperatura de activación es de 800°C, el aumento del tiempo de activación da lugar a un aumento de la capacidad adsorbente del material (muestras H-1.1, H-1.2 y C-1.1, C-1.2); en cambio, la forma de estas isothermas, en cada una de las series, no varía sensiblemente. Esto indica un desarrollo paralelo de la porosidad original de los carbonizados, es decir de la microporosidad, como factor predominante y no un ensanchamiento del tamaño de los microporos existentes. Cuando la temperatura de activación se eleva de 800 a 850°C (H-1.3 y C-1.3), no solo se aprecia un aumento en la cantidad adsorbida sino también una variación en la porosidad del adsorbente. Esta variación se hace mucho más intensa al comparar las muestras H-1.3 y H-1.4 ó C-1.3 y C-1.4, muestras que han sido activadas a 850°C durante 8 y 16 horas y cuyos porcentajes de quemado son ya bastante elevados (Tablas 3.7 y 3.8). Por un lado, la cantidad adsorbida crece de una forma extraordinaria, llegando casi a duplicarse y, por otro lado, la forma de las isothermas de estas muestras (H-1.4 y

C-1.4) es sensiblemente diferente a la de las demás. Al progresar el grado de activación se observa que la isoterma se va abriendo gradualmente, con lo cual el "codo" de la misma se completa a presiones de equilibrio bastante más elevadas, al mismo tiempo que la meseta correspondiente va teniendo mayor inclinación. Estos cambios experimentados en la forma de las isotermas con el grado de activación, reflejan un aumento del tamaño medio de los poros, en parte originado por una mayor contribución de los mesoporos y, en parte, por el ensanchamiento de los microporos existentes.

Dada la gran diferencia que aparece, tanto en rendimiento como en capacidad adsorbente, entre las muestras activadas a 850°C a 8 y 16 horas, se ha creído conveniente estudiar, con el fin de cubrir este intervalo de rendimiento y porosidad, por un lado carbones activos con capacidad de adsorción intermedia y, por otro lado, la evolución que experimenta la textura porosa de un carbón activo cuando éste se reactiva a 850°C en atmósfera de dióxido de carbono (muestras H-1.5 a H-1.8 y C-1.5 a C-1.8). Las isotermas de adsorción de N₂ a 77K de estas muestras (representadas también en las Figuras 3.4 y 3.7) pertenecen al tipo I, con formas y cantidades adsorbidas intermedias al de las muestras activadas a 8 y 16 h en dióxido de carbono a 850°C. Por lo tanto, el proceso de reactivación no ha transformado, en principio, la porosidad del material, de una forma diferente. Con el aumento del tiempo de reactivación se observa que la cantidad adsorbida, la pendiente de las isotermas, así como la apertura del "codo" de las mismas aumentan, encontrando siempre un comportamiento comprendido entre las muestras extremas, activadas a 8 y 16 horas. Así, la muestra H-1.5 es muy parecida a la H-1.3 mientras que la H-1.8 y H-1.4 son similares.

Con objeto de ver de una forma más clara el cambio de la forma de las isotermas de las muestras H-1.3 y C-1.3 con el proceso de reactivación, se ha aplicado el método $f(111)$ a las muestras obtenidas a partir de estas dos por reactivación a distintos

tiempos (Figura 4.3). Se trata de un método cualitativo que permite la comparación de las isothermas de adsorción de una serie seleccionada, con una muestra elegida como patrón. El parámetro f se define como el cociente entre los volúmenes adsorbidos, a una presión relativa determinada, por una muestra de la serie y por la muestra patrón (en este caso han sido seleccionadas como tales patrones la H-1.3 y C-1.3). Al representar f (Figura 4.3) frente a P/P_0 , para las distintas muestras, se obtienen unas curvas que reflejan claramente sus desviaciones respecto a la isoterma seleccionada como base y que corresponderá en la gráfica a una recta horizontal de valor $f = 1$. En las representaciones obtenidas para ambas series (Figura 4.3) se observa un incremento del volumen de los microporos con el proceso de activación, como consecuencia de un aumento del valor de f en todo el intervalo de presiones relativas. Este aumento es más acentuado en la serie C en la que se alcanzan valores de alrededor de 1'5, lo que indica que el volumen adsorbido por la muestra C-1.8 es de alrededor de 1'5 veces superior al de la muestra C-1.3. Por otro lado, el "codo" correspondiente al tramo inicial de la curva se va abriendo de una forma cada vez más acentuada y la pendiente del tramo final va aumentando, lo que prueba, como se comentó anteriormente, un ensanchamiento gradual de los poros de los carbones activos H-1.3 y C-1.3, que confirma la existencia de un desarrollo de la porosidad con el proceso de activación.

Grupo 2.— Las isothermas de adsorción de N_2 a 77K de las muestras de las series H y C activadas directamente con dióxido de carbono están representadas en las Figuras 3.5 y 3.8, respectivamente. Tanto de la forma de las isothermas como el volumen adsorbido por dichas muestras es comparable al de las correspondientes muestras del Grupo 1. Las condiciones de temperatura y tiempo de activación afectan de forma similar a la cantidad adsorbida y las consideraciones ya comentadas acerca de la pendiente y del "codo" de las isothermas del Grupo 1 son también válidas para las de este Grupo 2.

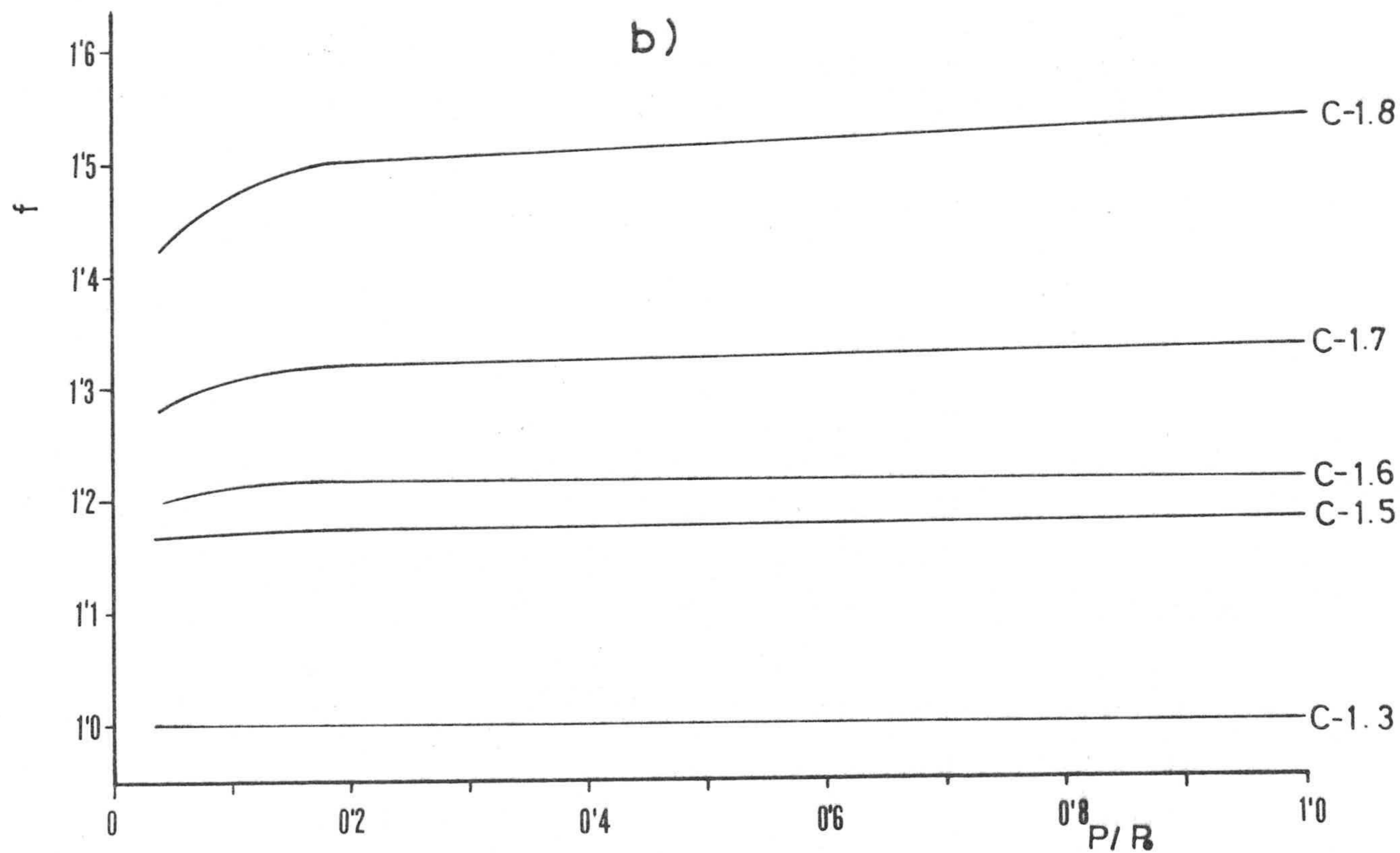
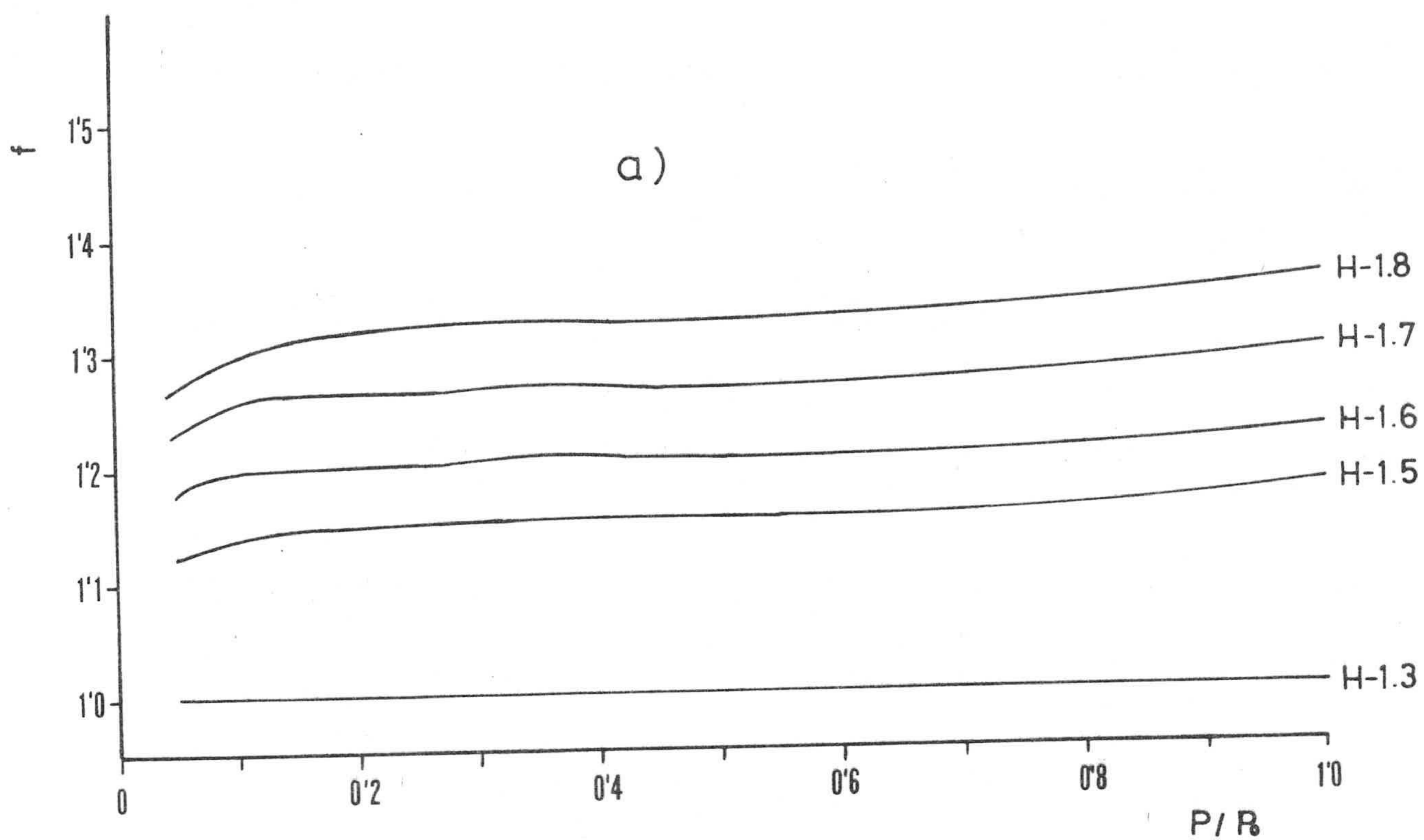


FIGURA 4.3.- Aplicación del método f a algunas muestras de carbones activos. a) Serie H ; b) Serie C.

Posteriormente, cuando se comparen las superficies equivalentes deducidas de estas isothermas, se podrán comentar de una forma cuantitativa las posibles diferencias que existan entre ambos grupos.

Grupo 3.— Los datos de adsorción de N_2 a 77K correspondientes a las muestras de este grupo se han representado en las Figuras 3.6 y 3.9. En ellas se observa que las isothermas de las muestras H-3.1, H-3.2 y H-3.3, así como las de las muestras C-3.1, C-3.2 y C-3.3 (véase la nomenclatura en las Tablas 3.7 y 3.8), preparadas todas ellas a una temperatura de activación de 800°C, presentan muy pequeñas diferencias entre sí, tanto en su forma como en el volumen adsorbido, a pesar de haber sido tratadas con aire a distintas temperaturas. Dado que estas muestras presentaron rendimientos muy distintos, y que éstos son mayores para las muestras H-3.2 y C-3.2, se ha seleccionado la temperatura de tratamiento con aire a 300°C como la más idónea de las tres experimentadas. Así, el resto de las muestras de este grupo se prepararon, partiendo de la materia prima previamente tratada a 300°C en aire, por activación a 850°C durante diferentes periodos de tiempo. En líneas generales, en este grupo se aprecia de nuevo que el tiempo de activación es un factor importante que permite diferenciar la textura porosa de las muestras de una misma serie, aumentando con aquél la capacidad adsorbente. Sin embargo, cabe destacar que tan solo la muestra C-3.6 presenta una marcada diferencia con respecto a las restantes, en parte debido a que la activación ha producido en ella un quemado muy superior al originado en la homóloga H-3.6; dicha muestra tiene, además, una capacidad adsorbente muy desarrollada en comparación con las restantes, llegando a adsorber un volumen de gas (por ejemplo a $P/P_0 = 0.1$) del orden de casi tres veces el correspondiente a la muestra menos activada (C-3.2). Por otro lado, aunque la citada muestra se ha incluido también en el tipo I, posee gran volumen de meso y macroporos, que dan lugar a la adsorción en multicapa, a presiones mayores. En consecuencia, dicha isoterma es

la resultante de la contribución de estos diferentes tipos de poros, cada uno de los cuales sigue un mecanismo de adsorción diferenciado. Esto no es de extrañar, pues un rendimiento tan pequeño como el que posee esta muestra (12%), es decir, con un grado de activación muy elevado, ha dado lugar a la formación de un gran volumen de meso y macroporos. De hecho, Dubinin (112) relaciona de una forma general los tipos de poros de los carbones activos (micro, meso y macroporos) con la extensión del proceso de activación. Sin embargo, debe tenerse cuidado al relacionar exclusivamente la porosidad del material, o más concretamente la forma de la isoterma, con el rendimiento global del proceso de preparación ya que las muestras C-1.4 , C-1.8 y C-2.8 poseen rendimientos similares y en cambio la forma de la isoterma y la porosidad de las muestras difiere bastante de la correspondiente a la muestra C-3.6.

Por otro lado, la utilización de CO_2 como adsorbato a la temperatura de 273K ha permitido la determinación de las isotermas representadas en las Figuras 3.12 a 3.16 para la serie H y en las Figuras 3.17 a 3.22 para la serie C. Con objeto de poderlas apreciar mejor, se han representado, como antes se hizo en el caso de la adsorción de N_2 a 77K, por un lado, las muestras de cada uno de los tres grupos (Figuras 3.12 ,3.14 y 3.16 para la serie H y 3.17 ,3.19 y 3.21 para la serie C); por otra parte se han representado las muestras obtenidas por reactivación de un carbón activo de cada uno de los grupos y que constituyen las Figuras 3.13 y 3.18 para las del Grupo 1 y las Figuras 3.15 y 3.20 para las del Grupo 2, de las series H y C, respectivamente.

La representación gráfica de las isotermas de las muestras reactivadas indica también que el factor determinante de la forma de las isotermas, para una serie determinada y dentro de un mismo grupo, es el grado de activación alcanzado en la preparación del carbón activo (véanse tablas de rendimientos 3.7 y 3.8).

La forma general de las isotermas de adsorción de CO_2 a 273K de los diferentes carbones activos es muy semejante a la que presentan los carbonizados, aunque la cantidad adsorbida a presiones altas sea, en principio, bastante superior en los primeros. El proceso de activación, dentro de una misma serie y grupo, modifica la curvatura de las isotermas, de tal forma que al progresar el grado de activación, aquellas son cada vez menos cóncavas respecto al eje de abscisas. Por este motivo, aún cuando el volumen de gas adsorbido en estas muestras más activadas, a bajas presiones de equilibrio, es generalmente inferior al correspondiente a muestras con menor porcentaje de quemado, a presiones elevadas el volumen de gas adsorbido sí es superior. Este comportamiento es más acentuado en la isoterma de la muestra C-3.6 (Figura 3.21), ya que queda por debajo de las demás a presiones bajas para después cruzar a todas ellas a presiones ligeramente superiores a la atmosférica.

Finalmente, cabe señalar que la forma y el comportamiento general de las isotermas de las distintas muestras, dentro de cada serie y grupo determinado es muy semejante. Tampoco se aprecian diferencias entre las Figuras 3.13 y 3.15, ni entre las Figuras 3.18 y 3.20, que corresponden a las muestras reactivadas, así como sus homólogas del Grupo 2, de las series H y C, respectivamente. Todo ello parece indicar en un principio que la adsorción de CO_2 a 273K no es tan sensible como la de N_2 a 77K al método de preparación utilizado. sin embargo, más adelante se hará una comparación cuantitativa al analizar detalladamente los resultados obtenidos, que permitirán diferenciar los distintos tratamientos experimentados.

B.- Adsorción en disolución

La adsorción de solutos en disolución es una técnica que permite realizar un estudio de la capacidad de retención de las distintas series de carbones activos, y de la superficie aparente

del adsorbente accesible a las moléculas de dicho soluto. Dado que estos adsorbatos suelen poseer dimensiones superiores a las de gases y vapores, los resultados con ellos obtenidos permitirán complementar los de adsorción de gases.

La adsorción de solutos en disolución se ha enfocado en el presente trabajo, como se indicó en el capítulo I, fundamentalmente hacia dos objetivos. El primero de ellos es con vistas al posible uso de estos carbones activos como adsorbentes en procesos de adsorción en disolución, que desde el punto de vista práctico es de una gran importancia actual, debido a los problemas de contaminación de aguas. El segundo objetivo trata de la posibilidad de determinar la distribución del tamaño de poros y de la apertura de los mismos, por adsorción de moléculas de distinto tamaño. A pesar de todos los inconvenientes inherentes al mismo, por tratarse de un método laborioso y lento, dicha distribución es más real que la que pueda ser obtenida por aplicación de ecuaciones teóricas (113)(114)(115) a la isoterma de adsorción de gases. El problema, pues, se centra en la búsqueda de solutos que, por un lado, sean suficientemente grandes y de tamaño molecular creciente como para que el adsorbente presente efectos de tamiz molecular. Por otro lado, estas moléculas han de tener dimensiones conocidas para poderlas utilizar en la determinación de superficies de sólidos. De todos los adsorbatos más comunmente utilizados se han seleccionado el paranitrofenol (considerado como adsorbato ideal por las razones expresadas en el capítulo II) y varios colorantes, de diferentes dimensiones moleculares. Las moléculas de estos colorantes pueden considerarse, además, suficientemente grandes como para ser comparables a las de los agentes orgánicos contaminantes más frecuentes existentes en las aguas superficiales.

Al igual que ocurría en la adsorción de gases, para obtener las isotermas de adsorción es necesario que a una determinada concentración de la disolución, el adsorbente y adsorbato estén

en contacto el tiempo necesario para que se alcance el equilibrio de adsorción. En las Tablas 3.41 a 3.45 se encuentran los datos de la cinética de adsorción de los distintos solutos, realizados en los carbones activos H-1.3 y C-1.3. De estos datos se deduce que un tiempo de 5 días para la adsorción de paranitrofenol y de 10 días para la adsorción de los distintos colorantes utilizados es suficiente para llegar al equilibrio. Con objeto de efectuar comparaciones de la velocidad de adsorción de los distintos adsorbatos utilizados, se ha representado en la Figura 4.4 la cantidad retenida de cada soluto, expresada como porcentaje de la cantidad total adsorbida, frente al tiempo que ha sido requerido para adsorber dicha cantidad. De ella se deduce fundamentalmente que cuando el tiempo que el adsorbente está en contacto con la disolución es pequeño (hasta alrededor de 20 horas) la cantidad relativa adsorbida es mayor cuanto menor es el tamaño de la molécula de adsorbato; así, en el caso de la adsorción de paranitrofenol, en estas 20 horas de contacto, ya ha sido retenido el 70% del total, mientras que el porcentaje retenido correspondiente de azul de victoria (el adsorbato de mayor tamaño utilizado) ha sido solo del 20% aproximadamente. Esto es indicativo de que la difusión de las moléculas de soluto hacia el interior de la partícula juega un papel muy importante y, lógicamente, está más favorecida cuanto menor es el tamaño de la molécula ya que, como es sabido, la difusión depende más que del tamaño de los poros del adsorbente, de la relación existente entre el tamaño de los poros y el de la molécula adsorbida (116). En cuanto a la porosidad del carbón, que también afectará a esta difusión, cabe esperar que para aquellas muestras que posean una activación superior a la de las muestras H-1.3 y C-1.3 alcancen el equilibrio de adsorción en menos tiempo, al poseer una porosidad más desarrollada.

Una vez conocido el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio, se obtuvieron las isothermas de adsorción, siguiendo el método experimental descrito en el capítulo II. Dado que este tiempo es muy grande, la determinación de las isothermas de todas las mues-

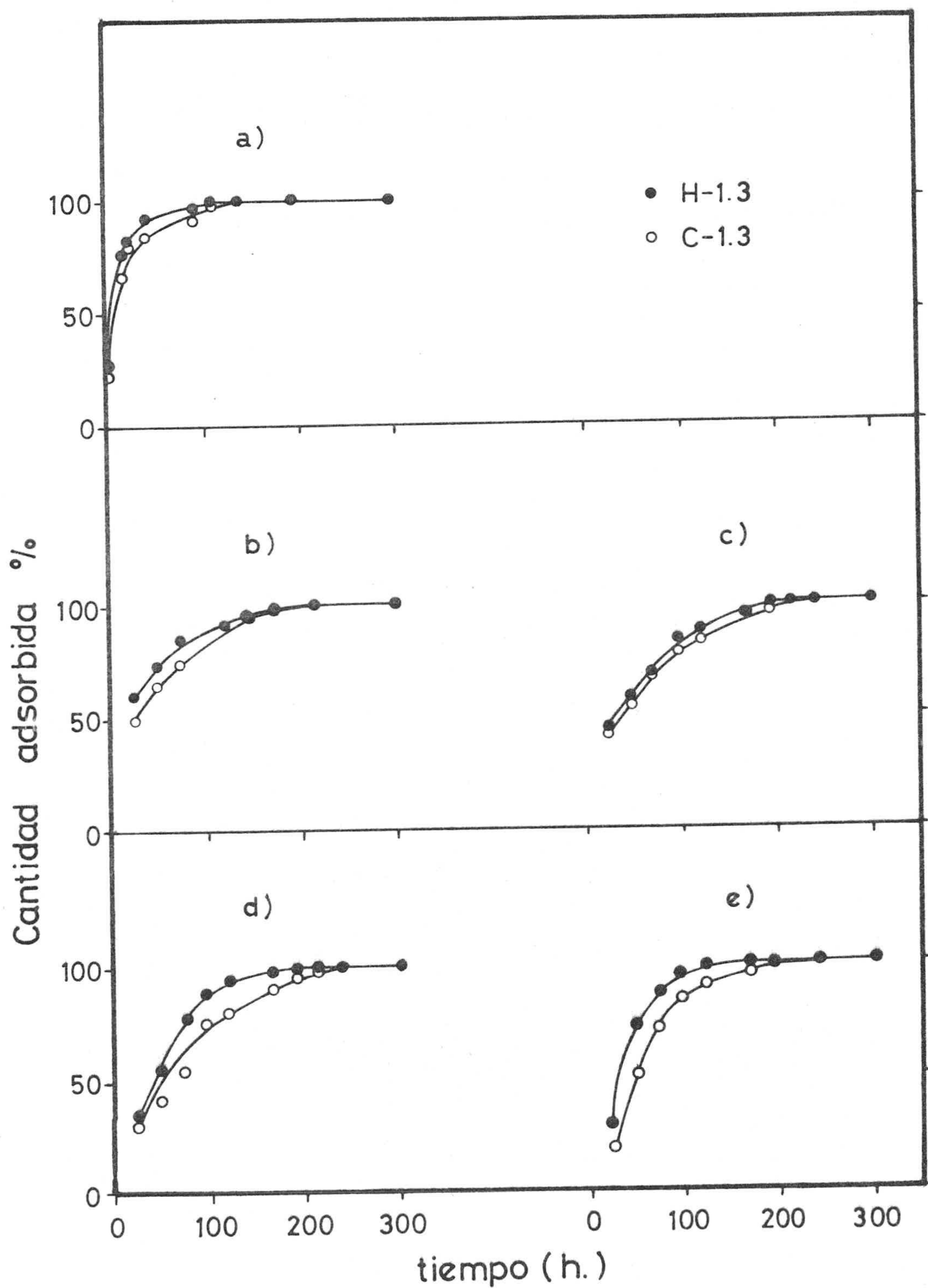


FIGURA 4.4.- Cinética de adsorción de los distintos solutos en disolución acuosa. a) PNF; b) A.M.; c) N.II; d) V.C. ; e) A.V.

tras preparadas y con los adsorbatos seleccionados se haría excesivamente larga, por lo que solo se han escogido varias muestras de ambas series con activaciones muy diferentes para determinar en ellas las isothermas de adsorción de todos los solutos. Cabe esperar, dado que se han seleccionado muestras con porosidades extremas, que las isothermas de las restantes muestras presenten un comportamiento intermedio, con formas similares. Las muestras seleccionadas han sido : H-1.1, H-1.3 y H-1.4 para la serie H y C-1.1, C-1.3 y C-1.4 para la serie C, que presentan un grado de quemado muy distinto entre sí (Tablas 3.7 y 3.8); además, en algunos casos se ha creído conveniente estudiar otra muestra perteneciente al Grupo 2, con objeto de comprobar si la forma de la isoterma puede variar o no con respecto a las del Grupo 1.

Las isothermas de adsorción en disolución, tanto de para-nitrofenol como de los colorantes se han incluido en las Figuras 3.28 a 3.37. En términos generales, la forma de las isothermas es casi independiente del adsorbato y del grado de activación del adsorbente y pertenecen al tipo *L* de la clasificación de Giles (117), aunque muestran cierta tendencia hacia la forma *H*. A veces es difícil distinguir entre un tipo u otro de isoterma ya que la pequeña diferencia entre ambos tipos se encuentra principalmente en que las del tipo *H* cortan al eje de ordenadas a bajas concentraciones de equilibrio. Sin embargo, y como ocurre en algunos casos, la concentración de adsorbato que queda en disolución una vez alcanzado el equilibrio de adsorción es tan pequeña que al no entrar dentro del intervalo de medida espectrofotométrico, se considera nula. En consecuencia, el carbón ha retenido todo el adsorbato y el punto de la isoterma correspondiente a esa adsorción se encontrará sobre el eje de ordenadas a concentración cero, lo que no permite discernir que la isoterma sea del tipo *L* ó *H*. Generalmente, esta forma de la isoterma corresponde a la encontrada por otros autores (118)(119) en carbones activos tanto en la adsorción de fenoles como de colorantes.

Todas estas isoterma presentan un codo bien definido, en el que la cantidad retenida aumenta con la concentración de equilibrio, hasta llegar a un valor límite a partir del cual permanece constante, dando lugar a una meseta horizontal en un intervalo de concentraciones bastante grande. La cantidad de soluto retenida en la meseta es la que se tomará como representativa de la capacidad de retención de cada una de las muestras.

En el caso de la adsorción de paranitrofenol a 298K, (Figuras 3.28 y 3.29 para las series H y C , respectivamente) se aprecia que la capacidad de adsorción aumenta con la temperatura y con el tiempo de activación y que el primer factor ejerce una influencia notable, de tal manera que para un tiempo de activación de 8 horas el valor obtenido cuando la activación se realiza a 850°C es el doble que el obtenido a 800°C; al aumentar el tiempo de activación a 16 horas (como también se vió en los datos de adsorción de N₂ a 77K) el desarrollo de la capacidad adsorbente no es tan marcado. Ahora bien, el aumento en la capacidad adsorbente con la activación viene condicionado, principalmente, por dos factores: por el aumento en el número de poros y por el ensanchamiento que se produce en los mismos, lo que da lugar a una mayor accesibilidad del adsorbato hacia el volumen de poros que posee el carbón. En consecuencia, cabe esperar que el comportamiento de estos carbones en la adsorción en disolución no sea del todo igual al encontrado con N₂ a 77K ó CO₂ a 273K , dado que estas moléculas son igualmente accesibles a la mayoría de los carbones activos, por pequeño que sea el grado de activación. Así, se puede observar en las isotermas de adsorción de N₂ a 77K de las muestras H-1.4 y C-1.4 que la cantidad adsorbida es proporcionalmente mayor con respecto a la H-1.3 y C-1.3 (Figuras 3.4 y 3.7) que las encontradas con paranitrofenol, por no ser éste, como se verá más adelante, totalmente accesible a los poros de las muestras carbonosas poco activadas . Por otro lado, la forma de la isoterma también se ve modificada ligeramente al ir quemándose la muestra en dióxido de carbono; en lo que respecta al "codo" de la isoterma, éste va abriéndose como

consecuencia de un ensanchamiento del tamaño medio de los poros, de forma similar a lo comentado en la adsorción de gases. En cuanto a las isotermas de adsorción en disolución obtenidas para las muestras H-2.3 y C-2.3, cabe comentar que las correspondientes a las muestras C-1.3 y C-2.3, homólogas entre sí, son coincidentes y que en el caso de la serie H, la muestra H-2.3 presenta una capacidad de adsorción ligeramente mayor que la H-1.3. Todo ello confirma los resultados obtenidos en la adsorción de gases en el sentido de que el proceso de activación del hueso de aceituna y cáscara de almendra, bien sea por activación directa o a partir de un carbonizado, poseen una porosidad similar.

La adsorción de colorantes efectuada de igual forma a la descrita para la adsorción de paranitrofenol ha permitido obtener las isotermas de adsorción representadas en las Figuras 3.30 a 3.37.

Dado el gran tamaño que poseen estas moléculas, la apertura de los poros y, en consecuencia, la accesibilidad de las mismas, va a jugar un papel muy importante, dando lugar a que, para un adsorbato determinado, existan diferencias drásticas en la cantidad retenida en función del grado de quemado de las muestras. Sin embargo, cuanto mayor sea el tamaño de la molécula de adsorbato, estas diferencias se van haciendo cada vez menores ya que aparentemente el desarrollo de los poros más grandes se realiza de forma más lenta que el de los poros más pequeños en el transcurso del proceso de activación. Otro factor a tener en cuenta en la adsorción en disolución y que influye en la cantidad adsorbida, aunque en menor cuantía que el de la porosidad, es la afinidad de la superficie del adsorbente por el soluto, de tal forma que esta afinidad aumenta en general con el tamaño de la molécula. Este factor tiene especial importancia en el caso de las muestras con muy poco grado de quemado (H-1.1 y C-1.1), las cuales de acuerdo con la forma de la isoterma de adsorción de N_2 a 77K, presentan gran microporosidad y un volumen de meso y macroporos muy pequeño. En estos casos la adsorción de colorantes, que no puede efectuarse en los mi-

croporos (ya que el diámetro de éstos es inferior al de la molécula de colorante) va a estar bastante influenciada por la afinidad del sólido por el adsorbato. El resultado final es un aumento en la cantidad adsorbida de azul de victoria (colorante más voluminoso), en los poros en los que es accesible con respecto a la de azul de metileno. Además, el tener el azul de victoria mayor número de agregación que el azul de metileno contribuye a diferencia más la adsorción entre uno y otro.

Seguidamente se discutirán conjunta y separadamente los datos de superficie aparente obtenidos por adsorción de colorantes y su comparación con los obtenidos por adsorción de gases, estableciendo analogías y diferencias entre los distintos grupos de muestras preparados.

4.1.2.2.- Superficies equivalentes o aparentes

La superficie de un adsorbente, a pesar de todos los problemas que trae consigo su determinación, sigue siendo en la actualidad un parámetro muy útil para caracterizar a un sólido, ya que proporciona indudablemente una idea de su textura porosa. Además, este parámetro permite comparar, como a continuación se hará, los resultados obtenidos por las técnicas de adsorción física de gases y de solutos en disolución acuosa.

Como se sabe, la superficie deducida a partir de las isothermas de adsorción requiere que en un punto determinado de las mismas, toda la superficie del adsorbente se encuentre cubierta con una monocapa de gas adsorbido. Sin embargo, en sólidos microporosos, como son todos los estudiados en esta Memoria, en los que incluso a bajas presiones de equilibrio, y por las razones comentadas en el capítulo III, tiene lugar el llenado de los citados microporos con el adsorbato como líquido (11), el concepto de superficie específica puede distar mucho del utilizado en sólidos no porosos (120).

Por ello, se utiliza el término de superficie equivalente en lugar de superficie específica, para estos sólidos microporosos, entendiéndose como tal superficie equivalente la superficie que ocuparía en un sólido no poroso el volumen de gas que puede corresponder a la monocapa y/o al llenado del volumen de los microporos del carbón activo, reservándose el término de superficie aparente cuando dicho valor se ha obtenido por adsorción de solutos en disolución, que pueden ser o no accesibles a todos los poros del carbón.

A) Adsorción de gases

A partir de las isotermas de adsorción de N_2 a 77K y CO_2 a 273K ya comentadas, se procedió al cálculo de la superficie equivalente de cada una de las muestras, previa determinación de V_m (volumen de la monocapa) y la utilización de los valores apropiados de A_m dados en el capítulo anterior.

Para la determinación de V_m se utilizaron los métodos de BET, Langmuir y Dubinin-Radushkevich, comentados en el capítulo III. Los valores de V_m obtenidos para ambas series H y C se representaron en las Tablas 3.38 y 3.39, respectivamente.

A título de ejemplo, se representó el cumplimiento de los citados métodos para las muestras pertenecientes a un subgrupo de activados del Grupo 1 (muestras H-1.1 a H-1.4) en las Figuras 3.23 a 3.26. Hay que puntualizar que, para las restantes muestras, la aplicación de los métodos antes mencionados conduce exactamente a la misma situación que los representados en las anteriores figuras, por lo que no se ha considerado necesaria la inclusión de todas ellas en esta Memoria.

El método BET (Figura 3.23) se cumple muy bien y en líneas generales lo hace en el intervalo de presiones previsto aunque, como se sabe (74), este intervalo puede variar dependiendo

del adsorbente en cuestión y de hecho en algunas muestras se cumple incluso a presiones más bajas de las previstas. Lógicamente, la aplicación de este método a la adsorción de CO_2 a 273K no es posible, dada la zona de presiones relativas estudiadas.

La Figura 3.24 corresponde, para las mismas muestras H-1.1 a H-1.4, a las representaciones de la ecuación de Langmuir aplicadas a los datos de adsorción de N_2 a 77K. En dicha figura puede verse que aparecen dos tramos rectos, según la zona de presiones elegidas, lo que conducirá lógicamente a dos valores distintos de V_m . De ellos se han seleccionado los valores que proceden del primer tramo recto, ya que la zona de presiones abarcada es comparable a la de aplicación de la ecuación BET.

A partir de los valores de V_m y conociendo el área ocupada por una molécula de adsorbato, A_m , se han obtenido los valores correspondientes a las superficies equivalentes.

La discusión de los resultados puede hacerse indistintamente sobre los valores de V_m o directamente sobre los valores de las superficies equivalentes, sobre todo en este caso en el que se utilizan como adsorbatos nitrógeno y dióxido de carbono, de parecido tamaño molecular (los valores de A_m utilizados son de 0'162 y 0'170 nm^2 para el caso del N_2 a 77K y 90K, y de 0'187 nm^2 para el CO_2 a 273K). La discusión se realizará sobre los resultados de superficie equivalente, dados en las Tablas 3.38 y 3.39.

Lo primero que debe resaltarse de estos valores es la influencia del gas adsorbido y del método seguido para deducir la superficie equivalente a partir de las isothermas. En general, se comprueba que cuando el adsorbato utilizado es N_2 a 77K, las ecuaciones de Dubinin-Radushkevich (D-R) y de Langmuir, suministran de una forma sistemática valores de superficie equivalente bastante concordantes que, a su vez, son algo superiores a los deducidos por la aplicación de la ecuación BET. Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos en trabajos anteriores (41)(42), en los que

se encontraron relaciones lineales entre los mencionados métodos, hasta tal punto que cualquiera de ellos (BET, L y D-R) permiten describir bastante bien el comportamiento de las isotermas obtenidas en otros carbones activos de naturaleza parecida (121).

En el caso de la adsorción de CO_2 a 273K, los resultados de superficie equivalente en algunos casos son bastante coincidentes con los deducidos de la adsorción con N_2 a 77K, aunque en otros no y, en lo que sigue, se tratará de justificar este diferente tipo de comportamiento.

En lo que respecta a las superficies de los productos carbonizados hay que destacar las siguientes diferencias. En primer lugar, y tanto para los carbonizados de la serie H como los de la C, la superficie deducida de la adsorción de N_2 a 77K es muy pequeña, si se compara con la obtenida por adsorción de N_2 a 90K. Este comportamiento, como ya se ha señalado, indica que en el caso de la adsorción de N_2 a 77K el adsorbato requiere mucho tiempo para poder entrar en los poros, por ser de dimensiones similares a las de la molécula, pero que con el aumento de la temperatura de adsorción el número de moléculas por unidad de tiempo que penetran en los poros es muy superior. Además, si el valor obtenido de la adsorción de N_2 a 90K se compara con el correspondiente a la adsorción de CO_2 a 273K, se observa que estos valores son ya bastante comparables, si bien ligeramente inferiores en el caso del N_2 a 90K. Estos resultados confirman la existencia de una adsorción activada, ya que la molécula de dióxido de carbono, a pesar de poseer un tamaño ligeramente superior a la de nitrógeno, cuando se adsorbe a una temperatura mucho más elevada (como es 273K) la energía cinética que poseen es más que suficiente para acceder a los poros del carbón. Así pues, los carbonizados presentan poros muy homogéneos, con un tamaño de entrada a los mismos comparable al de las moléculas de nitrógeno ó dióxido de carbono -microporos- en contra de los que parece, a simple vista, de los resultados de adsorción de N_2 a 77 K.

En el caso de los carbonizados que proceden de hueso de aceituna la superficie específica es mayor cuanto mayor es la temperatura de carbonización, lo que indica que, aunque el rendimiento obtenido en ambos casos es idéntico, la temperatura de carbonización modifica la estructura del material y con ello la porosidad del mismo. No ocurre esto con los carbonizados procedentes de cáscara de almendra en los que la superficie equivalente es independiente de la temperatura de carbonización, al menos en el intervalo de temperatura estudiado. Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos en trabajos anteriores (41)(42) mostrándose ya, desde la fase de carbonización, la influencia de la materia prima en la preparación de este tipo de adsorbentes.

La adsorción de N_2 a 77K en las muestras preparadas por tratamiento con aire de las materias primas no ha permitido determinar la superficie equivalente, dado que el volumen de gas adsorbido por estas muestras es despreciable e inferior al límite de sensibilidad del aparato gravimétrico utilizado. En el caso de utilizar CO_2 a 273K, y posiblemente por las mismas razones antes señaladas, la adsorción aumenta, pero los valores de superficie equivalente obtenidos son pequeños. Sin embargo, y a pesar de incluir estos resultados en las Tablas 3.38 y 3.39 hay que hacer constar que al discutir la forma de las isotermas (Figuras 3.10 y 3.11) se destacó que atendiendo al tratamiento realizado, el material no presenta la apariencia externa de un carbonizado; en consecuencia, las ventajas del uso de la molécula de CO_2 , como propone Marsh y col. (105), no se cumplen y el análisis de las correspondientes isotermas por la ecuación de D-R, puede carecer de significado físico. Las Tablas 3.38 y 3.39 también van a permitir obtener información de la importancia de las condiciones experimentales al comparar los datos de superficie equivalente de los distintos grupos de carbones activos. En primer lugar es de destacar que cuando los productos carbonizados se someten a la activación con dióxido de carbono, desaparecen las constricciones que impedían la entrada de las moléculas de nitrógeno. El efecto es apreciado fácilmente al comprobar que en los

carbones activos del Grupo 1, las diferencias entre los valores de superficie equivalente calculados por adsorción de N_2 a 77K y CO_2 a 273K se han reducido considerablemente, al mismo tiempo que los valores de superficie equivalente han aumentado. Resultados análogos se obtienen cuando las muestras tratadas con aire (H-III a H-V y C-III a C-V) se activan con dióxido de carbono en las que ocurre por un lado una transformación total del material, con la consiguiente formación de una determinada textura porosa originada por el aumento de la temperatura y, por otro lado, se produce una eliminación de las constricciones existentes en estos materiales como consecuencia de un ensanchamiento de los poros por el proceso de activación. Del resultado global cabe esperar que la porosidad obtenida sea distinta con respecto a la de los carbones activos de los Grupos 1 y 2 .

Dentro de cada grupo, la superficie equivalente está relacionada con las condiciones de activación, aumentando de un modo considerable con el aumento de la temperatura y tiempo del proceso. Así, tomando como ejemplo las muestras H-1.3 y C-1.3, la superficie deducida por la aplicación del método D-R a la adsorción de N_2 a 77K es de $821 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ y $1004 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, dependiendo de la materia prima y por activación a 850°C durante 8 horas. En las Tablas 3.38 y 3.39 puede también observarse que algunas muestras muy activadas, y en particular la C-3.6, presentan valores extraordinariamente elevados de superficie equivalente, que los hacen irreales, independientemente del método seguido para su determinación. De acuerdo con Smisek (1), el valor máximo de superficie específica atribuible a un carbón activo en el que todos los átomos de carbono pudiesen estar disponibles para el proceso de adsorción sería de $2680 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; en consecuencia, la estructura de este material debería ser totalmente abierta, de muy baja densidad y casi nula resistencia mecánica. La muestra C-3.6 tiene una superficie equivalente cercana a los $2000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (adsorción de nitrógeno), con una densidad comparable a la de otros carbones activos y una resistencia

mecánica relativamente alta. Esta muestra constituye un claro ejemplo de las limitaciones que presenta el término de superficie equivalente, cuando es aplicado a un sólido microporoso, y por ello, como antes se ha señalado, se utilizará solo de forma comparativa. Durante el proceso de adsorción de nitrógeno se está produciendo un llenado de los microporos con el adsorbato como líquido, originado por un aumento considerable de las fuerzas de adsorción, lo que conduce inevitablemente a valores de superficie equivalente demasiado elevados. Sin embargo, cuando se utiliza la adsorción de CO_2 a 273K, la superficie equivalente, de una forma general, es inferior a la encontrada con N_2 a 77K. En este caso, dada la mayor temperatura del proceso de adsorción, no parece probable que tenga lugar el llenado de microporos con dióxido de carbono como líquido, por lo que el valor de la superficie equivalente puede ser bastante más real. Ahora bien, la diferencia entre los valores de superficie obtenidos a partir de ambos adsorbatos no se da en muestras poco activadas sino que aparece e incluso se va acentuando con el porcentaje de quemado. Cuando éste es pequeño, el producto obtenido posee una porosidad homogénea, constituída fundamentalmente por microporos, como se deduce de las isotermas de adsorción de gases. Esta porosidad es muy similar a la que presenta el carbonizado, ya que en las primeras fases de la activación solo se está produciendo un ataque selectivo en las zonas formadas por los átomos de carbono más reactivos y la eliminación de éstos, en pequeña proporción, solo produce un ensanchamiento de las constricciones y el diámetro medio de los poros de estos carbones activos seguirá siendo muy pequeño. En consecuencia, las superficies equivalentes deducidas a partir de las isotermas de adsorción de ambos gases, dado que sus dimensiones son bastante parecidas, es de esperar que también sean similares. Al ir progresando la activación, junto con la formación de nuevos microporos, está ocurriendo el ensanchamiento de los poros de una forma considerable, lo que origina diferencias sensibles en los resultados obtenidos con ambos gases (Tablas 3.38 y 3.39). El N_2 a 77K puede llenar como líquido y de forma reversible los micro y

mesoporos, lo cual no es probable que ocurra con el CO_2 a 273K, en el cual la presión relativa de equilibrio es muy pequeña. Parece estar claro, atendiendo a estos resultados, que la activación desarrolla en mayor extensión el volumen de los poros que la superficie de los mismos.

Con el objeto de ver claramente la variación de superficie equivalente producida por los diferentes tratamientos de activación y, sobre todo, de poder encontrar una relación entre la pérdida de peso registrada durante el proceso de activación y la superficie equivalente, en las Figuras 4.5 y 4.6 se han representado los valores de la misma deducidos por adsorción de N_2 a 77K y CO_2 a 273K, respectivamente, frente al rendimiento global del proceso de preparación de las muestras de ambas series. Estas representaciones, en las que se incluyen por un lado los distintos tratamientos realizados correspondientes a los grupos de muestras y, por otro lado, las dos series preparadas, facilita la comparación entre las distintas muestras que, dado el gran número de factores que suelen condicionar su preparación, se haría más dificultosa.

En primer lugar cabe resaltar en estas figuras, tanto en la serie H como en la C, la existencia de una relación lineal bastante aceptable para cada una de las muestras que han sido tratadas previamente al proceso de activación en condiciones similares; es decir, que la representación gráfica de la superficie equivalente de cada una de las muestras (con excepción de la muestra C-3.6, que será comentada posteriormente) en función del rendimiento global del proceso necesario para su preparación, define claramente la muestra correspondiente a un grupo determinado. Ahora bien, dado que la representación obtenida para cada grupo es lineal y que en esta representación se han incluido las muestras activadas a 800 y 850°C, se deduce que la velocidad con que se ha realizado la activación, que depende del material de partida y de la temperatura,

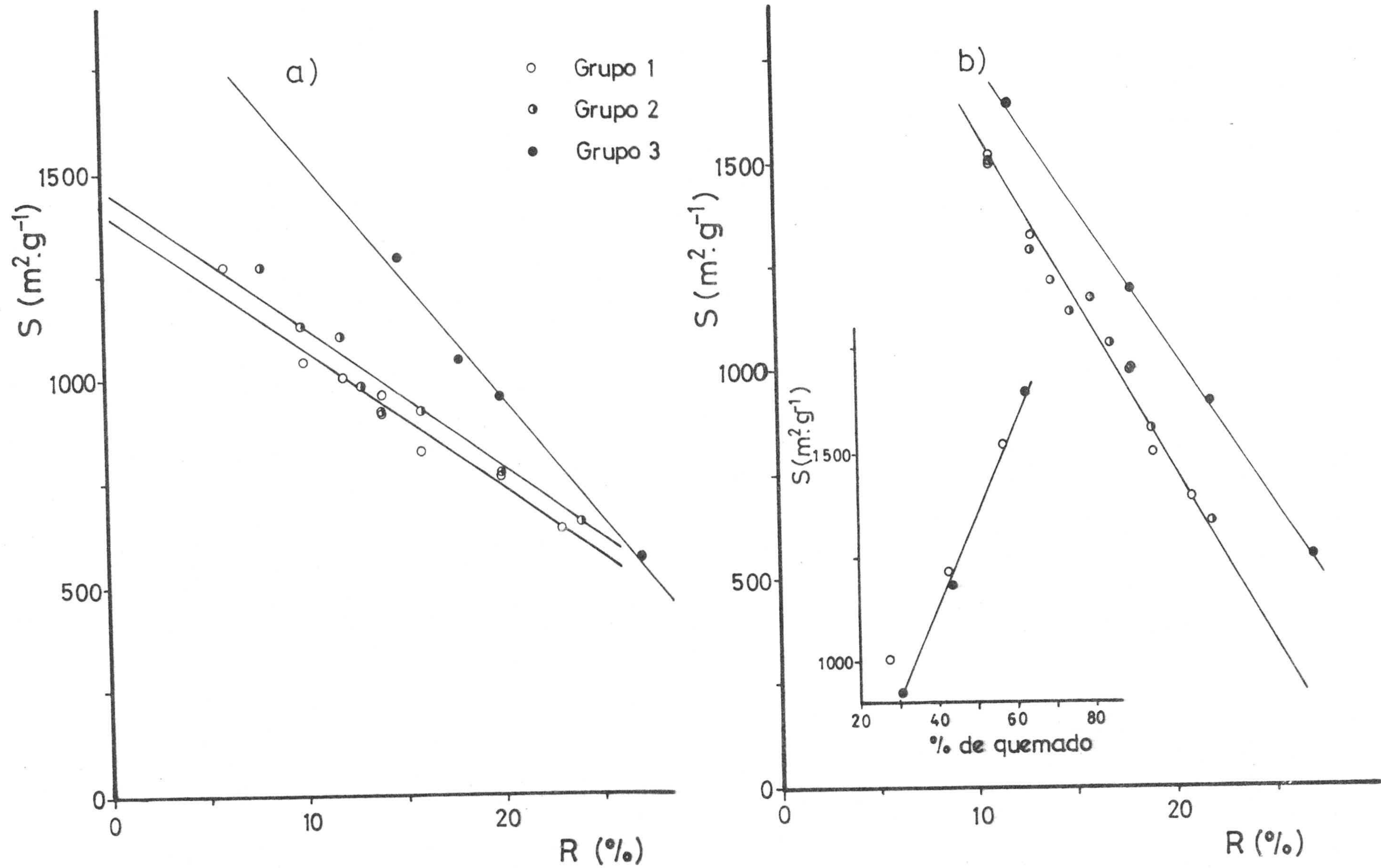


FIGURA 4.5.- Relación entre la superficie equivalente BET deducida de la adsorción de N_2 a 77 K y el rendimiento global del proceso de preparación.

a) Serie H ; b) Serie C

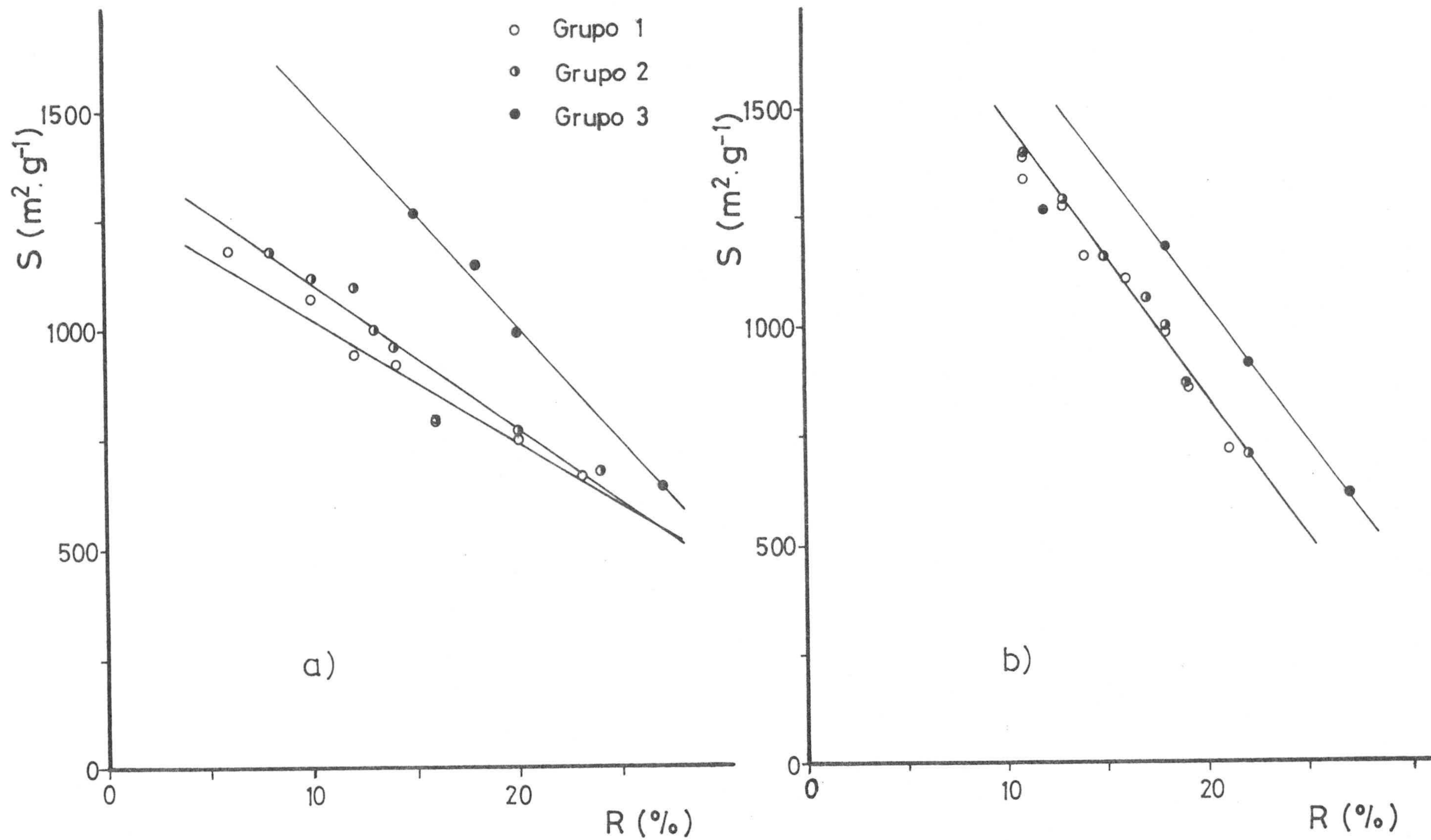


FIGURA 4.6.- Relación entre la superficie equivalente D-R deducida de la adsorción de CO_2 a 273K y el rendimiento global del proceso de preparación.

a) Serie H ; b) Serie C

no afecta apreciablemente a los resultados de superficie obtenidos. Así, dentro de un grupo de muestras y para un rendimiento determinado le corresponde un valor de superficie equivalente que es independiente de la temperatura de activación. Esto puede resultar interesante desde el punto de vista industrial ya que un aumento de la temperatura de activación, que proporciona una velocidad de quemado mayor, puede resultar ventajoso dada la disminución del tiempo necesario para producir una pérdida de peso determinada.

En estas figuras se han incluido también los resultados correspondientes a las muestras reactivadas, es decir, las resultantes de la activación, con dióxido de carbono, de productos activos. Dichos valores no se desvían de la recta definida por las muestras pertenecientes al mismo grupo, lo que indica que una interrupción en el proceso de activación no produce cambios en la porosidad y, por tanto, la superficie equivalente de estas muestras también va a depender exclusivamente del rendimiento global del proceso. Así, tomando como ejemplo el caso de las muestras C-1.4 y C-1.8, cuyos rendimientos globales de activación son iguales (11%), la primera, obtenida por activación del carbón activo C-1.3 y la segunda, preparada por una activación continua de un carbonizado, se observa en la Tabla 3.38 que ambos presentan prácticamente la misma superficie (con independencia del gas que se utilice).

Por otra parte, estas Figuras 4.5 y 4.6 también permiten comparar los resultados obtenidos según las condiciones de preparación ya que, como antes se ha mencionado, cada grupo, tanto en la serie H como en la C, queda claramente diferenciado. Al comparar entre sí los carbones activos pertenecientes al Grupo 1 y los correspondientes al Grupo 2 para la serie H, se puede observar que las pendientes de ambas rectas son similares. Ahora bien, la recta que corresponde al Grupo 2 está ligeramente por encima de la correspondiente al Grupo 1, lo que indica que, a igualdad de rendimiento, el tratamiento 2 da lugar a la formación de carbones activos con

unas superficies ligeramente superiores a los obtenidos con un proceso de preparación clásico en dos etapas (carbonización y activación). Todo esto lleva a afirmar que la activación directa de la materia prima, en el caso del hueso de aceituna, resulta más ventajoso, no solo por el hecho de presentar rendimientos y superficies equivalentes más elevadas, sino también por simplificar mucho el proceso de activación. Esto puede resultar muy interesante desde el punto de vista industrial, ya que al suprimir la carbonización se suprime al mismo tiempo la utilización de gas nitrógeno, consiguiendo además un importante ahorro energético.

En cuanto al Grupo 3 (carbones activos preparados por tratamiento con aire de la materia prima a 300°C y posterior activación con dióxido de carbono) cabe mencionar que para condiciones de temperatura y tiempo de activación iguales a las utilizadas en los Grupos 1 y 2, los rendimientos obtenidos son mayores y que la superficie correspondiente a estas muestras es muy superior a la obtenida por el proceso clásico de preparación de carbones activos. Estos resultados tienen una importancia extraordinaria desde el punto de vista industrial ya que una pequeña modificación introducida en el proceso de preparación, tal como un tratamiento (previo al de activación) con aire a temperaturas relativamente bajas, sobre todo si se comparan con las utilizadas en el proceso de carbonización, da lugar a la obtención de productos que, además de dar un mayor rendimiento, poseen mayor superficie. Tanto es así que, dependiendo del proceso de preparación y para un rendimiento global común del 15%, se obtendrían carbones activos de superficies equivalentes (de acuerdo con la Figura 4.6) de $900 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $950 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ y $1250 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (Grupos 1, 2 y 3, respectivamente). Esto supondría una ventaja, con respecto al método clásico de preparación del 5% para el caso de la activación directa, y de casi el 40% cuando se aplica el tratamiento 3. En términos de rendimiento, un carbón activo que posea una superficie equivalente de $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (superficie que con

frecuencia suelen presentar los carbones activos comerciales) ,el rendimiento en cada caso es del 12% si se aplica el tratamiento 1 frente del 13'5% si se obtiene por activación directa y del 19% si en su preparación se ha incluido un tratamiento con aire. Estos resultados resaltan la gran ventaja que supone este tratamiento si además se tiene en cuenta que se elimina una etapa (carbonización) que se realiza a alta temperatura y en atmósfera inerte de elevada pureza. De cuanto se acaba de comentar queda claro que, aún cuando el tratamiento previo con aire realizado en el hueso de aceituna, no afecta de forma apreciable al producto semicarbonoso obtenido, sí es cierto que lo condiciona de forma muy favorable para una posterior activación. Es posible que la formación de complejos superficiales de oxígeno en el tratamiento con aire, sea la responsable de tal situación, y esto habrá de comprobarse en trabajos posteriores.

Cuando se representan los datos de superficie equivalente deducidos de la adsorción de CO_2 a 273K para los distintos grupos de muestras procedentes del hueso de aceituna en función del rendimiento del proceso (Figura 4.6), los resultados obtenidos son análogos a los anteriormente comentados. Tan solo cabe precisar que las pendientes de las rectas en la adsorción de CO_2 a 273K son ligeramente mayores, ya que al progresar el grado de activación, la superficie deducida de la adsorción de ambos gases no varía de forma semejante.

Por otro lado, cabe resaltar que las tres rectas del Grupo 1 que aparecen en las Figuras 4.5 y 4.6 para la serie H presentan, para un rendimiento global del proceso de preparación del 26% (es decir, el correspondiente al proceso de carbonización), una superficie equivalente (obtenida por extrapolación de estas rectas) tanto para el caso de la adsorción de N_2 a 77K como de CO_2 a 273K, de alrededor de $550 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Si este valor se compara con los de la Tabla 3.38, se observa que es muy similar al obtenido por adsorción de N_2 a 90K y CO_2 a 273K y, en cambio, mucho mayor, como ya se

ha indicado, que el deducido de la adsorción de N_2 a 77K .

Los resultados obtenidos cuando se utiliza como material de partida cáscara de almendra son, en algunos casos, similares a los del hueso de aceituna y, en otros, diferentes; las comparaciones entre ambos materiales se harán de forma detallada más adelante, en otro apartado. En las Figuras 4.5 y 4.6 se aprecia que también hay una proporcionalidad entre la superficie equivalente de estas muestras y el rendimiento global, cuando se agrupan de acuerdo con el tratamiento previo a que han sido sometidas antes de su activación con CO_2 . Cuando se utilizan los datos de adsorción de N_2 a 77K y se comparan los resultados correspondientes a los tratamientos 1 y 2 se observa que ambos proporcionan resultados idénticos, definiendo las muestras de ambos una sola línea recta. De una forma más cuantitativa, al comparar las muestras C-2.8, C-1.4 y C-1.8 (Tabla 3.8), todas ellas con idéntico rendimiento, se observa que la superficie equivalente es idéntica. De aquí se deduce, además, que la reactivación no se diferencia de una activación continua, siempre que los rendimientos alcanzados en ambas sean semejantes. Por otro lado, el proceso de preparación en dos etapas no resulta tampoco ventajoso (cuando se utiliza cáscara de almendra como materia prima) ni en rendimiento ni en superficie equivalente y, por tanto, al igual que ocurre con el hueso de aceituna, puede suprimirse la primera etapa (carbonización) cuando se preparan carbones activos, para la adsorción de gases. Posteriormente se comprobará si estos resultados se repiten para el caso de la adsorción en disolución , ya que estos tratamientos pudieran afectar de forma diferente el desarrollo de la meso y macroporosidad.

Cuando se comparan los resultados de superficie equivalente correspondientes al Grupo 3 con los restantes grupos se observa que, en todos los casos, para un determinado valor de rendimiento del proceso, la superficie equivalente para las muestras de este grupo es superior al obtenido para los Grupos 1 y 2. Estas diferen-

cias son mayores cuanto menor es el grado de quemado de las mismas, y van atenuándose al disminuir el rendimiento del proceso. Así, para un rendimiento del 22% la diferencia en superficie entre el Grupo 3 y los otros dos es de $300\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (lo que supone un aumento del 32%); esta diferencia se reduce a $150\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ cuando el rendimiento es del 10%. Queda claro, pues, que en todos los casos estudiados, la preparación de carbones activos que incluye un tratamiento con aire de la materia prima y posterior activación con dióxido de carbono resulta ser un método que presenta sensibles ventajas, tanto en rendimiento como en superficie equivalente, comparado con el método habitual de preparación de carbones activos, sobre todo en este caso (con cáscara de almendra) cuando el porcentaje de quemado originado en la activación es pequeño.

Ahora bien, de acuerdo con los comentarios realizados en el apartado 4.1.1.2, correspondiente al proceso de activación, el tratamiento de la cáscara de almendra con aire a 300°C alteraba de alguna forma el mecanismo de descomposición de la misma, dando lugar a la formación de un producto semicarbonoso con un alto rendimiento (valor próximo al 32%, deducido por extrapolación) superior al obtenido en el proceso de carbonización (24%). En consecuencia, la comparación entre dos muestras con igual rendimiento global (en el que se incluyen los rendimientos de todos los procesos que intervienen en la preparación), pertenecientes a los Grupos 1,2 y 3, lleva implícito que la pérdida de peso experimentada por la muestra del grupo, durante el proceso de activación, sea superior a la del Grupo 1 y en realidad, el estudio del desarrollo de la textura porosa con el proceso de activación resultaría más adecuado si se relaciona la superficie de estas muestras frente al porcentaje de quemado producido durante el citado proceso. En el caso de las muestras correspondientes al Grupo 1, dichos valores se encuentran en la Tabla 3.8 y para los del Grupo 3 han sido calculados a partir de los datos del rendimiento total que figuran también en la misma tabla, pero teniendo en cuenta que el rendimiento de la primera

etapa es del 32%. La representación gráfica de estos resultados se encuentran en la Figura 4.5 para las muestras del Grupo 3 activadas a 850°C y algunas otras del Grupo 1 que han sido también activadas en las mismas condiciones de temperatura y tiempo. Se puede observar que las diferencias antes señaladas desaparecen y que los valores de superficie son ya bastante coincidentes entre sí, si bien cabe destacar un desarrollo de la superficie ligeramente superior cuando la activación se realiza en muestras carbonizadas. Por tanto, se puede concluir que el tratamiento con aire de la cáscara de almendra y posterior activación con dióxido de carbono favorece el desarrollo de la textura porosa en mayor proporción que los otros tratamientos estudiados, aunque esta ventaja no debe atribuirse al proceso de activación por sí solo sino también a las alteraciones que el aire ha podido producir durante la primera etapa, en el mecanismo de descomposición de la materia prima.

En cuanto a los resultados de superficie equivalente deducida de la adsorción de CO_2 a 273K, la relación de éstos con el rendimiento del proceso es similar a la comentada anteriormente para el caso del nitrógeno, ya que ambos valores aumentan de la misma forma con el proceso de activación. Tan solo la muestra C-3.6, con un porcentaje de quemado bastante elevado, se desvía del comportamiento seguido por las restantes muestras de este grupo. Al comparar los resultados obtenidos con N_2 a 77K y CO_2 a 273K en las muestras C-3.6 y C-1.4, podría pensarse (dado que la adsorción de N_2 a 77K es mayor en la primera de las muestras, mientras que la de CO_2 a 273K es menor) que el resultado de la activación, posiblemente influenciado por el tratamiento realizado en aire, está más asociado con un aumento del volumen de los poros que con un aumento paralelo de la superficie equivalente de los mismos en la muestra C-3.6 que en la C-1.4. Por otro lado, cabría la posibilidad de que siendo la molécula de CO_2 a 273K fácilmente polarizable (122), los cambios producidos en la naturaleza química del adsorbente tratado térmicamente con aire pudieran reflejarse incluso después del proceso de activación en esta muestra. Sin embargo, esta segunda

posibilidad no parece muy probable dado que este efecto debería notarse también en todas las muestras del Grupo 3 y no solo en ésta. Las razones de la desviación de esta muestra C-3.6 con respecto a las demás parecen pues no tener una explicación sencilla.

B.- Adsorción de solutos en disolución

La superficie aparente de estos carbones activos - accesible a cada uno de los solutos estudiados (paranitrofenol, azul de metileno, naranja II, violeta cristal y azul de victoria) se ha calculado tal y como se indicó en el capítulo III, previa determinación del valor de X_m (cantidad de soluto necesaria para cubrir la monocapa) utilizando los valores apropiados de A_m y N dados en el capítulo anterior (Tabla 3.40).

Para la determinación de X_m se ha hecho uso del método de Langmuir representándose, a título de ejemplo, el cumplimiento del citado método en un subgrupo de muestras activadas del Grupo 1 (muestras H-1.1 a H-1.4), como se puede observar en las Figuras 3.38 a 3.42. Hay que hacer constar que la aplicación de la ecuación de Langmuir a las muestras procedentes de cáscara de almendra conduce a la misma situación que las representadas en las anteriores figuras, por lo que se ha considerado innecesaria su representación.

En la Tabla 4.1 se encuentran los datos obtenidos por aplicación de la ecuación de Langmuir a las distintas isoterma de adsorción de solutos en disolución. Ahora bien, tanto en la adsorción de estos colorantes como en la de paranitrofenol, la isoterma de adsorción presenta, de una manera clara, una meseta amplia y bien definida. El valor deducido al aplicar la ecuación de Langmuir es muy próximo al obtenido a partir de la meseta de la isoterma de adsorción y la determinación de la capacidad de retención puede hacerse, por tanto, por medida de la adsorción a una sola concentración,

TABLA 4.1

COMPARACION DE DATOS OBTENIDOS DE LA ADSORCION DE SOLUTOS EN DISOLUCION

Muestra	P.N.F. (mg.g ⁻¹)			A.M. (mg.g ⁻¹)			N II (mg.g ⁻¹)			V.C. (mg.g ⁻¹)			A.V. (mg.g ⁻¹)		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
H-1.1	142	122	147	14	13	14	15	17	17	59	52	57	95	93	93
H-1.3	336	353	364	105	103	115	65	60	56	122	113	122	131	133	148
H-1.4	556	586	587	435	430	436	379	380	398	178	180	171	194	193	222
H-2.3	389	387	403				85	87	82				173	180	168
C-1.1	176	170	192	11	10	9	18	17	19	37	33	33	50	53	47
C-1.3	397	427	416	199	184	183	143	143	150	98	90	75	74	80	77
C-1.4	673	667	668	533	530	531	475	483	479	249	250	233	152	153	145
C-2.3	434	427	434				162	154	162				74	76	93

1 = Valor deducido por aplicación de la ecuación de Langmuir

2 = Valor deducido de la meseta de la isoterma

3 = Valor obtenido de la adsorción a una sola concentración

siempre que ésta se encuentre en dicha meseta. En las columnas 1, 2 y 3 de la Tabla 4.1 se han expuesto los valores de la capacidad de la monocapa deducidos por aplicación de la ecuación de Langmuir, por la cantidad de soluto retenida en la meseta de la isoterma y por la obtenida a partir de la medida de la adsorción a una sola concentración, respectivamente. A la vista de la concordancia entre estos valores, se puede deducir que el uso de la cantidad adsorbida a una sola concentración como medida del valor de X_m , siempre que ésta se encuentra en la meseta de la isoterma, puede ser aplicable. El elevado número de muestras y de adsorbatos utilizados, junto con el excesivo tiempo necesario para alcanzar el equilibrio (en el caso más favorable del paranitrofenol es superior a 100 horas) son las razones de haber calculado X_m a una sola concentración de equilibrio. Los resultados obtenidos para las muestras de las series H y C están tabuladas en las Tablas 3.61 y 3.62, respectivamente.

A continuación se va a proceder a una discusión, por separado, de la adsorción de paranitrofenol y de la de los colorantes.

1) Adsorción de paranitrofenol

La cantidad retenida de paranitrofenol a 298K para todas las muestras preparadas, tanto de la serie H como de la C, se encuentra en la Tabla 3.48. Junto con estos valores se ha incluido también el pH correspondiente a las disoluciones resultantes, una vez producida la adsorción, con objeto de ver si las variaciones del mismo afectan al proceso de adsorción. De estos valores se deduce que las variaciones máximas de pH son de 0'5 unidades, con respecto al valor medio, dentro de cada serie; por ello se ha considerado innecesario el uso de sustancias reguladoras de pH, cuyo principal inconveniente radica en sus posibles interferencias en el proceso de adsorción.

A partir de los datos de la Tabla 3.48 se han obtenido los correspondientes valores de X_m de las Tablas 3.61 y 3.62 y, por aplicación de la ecuación (VIII), se ha calculado la superficie aparente accesible a este soluto (Tablas 3.63 y 3.64).

La comparación de los datos de adsorción entre las distintas muestras puede hacerse, como es lógico, indistintamente con los valores deducidos directamente de la adsorción (mg.g^{-1}) o en términos de superficie aparente. Sin embargo, el uso de este último término puede resultar más conveniente ya que permitirá una comparación directa con los datos obtenidos de la adsorción de gases, por lo que la discusión de la adsorción de paranitrofenol como la del resto de los adsorbatos se hará en términos de superficie accesible a los mismos.

En lo que respecta a los productos carbonizados, hay que destacar que la superficie accesible a este adsorbato (paranitrofenol a 298K) es muy pequeña para los que proceden del hueso de aceituna y nula en el caso de la cáscara de almendra. Esto indica, por un lado, que los poros existentes en estos productos presentan unas dimensiones de entrada a los mismos inferiores al de la molécula de paranitrofenol. Estos resultados no han de sorprender dado que este soluto posee dimensiones moleculares superiores al nitrógeno (0'46 nm frente a 0'31 nm) y que la adsorción de este último por estos materiales presenta, como se ha visto, fenómenos de difusión activada. Por otro lado, estos resultados confirman la naturaleza totalmente microporosa de estos productos, en la que prácticamente toda la superficie existente corresponde a poros cuyos tamaños o entradas están comprendidas entre las dimensiones de ambos adsorbatos. Lógicamente, el uso de moléculas de mayor tamaño como las de los colorantes es también nula, como se ve en los resultados de las Tablas 3.63 y 3.64.

Cuando los productos carbonizados se someten a la activación con dióxido de carbono, la superficie se hace accesible a las moléculas de paranitrofenol y, por tanto, la adsorción aumenta considerablemente.

En cuanto a la adsorción de los productos activados hay que destacar que en los diferentes grupos de muestras preparados, tanto de la serie H como de la C, la superficie aparente aumenta con la intensidad de activación. Esto se debe, por un lado, a que el volumen de microporos va aumentando (como se deduce de la adsorción de N_2 a 77K y CO_2 a 273K) y, por otro lado, a que se produce ensanchamiento de los poros existentes con la activación, de tal forma que la accesibilidad a las moléculas de paranitrofenol se hace mayor. De hecho, se observa en general que la accesibilidad es bastante grande, dado que los valores de superficie (con excepción de las muestras menos activadas) son similares a los obtenidos por adsorción de N_2 a 77K.

Con objeto de relacionar este aumento en la capacidad de adsorción con el proceso de activación de una forma cuantitativa, en la Figura 4.7 se ha representado la superficie deducida de la adsorción de paranitrofenol (PNF) a 298K para todas las muestras activadas frente al rendimiento global. En primer lugar, dentro de cada grupo existe una proporcionalidad inversa entre la superficie aparente y el rendimiento del proceso, que en líneas generales es muy parecido al encontrado con N_2 a 77K (Figura 4.5). Hay que hacer constar que la dispersión de los valores deducidos de la adsorción en disolución suele ser generalmente mayor que la correspondiente a la adsorción de gases, como corresponde a un sistema mucho más complejo (15). En esta Figura 4.7 se puede apreciar, en el caso de las muestras de la serie H, que la activación partiendo de un carbonizado (Grupo 1) y la activación directa del hueso de aceituna (Grupo 2) desarrollan de igual forma la textura porosa. Por el contrario, la activación de las muestras tratadas con aire

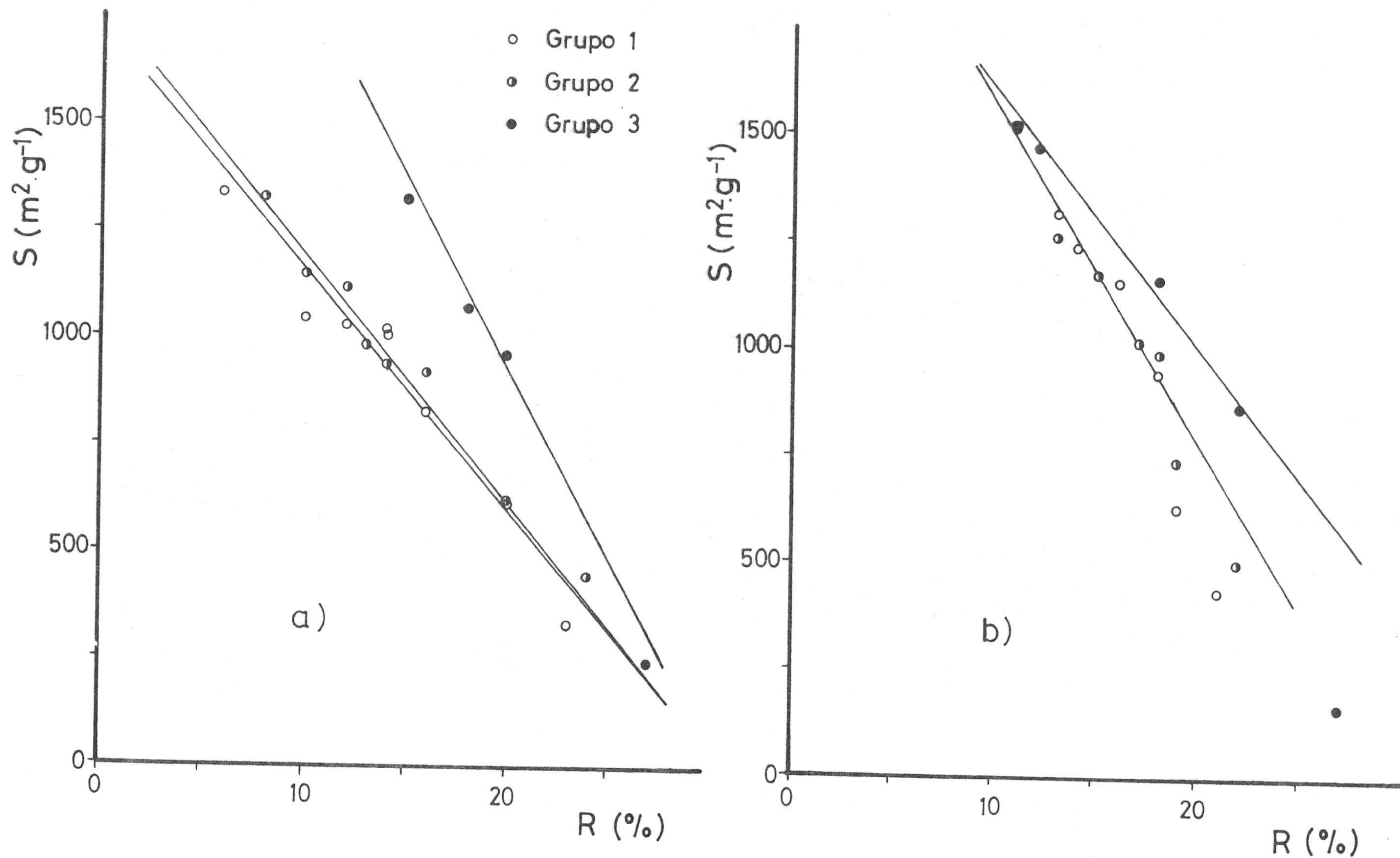


FIGURA 4.7.- Relación entre la superficie aparente deducida de la adsorción de PNF a 298K y el rendimiento global del proceso de preparación.

a) Serie H ; b) Serie C

(Grupo 3) se distinguen sensiblemente de las restantes, de una forma semejante a como ocurriera con la adsorción de N_2 y CO_2 (Figuras 4.5 y 4.6). La superficie aparente accesible al PNF para las muestras del Grupo 3 es superior en todos los casos a la correspondiente a los otros grupos cuando se comparan muestras con igual rendimiento, y las diferencias son mayores cuanto mayor es el grado de quemado. Así, para un rendimiento del 15% la superficie obtenida por los métodos 1 y 2 es de alrededor de $900 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ mientras que la obtenida por el método 3 es de $1300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Por tanto, cabe resaltar de nuevo que la activación directa es ventajosa respecto a la realizada en dos etapas, por las razones ya comentadas y que el tratamiento con aire y posterior activación con CO_2 resulta bastante más rentable que el método clásico de preparación de carbones activos para la adsorción en disolución de solutos orgánicos con dimensiones moleculares similares a las del PNF.

La representación de las superficies accesibles al PNF en función del rendimiento global para las muestras de la serie C es algo diferente, por un lado, a la obtenida con N_2 a 77K, por otro lado la experimentada en la serie H, aunque también a menores rendimientos corresponden mayores valores de superficie. En esta serie y con este adsorbato es la primera vez que se aprecian diferencias originadas por la temperatura de activación. Las dos muestras de los Grupos 1 y 2 activadas a 800°C durante 8 y 16 horas se diferencian entre sí y del resto de las muestras de estos grupos, obtenidas por activación a 850°C . Lógicamente esto quiere decir que cuando el rendimiento es elevado (correspondiente a poca activación), la porosidad de estas muestras está influenciada por el método de preparación y por la velocidad con que se haya realizado la activación. Además, dado que la superficie aparente deducida por adsorción de PNF a 298K es mucho menor que la obtenida por adsorción de N_2 a 77K (Tabla 3.39), se deduce que casi la totalidad de la porosidad de estos carbones está comprendida entre las dimensiones de la molécula

de nitrógeno y de la de paranitrofenol. Cuando el grado de activación es algo mayor, el ensanchamiento que se produce en los poros es suficiente para que éstos sean accesibles a las moléculas de este soluto y las diferencias originadas por los métodos de preparación 1 y 2 desaparecen. En cuanto a las muestras más activadas, dado que la superficie es similar a la obtenida por adsorción de gases, la relación de ésta con el rendimiento es también similar a la representada en las Figuras 4.5 y 4.6, es decir, que de una forma general aquí también el tratamiento con aire de la cáscara de almendra favorece el proceso de preparación de carbones activos y que la activación directa conduce a los mismos resultados de superficie equivalente que la activación de un producto carbonizado procedente de este mismo material de partida.

II) Adsorción de colorantes

La adsorción, en disolución acuosa, de los distintos colorantes, azul de metileno (A.M.), naranja II (N II), violeta cristal (V.C.) y azul de victoria (A.V.), descrita en el capítulo II, ha dado como resultado los valores expresados en las Tablas 3.51, 3.54, 3.57 y 3.60, a partir de los cuales se han calculado las distintas superficies aparentes correspondientes a cada adsorbato (Tablas 3.63 y 3.64.

Dado que cada soluto presenta diferentes dimensiones moleculares, al ir del azul de metileno al azul de victoria, es decir, al aumentar el tamaño de la molécula, la superficie aparente disminuye como consecuencia de que el adsorbato es cada vez menos accesible a la superficie interna del carbón. Es de notar el comportamiento de las muestras menos quemadas en las que, dada la porosidad tan estrecha que poseen, la superficie accesible a estos adsorbatos va a ser casi exclusivamente la correspondiente a macro y mesoporos. Se trata pues, de una superficie muy pequeña en la que el potencial de adsorción es muy débil y, en consecuencia, la afini-

dad del adsorbato por esta superficie puede jugar un papel muy importante, como se comentó en el apartado correspondiente a las isoterms de adsorción. Cada adsorbato va a permitir calcular la superficie aparente en un intervalo de poros de determinado, así como la variación de ésta con el proceso de activación y con el tratamiento previo a dicho proceso.

Con objeto de obtener una visión global de las superficies obtenidas en función del rendimiento del proceso de preparación que permita una mejor observación de las mismas se han hecho, a partir de los datos de las Tablas 3.63 y 3.64, las representaciones de las Figuras 4.8 a 4.11, para cada uno de los colorantes utilizados. Las líneas que definen la adsorción de PNF en función del rendimiento (Figura 4.7) para la serie H y las obtenidas con los colorantes de menor tamaño molecular, A M y N II (Figuras 4.8 y 4.9) se diferencian, no solo en los distintos valores de superficie obtenidos, lo cual es lógico que ocurra, sino que para rendimientos superiores al 20%, en el caso del A M y del 16% en el del N II (es decir, para porcentajes de quemado pequeños), ambos adsorbatos se comportan de forma sensiblemente diferente. De la comparación de estos resultados parece claro que desde el principio del proceso de activación se desarrolla progresivamente la porosidad del material, afectando de una forma más marcada a los microporos. Por ello, la adsorción del PNF a 298K aumenta gradualmente desde el principio de la activación, cosa que no sucede en el A M y N II, hasta alcanzar un determinado grado de activación en el que los poros se han desarrollado lo suficiente para ser accesibles a estos adsorbatos de tamaño bastante superior al PNF.

Por otro lado, y como puede observarse en las Figuras 4.10 y 4.11 para los colorantes V.C. y A.V. el comportamiento es sensiblemente diferente al encontrado con los otros colorantes. Hay que tener en cuenta, primeramente, el mayor tamaño molecular que

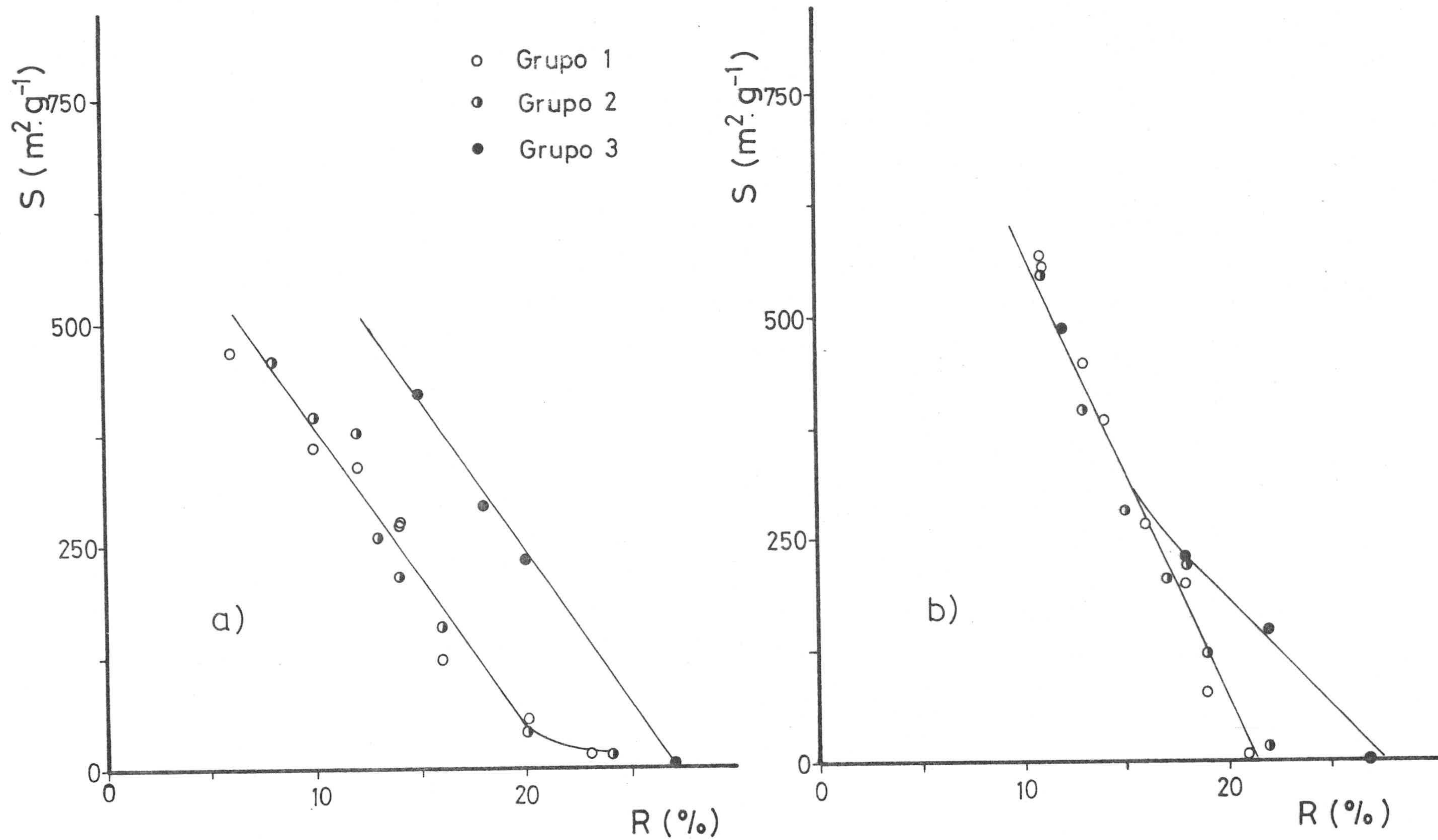


FIGURA 4.8.- Relación entre la superficie aparente deducida de la adsorción de A.M a 298K y el rendimiento global del proceso de preparación.

a) Serie H ; b) Serie C

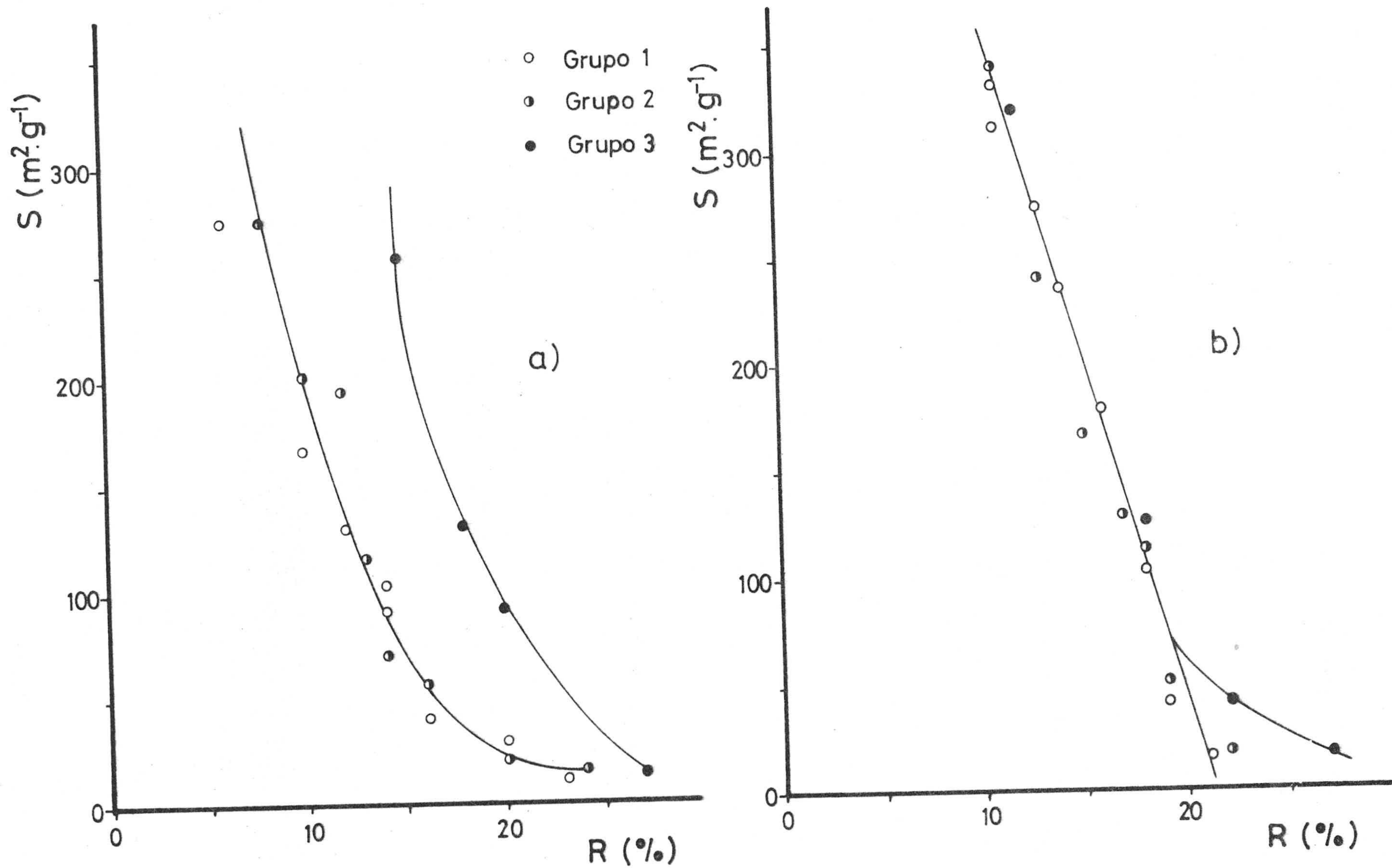


FIGURA 4.9.- Relación entre la superficie aparente deducida de la adsorción de N II a 298K y el rendimiento global del proceso de preparación.

a) Serie H ; b) Serie C

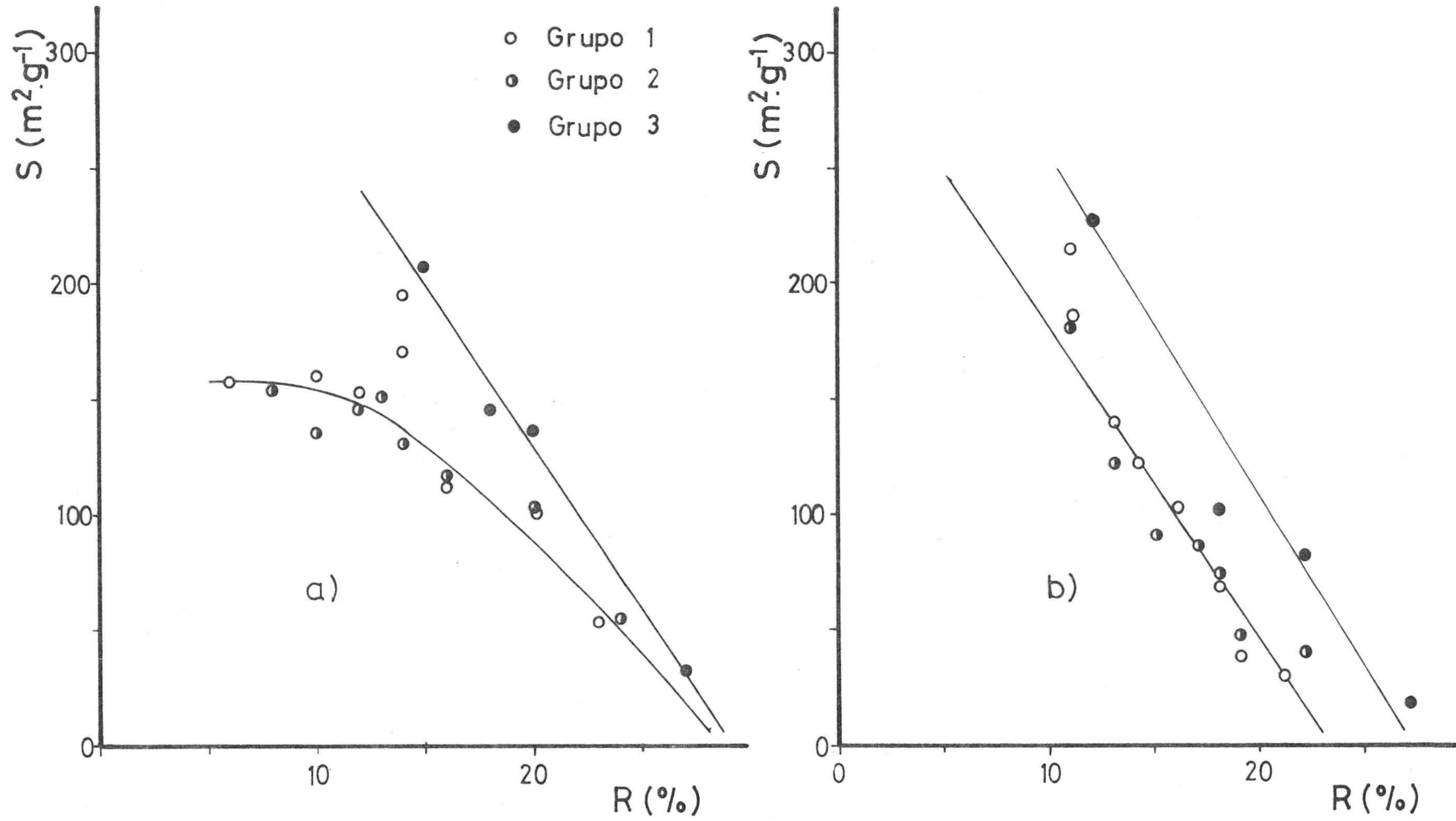


FIGURA 4.10.- Relación entre la superficie aparente deducida de la adsorción de V.C. a 298K y el rendimiento global del proceso de preparación.

a) Serie H ; b) Serie C

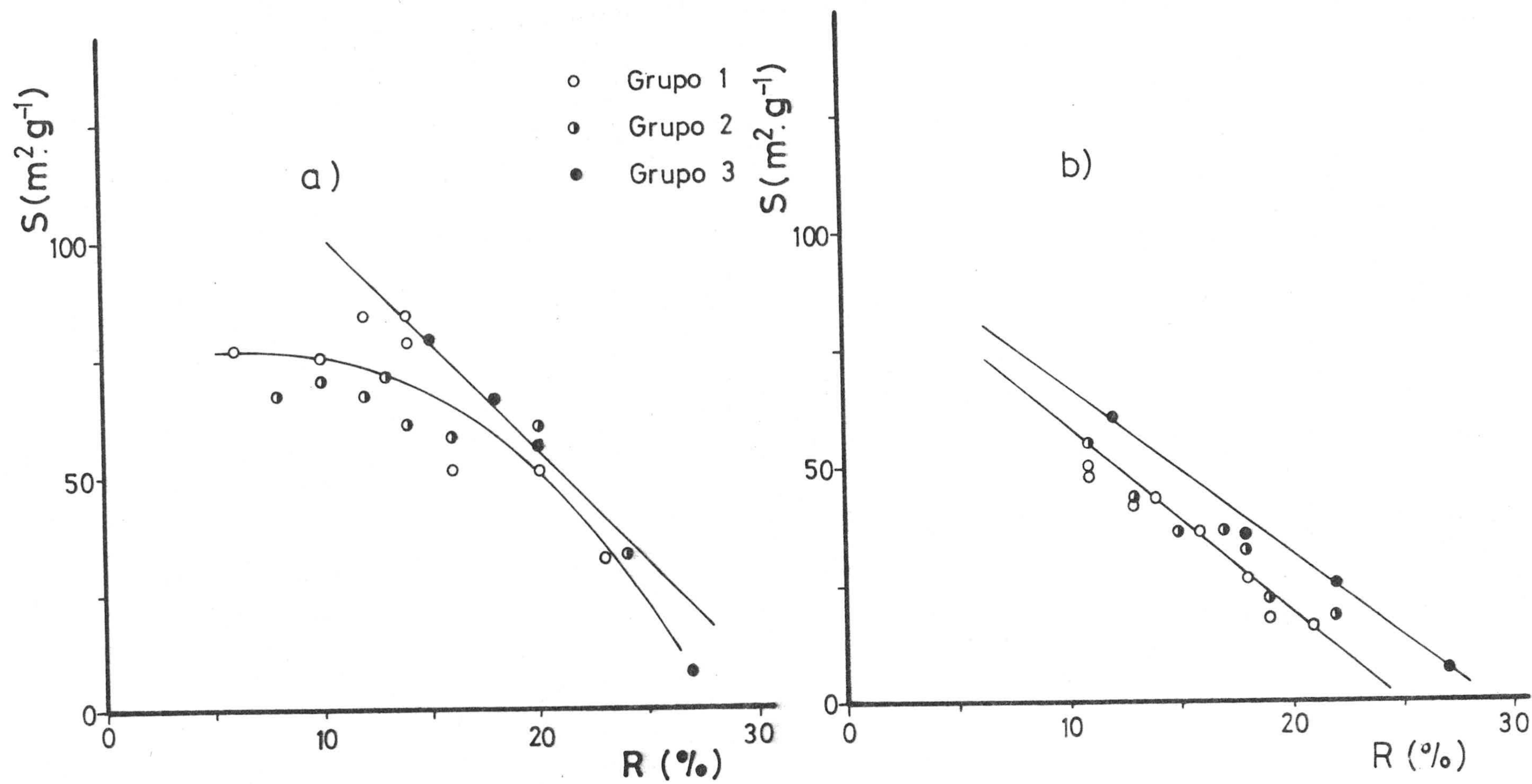


FIGURA 4.11.- Relación entre la superficie aparente deducida de la adsorción de A.V. a 298K y el rendimiento global del proceso de preparación.

a) Serie H; b) Serie C

éstos presentan (ver Figura 3.27) lo que dará lugar a que poros totalmente accesibles a los otros colorantes no lo sean a éstos. En segundo lugar, y como ya ha sido comentado, la mayor afinidad de estos colorantes por el adsorbente puede jugar un papel importante y en cualquiera de los casos es posible que sea el conjunto de estos factores el que haga que el V.C. y el A.V. se diferencien del A.M. y N II. Es de resaltar el hecho de que la superficie correspondiente al V.C. y A.V. aumente mucho inicialmente y luego permanezca constante para rendimientos muy pequeños; este comportamiento pudiera estar relacionado con la existencia de poros de tipo botella o de constricciones inaccesibles a estas moléculas que irán eliminándose en las primeras fases de la activación. Una vez eliminadas dichas constricciones la superficie accesible permanece constante con la activación a pesar de producirse un ensanchamiento de los poros.

En cuanto a la comparación de los diferentes grupos de muestras se deduce de estas figuras que con cualquiera de los colorantes utilizados, y a igualdad de rendimiento en el proceso de preparación, el tratamiento 3 siempre da lugar a carbones que presentan mayor capacidad de adsorción. Cabe, por tanto, esperar, atendiendo a la mayor capacidad de adsorción de los carbones activos del Grupo 3 frente a moléculas orgánicas de gran tamaño molecular que, dada la poca selectividad que presentan los carbones activos (1), éstos también sean unos adsorbentes especialmente útiles en cualquier otro proceso de adsorción en disolución, como por ejemplo, para el tratamiento de aguas residuales.

Los resultados superficie aparente de los carbones activos de la serie C también han sido representados frente al rendimiento en las Figuras 4.8 a 4.11. De dichas figuras se deduce que, aún cuando de una forma general la superficie aparente aumenta linealmente con la activación para todos los adsorbatos y en todos los grupos de muestras, aparecen de nuevo diferencias entre los distintos

grupos, de acuerdo con la forma de preparación. Muestras de los Grupos 1 y 2, con rendimientos globales parecidos, presentan valores de superficie semejantes, obtenidos por cualquiera de los colorantes utilizados. Solo las muestras del Grupo 3 parecen diferenciarse más de los restantes y, al igual que ocurre en la adsorción de N_2 a 77K, CO_2 a 273K y PNF a 298K (Figuras 4.5, 4.6 y 4.7 respectivamente), se observa con el A.M. y N II (Figuras 4.8 y 4.9) que estas diferencias van atenuándose a medida que aumenta el porcentaje de quemado alcanzado en el proceso de activación.

La comparación conjunta de todas estas figuras pone de relieve que las diferencias entre el Grupo 3 y los demás, en esta serie, son más acentuadas en las muestras menos activadas y parece que el efecto conseguido con el tratamiento con aire, va disminuyendo conforme prosigue la activación.

4.1.2.3.- Porosidad

La capacidad adsorbente de un carbón activo viene condicionada por su textura porosa, es decir, por el tamaño y distribución de sus poros. Como consecuencia de que en estos adsorbentes existe toda clase de poros (micro, meso y macroporos) es necesario determinarlos, siempre que sea posible, de forma independiente. Para ello, y como se ha venido comentando, se ha hecho uso de técnicas complementarias entre sí, tales como la adsorción de gases, la de solutos en disolución acuosa y la porosimetría de mercurio, cada una de las cuales puede presentar ventajas e inconvenientes pero que en conjunto permiten caracterizar de forma independiente los distintos tipos de poros.

A) Textura microporosa

Algún aspecto de esta porosidad ha sido tratada en el apartado 4.1.2.1 de una manera aproximada la variación de la forma de la isoterma de adsorción con el proceso de activación. Se pudo comprobar que el volumen de microporos constituye un porcentaje elevado del volúmen total de poros, lo que era indicativo de que todas las muestras estudiadas eran esencialmente microporosas. De acuerdo con Dubinin y otros autores (104)(123) la adsorción en carbones microporosos tiene lugar por el llenado de los microporos con el adsorbato en estado líquido. Por tanto, la isoterma de adsorción de gases es en cierto modo, una medida del volumen de los microporos más que de la superficie de los mismos. En la Tabla 4.2 se han incluido, para varias muestras de cada grupo, los volúmenes de microporos expresados como líquido deducidos por aplicación de la ecuación de Dubinin-Radushkevich a las isotermas de adsorción de N_2 a 77K. Estos valores de V_0 confirman lo comentado en el apartado 4.1.2.1 respecto a la evolución de la microporosidad durante los distintos procesos de activación, en el sentido de que, dentro de cada grupo, la microporosidad aumenta con el grado de activación. Los volúmenes de microporos obtenidos son, en general, bastante altos, comparables o superiores a los obtenidos en carbones activos comerciales (46), llegando a alcanzar valores de hasta $0'5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ para la serie H y de $0'7 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ para la serie C, lo que da una idea de la apertura existente en la estructura interna de estos carbones.

Desde el punto de vista cualitativo los valores de V_0 deducidos de la aplicación de la ecuación de D-R a los datos de adsorción de N_2 a 77K son similares en algunos casos, y distintos en otros, a los obtenidos a partir de la adsorción de CO_2 a 273K que, de acuerdo con algunos autores (124)(125), corresponde también al volumen de microporos. En la Figura 4.12, en la que ha sido

TABLA 4.2

Muestra	V _o Dubinin	V _{liq} P/Po=0'1	V _{liq} P/Po=0'95	% micro	D	E Cal/mol
H-1.1	0'2470	0'2384	0'2571	92'7	0'0123	6340
H-1.2	0'3060	0'2913	0'3162	92'1	0'0207	4887
H-1.3	0'3300	0'3147	0'3443	91'4	0'0190	5101
H-1.4	0'5218	0'4923	0'5733	85'9	0'0240	4539
H-2.1	0'2534	0'2462	0'2633	93'5	0'0126	6264
H-2.2	0'3046	0'2929	0'3116	94'0	0'0160	5559
H-2.3	0'3651	0'3490	0'3802	91'8	0'0180	5241
H-2.4	0'5207	0'4892	0'5593	87'5	0'0273	4255
H-3.2	0'2316	0'2228	0'2368	94'1	0'0165	5473
H-3.4	0'3826	0'3677	0'4144	88'7	0'0176	5289
H-3.5	0'4241	0'4051	0'4581	88'4	0'0167	5441
H-3.6	0'5365	0'4986	0'5983	83'3	0'0310	3993

Muestra	V _o Dubinin	V _{liq} P/Po=0'1	V _{liq} P/Po=0'95	% micro	D	E Cal/mol
C-1.1	0'2795	0'2727	0'2930	93'1	0'0118	6473
C-1.2	0'3300	0'3163	0'3428	92'3	0'0163	5507
C-1.3	0'4184	0'4004	0'4456	89'9	0'0187	5141
C-1.4	0'6525	0'6029	0'7011	86'0	0'0337	3830
C-2.1	0'2516	0'2446	0'2680	91'3	0'0125	6289
C-2.2	0'3497	0'3365	0'3677	91'5	0'0160	5559
C-2.3	0'4195	0'4020	0'4487	89'6	0'0190	5101
C-2.4	0'5315	0'5032	0'5624	89'5	0'0283	4180
C-3.2	0'2287	0'2368	0'2493	95'0	0'0114	6585
C-3.4	0'3729	0'3568	0'3926	90'9	0'0178	5270
C-3.5	0'4731	0'4534	0'5080	89'3	0'0187	5142
C-3.6	0'7441	0'6544	0'8444	77'5	0'0550	2998

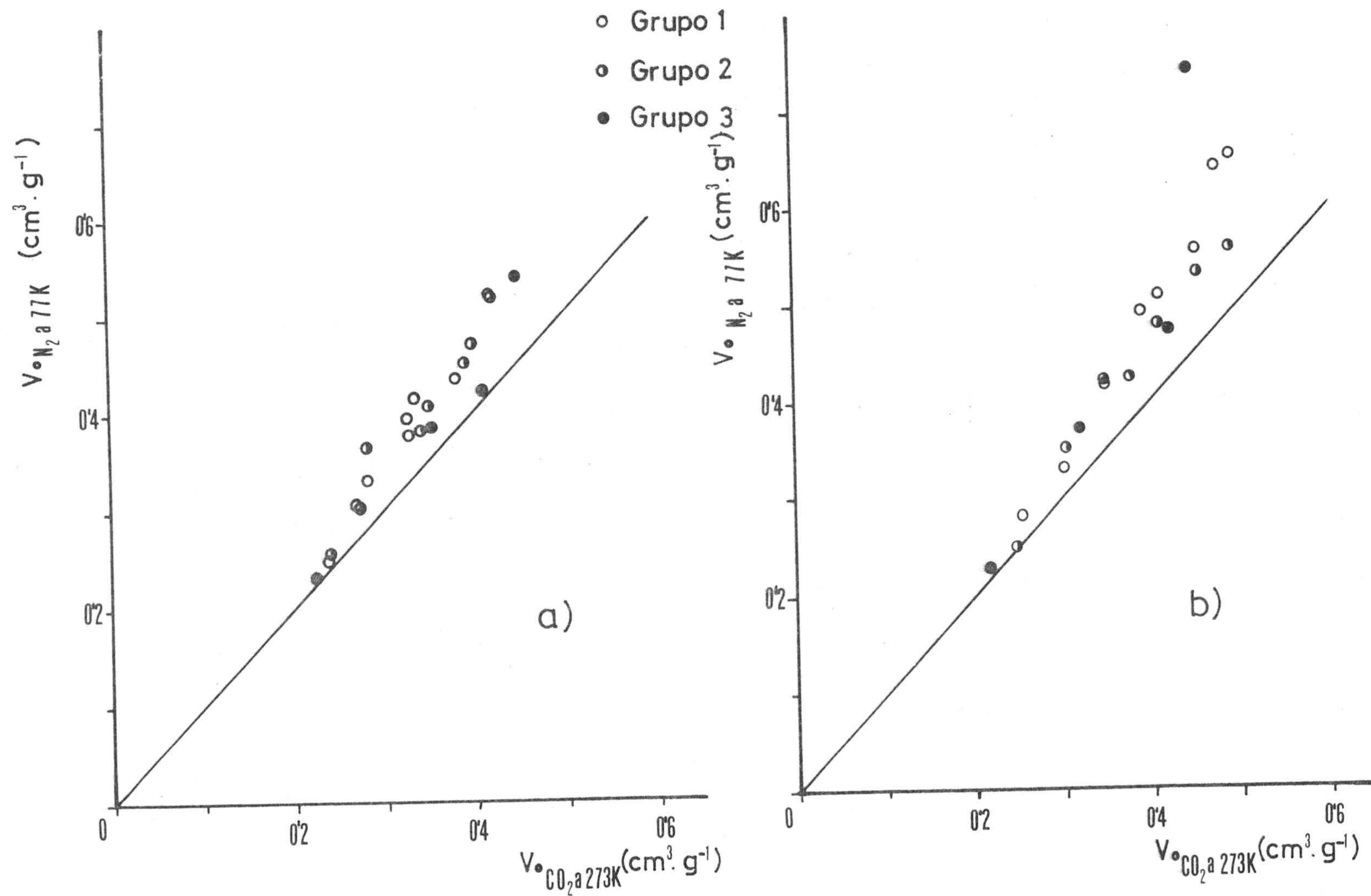


FIGURA 4.12.- Relación entre los volúmenes de microporos, deducidos de la adsorción de N_2 a 77K y CO_2 a 273K .

a) Serie H ; b) Serie C

representado el volumen expresado como líquido de N_2 a 77K y CO_2 a 273K deducido de la ecuación de D-R para todas las muestras, puede apreciarse que las diferencias de volúmenes obtenidas para ambos gases son tanto mayores cuanto mayor es el porcentaje de quemado o grado de activación. En esta figura, la desviación existente con respecto a una recta de pendiente unidad indica que los volúmenes deducidos por el uso de los diferentes gases van distanciándose al ir aumentando el volumen de microporos y, por tanto, al aumentar el grado de activación. La adsorción de N_2 a 77K es, en todos los casos, mayor que la correspondiente a la adsorción de CO_2 a 273K. Resultados similares han sido interpretados por Dubinin (9) en el sentido de que el volumen de microporos obtenido por adsorción de N_2 a 77K en las condiciones de presiones relativas utilizadas puede incluir también por un lado el llenado de parte del volumen de los mesoporos y por otro, indudablemente, el volumen de gas correspondiente al cubrimiento de la superficie de estos mesoporos. Además, dado que la contribución de éstos aumenta fuertemente con el grado de activación, dicho autor cree conveniente el uso de correcciones (9), que darían lugar a un descenso en el valor de V_0 con respecto al valor obtenido.

Por otra parte, Gregg y Langford (126), atendiendo a la forma de la isoterma de N_2 a 77K, suponen que el llenado del volumen de los microporos se ha completado a la presión relativa $P/P_0 = 0.1$, y que a presiones relativas cercanas a la unidad ($P/P_0 = 0.95$) tiene lugar el llenado el volumen total de poros (microporos y mesoporos). Por tanto, a partir de una isoterma de adsorción se puede obtener directamente, con bastante aproximación, el volumen correspondiente a los poros, diferenciados en tamaño, dado que éstos se llenan a presiones relativas diferentes. En la Tabla 4.2 se han incluido estos valores (columnas 2 y 3) para varias muestras de cada serie, observándose una variación, dentro de cada grupo, con la activación, semejante a la encontrada con los valores de V_0 de la ecuación D-R (columna 1) aunque siempre los valores son ligeramente inferiores.

De los volúmenes adsorbidos a las presiones relativas de 0'1 y 0'95 puede deducirse el porcentaje del volumen total que corresponde a los microporos (o a los mesoporos) tal como se refleja en la columna 4 de la Tabla 4.2. Estos valores indican claramente que la contribución de los microporos al volumen total es muy grande y que dicha contribución disminuye al aumentar el porcentaje de quemado por el aumento progresivo del tamaño de los mismos, como anteriormente se comentó. Este descenso en la contribución de los microporos no debe entenderse como una disminución del volumen de los mismos, puesto que en realidad el volumen total de los poros aumenta continuamente con la activación.

Con objeto de apreciar el efecto que el método de preparación pudiera ejercer en la contribución de los mesoporos al volumen total se ha representado en la Figura 4.13 el porcentaje de meso y microporos frente al volumen total de gas adsorbido ($P/P_0 = 0'95$) para los diferentes grupos de muestras. En ella se observa una proporcionalidad entre el volumen total de poros y la contribución de los mesoporos al mismo. Ahora bien, cabe señalar que aunque la serie H parece algo más sensible al proceso previo al de activación utilizado en la preparación del carbón que la serie C (con excepción de la muestra C-3.6) en ninguno de los casos se puede concluir de una forma clara que el tratamiento previo a la activación afecte de forma especial al desarrollo de la mesoporosidad.

De acuerdo con Dubinin (39), la estructura microporosa de un carbón activo está determinada por dos parámetros que se obtienen de su ecuación, uno de ellos es V_0 , ya comentado, y otro es el parámetro D , que es una medida semicuantitativa del tamaño medio de los poros (77). Por tanto, se puede utilizar esta ecuación para conocer de forma relativamente simple la evolución del tamaño

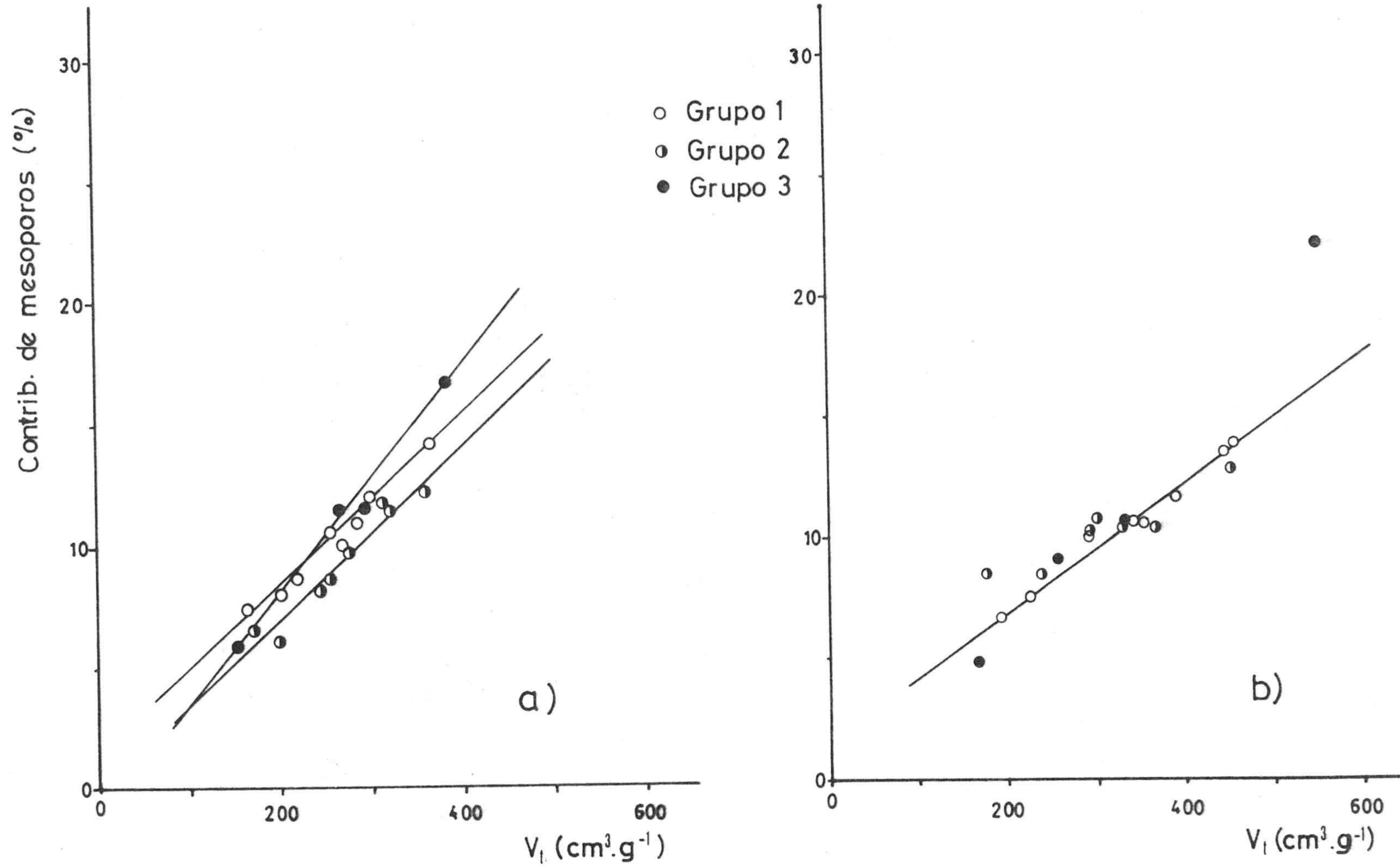


FIGURA 4.13.- Relación entre la contribución de los mesoporos al volumen total y dicho volumen (CNPT)

a) Serie H ; b) Serie C

de los poros con la activación. En la columna 5 de la Tabla 4.2 se han incluido los valores de este parámetro, calculados de la adsorción de N_2 a 77K, de los que se deduce que, excepto para algunos casos, el valor de D aumenta en todos los grupos de muestras a medida que lo hace el grado de activación. Asimismo de la similitud de estos valores, cuando se comparan los diferentes grupos entre sí, se deduce que el proceso de activación da lugar a un ensanchamiento de los poros que es parecido en todos los casos, particularmente entre los Grupos 1 y 2. Estos resultados concuerdan perfectamente con los obtenidos tanto de la adsorción de gases como de solutos en disolución, en los que la capacidad adsorbente para las muestras de estos grupos era similar cuando el rendimiento del proceso de preparación es el mismo.

A partir de los valores del parámetro D de la ecuación de D-R puede deducirse la energía característica de adsorción (9); dicho término, que para un sistema adsorbente-adsorbato determinado varía de forma inversa a como lo hace el valor de D , permite obtener una idea más intuitiva del potencial de adsorción que existe en la superficie de los microporos y de cómo varia éste con la activación. A título de ejemplo, en la columna 6 de la Tabla 4.2 se han incluido los valores de la energía característica, E , de algunas muestras. Los valores de E de las muestras menos activadas son, en general, muy grandes, lo que indica la existencia de una fuerte retención de las moléculas de gas por el adsorbente, como corresponde a un sistema altamente microporoso (donde el potencial de adsorción se ve muy exaltado por la proximidad existente entre las paredes del poro) que coincide con la forma que presentaban las isotermas de adsorción de N_2 a 77K correspondientes a estas muestras y con la pequeña capacidad de retención de colorantes en disolución. La disminución de E con el rendimiento de la activación, viene como consecuencia del ensanchamiento de los microporos, con lo que la interacción sólido-gas va disminuyendo.

La distribución de tamaño de poros constituye, sin duda alguna, un parámetro importante en la caracterización de un carbón activo, ya que su comportamiento como adsorbente frente a un adsorbato determinado va a venir muy condicionado por la forma de esta distribución, más que por el volumen total de poros que tenga. Para la obtención de la curva de distribución de tamaño de poros correspondiente a la zona de los microporos ha sido aplicado el método de Spitzer (127) que proporciona, a partir de las isothermas de adsorción de N_2 a 77K, una distribución del volumen acumulado de los poros en función del diámetro de los mismos, además del volumen y de la superficie de estos poros. El método está basado en la relación de Boer-Custers (128) en la que el potencial de adsorción existente en un microporo es inversamente proporcional al cubo de su radio y en el que la constante de proporcionalidad depende de la forma del poro y de las interacciones adsorbente-adsorbato. Por tanto, en la ecuación general de Dubinin-Radushkevich, que describe la forma con que se van llenando los poros, en función del campo de potencial de adsorción existente en ellos, puede sustituirse dicho potencial por la relación antes comentada. Todo ello da lugar a la siguiente expresión general para la adsorción de N_2 a 77K en la que el volumen de poros, que se ha llenado a un determinado diámetro, es proporcional al volumen total de los microporos y a una función exponencial del radio de estos poros.

$$V = V_0 \cdot \exp \left\{ - \left(\frac{K}{E \cdot r^3} \right)^2 \right\} \quad (X)$$

donde \underline{V} es el volumen de microporos de radio menor de uno determinado

\underline{V}_0 es el volumen total de los microporos

\underline{K} es una constante empírica cuyo valor es de 1'748 kJulios \cdot nm³

\underline{E} es la energía característica de adsorción

\underline{r} es el radio del poro.

En la Figura 4.14 se han representado las curvas integrales de volúmenes de poros, en el intervalo de poros comprendido entre 0'8 y 4 nm de diámetro, deducidos por aplicación de este método, para varias muestras de carbón activo procedentes de ambas materias primas. Las seleccionadas como ejemplo pertenecen al mismo grupo pero varían notablemente en su grado de quemado. De dicha figura puede obtenerse información, por un lado, del volumen correspondiente a poros con dimensiones inferiores a una dada y, por otro lado, del desarrollo de estos volúmenes con la activación. Así, para ambas series, H y C, a diámetros de poro muy pequeños, el volumen total de los mismos es mayor en las muestras menos activadas (H-1.1 y C-1.1) lo que indica que la contribución de los microporos de menor tamaño es muy grande en estas muestras; estos resultados corroboran los anteriormente discutidos y que conducían a esta misma situación. Tomando como ejemplo la serie H y un diámetro de poro de 1 nm, el volumen de poros menores de estas dimensiones correspondiente a las muestras H-1.1, H-1.3 y H-1.4 es de 0'02, 0'05 y 0'00 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, respectivamente; es decir, mayor cuanto menor es el grado de activación, mientras que el volumen total de microporos a diámetros menores de 4 nm muestra un comportamiento totalmente contrario. Esto indica un desplazamiento del diámetro medio de los poros con el proceso de activación como consecuencia de un ensanchamiento de éstos, que se registra en un aumento en la accesibilidad de los distintos solutos a los poros del carbón, así como un cambio en la forma de las isotermas de adsorción.

Otro método de análisis para determinar la distribución de tamaño de microporos, aplicable a carbones activos, ha sido deducido por Medek (129) a partir de los datos de adsorción de CO_2 a 273K. El principio básico de este método está en la teoría de llenado del volumen de microporos de Dubinin (104) en el que se ha relacionado el grado de llenado, en función de su radio, con algunas suposiciones hechas acerca de la forma y dimensiones de los

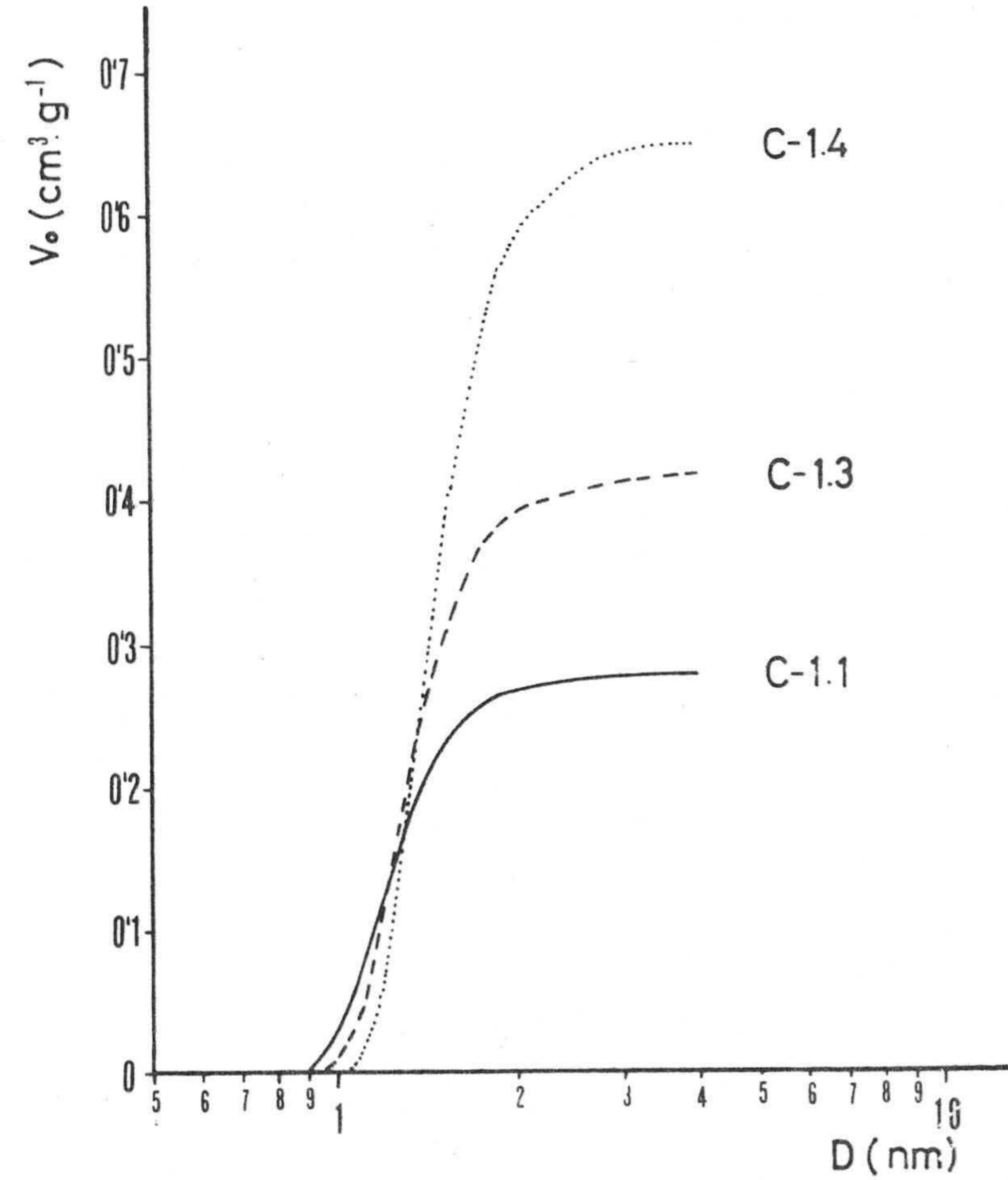
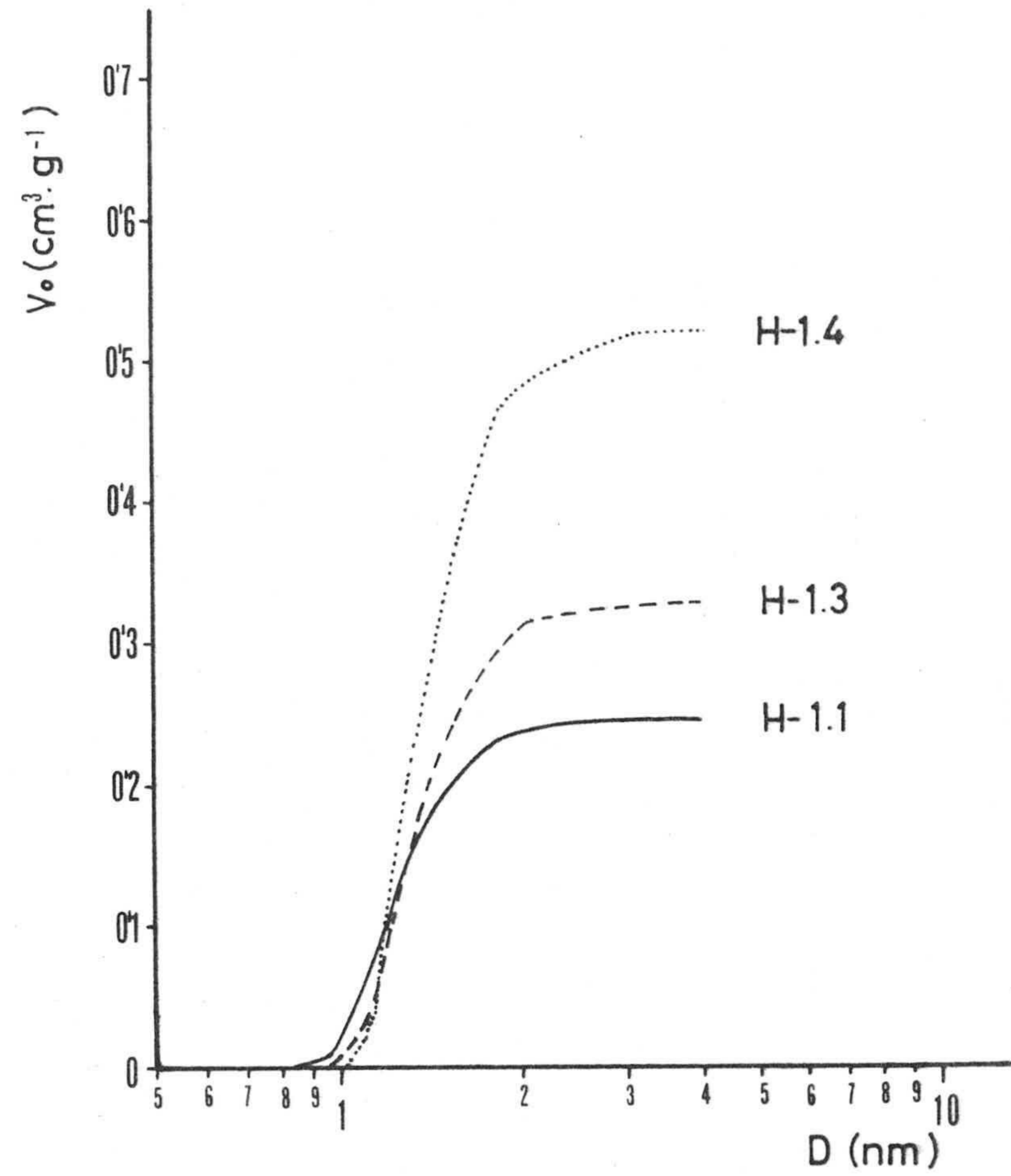


FIGURA 4.14.- Distribuciones de volúmenes de poros por aplicación del método de Spitzer a algunas muestras de carbón activo

poros. Dicha relación es la siguiente :

$$\frac{d\theta}{dr} = 6 \cdot \left(\frac{K}{E}\right)^2 \cdot r^{-7} \cdot \exp \left\{ - \left(\frac{K}{E}\right)^2 \cdot r^{-6} \right\} \quad (XI)$$

donde $\theta = \frac{V}{V_0}$ = grado de llenado a un radio de poro determinado

K = es una constante empírica, cuyo valor es de 3'145
KJulios.nm³

E = energía característica de adsorción

r = radio del poro.

Por aplicación de este método (válido para el intervalo de poros con diámetro comprendido entre 0'8 y 3'2 nm) se obtienen unas curvas de distribución de tamaño de poros. En la Figura 4.15 han sido representadas las curvas diferenciales obtenidas por aplicación de este método, a las isothermas de adsorción de algunas muestras. En ambas series se observa, por un lado, un máximo correspondiente a la zona de microporos de 1'3 nm a 1'4 nm de diámetro, además de apreciarse una mayor contribución de poros con diámetro superior al máximo, como se deduce del hecho de que el área que encierra la primera fracción de la curva (la que resultaría al trazar una vertical por el máximo de la misma) y el eje de abscisas es menor que la correspondiente a la segunda fracción. Asimismo se observa un desplazamiento de estas curvas hacia radios mayores al aumentar el grado de activación, como consecuencia del ensanchamiento producido en estos poros.

El método de Medek permite también obtener el volumen de los microporos y la superficie de los mismos y, a partir de estos valores, y suponiendo una geometría cilíndrica para los poros, se puede determinar el diámetro medio equivalente de los mismos. Este valor, \bar{d}_e , (representado en la gráfica por un punto) que expresa cuantitativamente la variación del tamaño medio de los poros ,

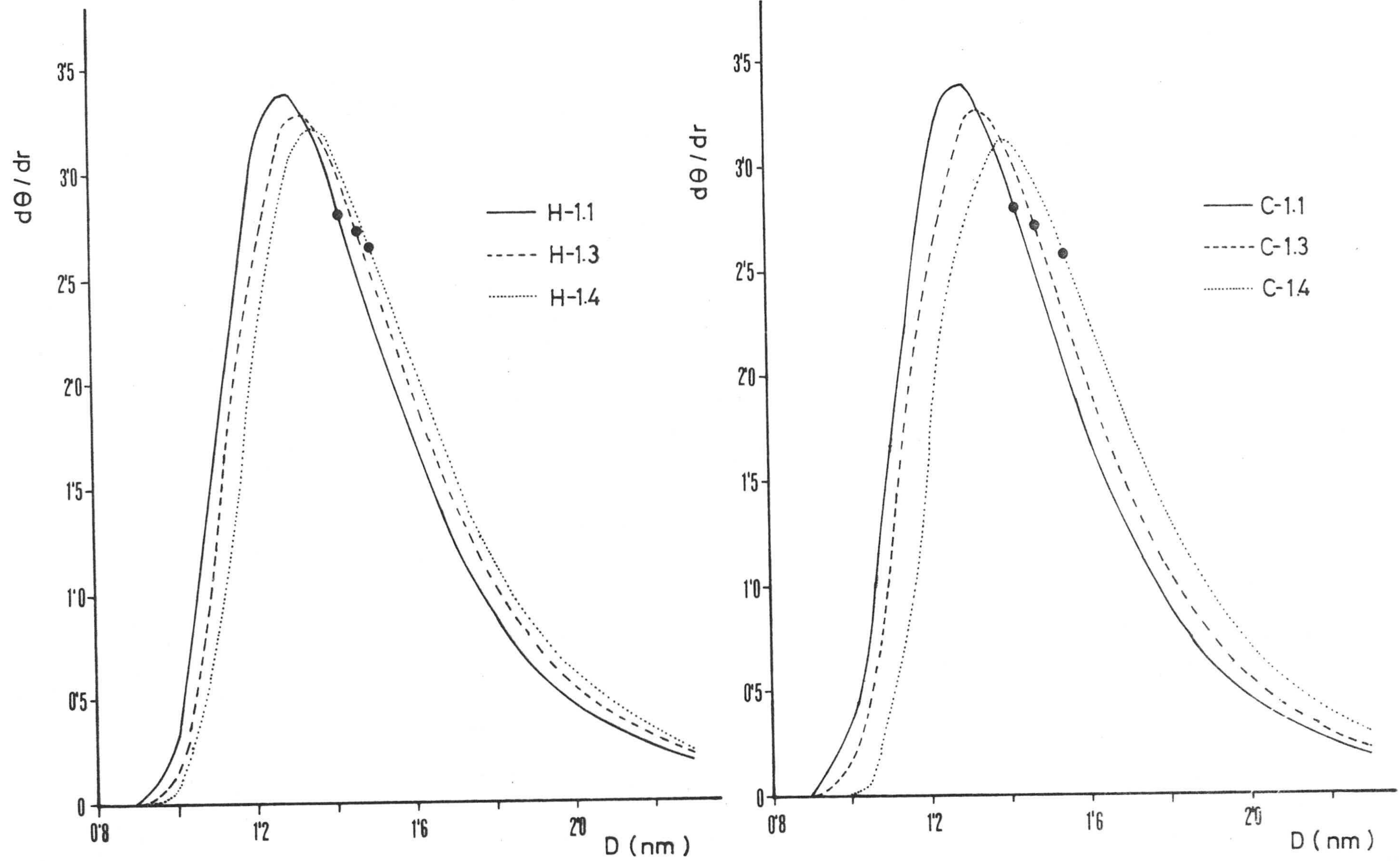


FIGURA 4.15.- Distribuciones de tamaño de poros por aplicación del método de Medek a algunas muestras de carbón activo.

ha sido calculado para los distintos grupos de muestras. Los resultados se han recopilado en la Tabla 4.3 en la que también se ha incluido el valor del diámetro medio de los poros deducido de los datos de adsorción de N_2 a 77K (11) y utilizando para su determinación la superficie D-R. La comparación de los valores deducidos por ambos métodos señala que éstos son ligeramente diferentes, aunque debe de tenerse en cuenta que se han obtenido a partir de la adsorción de gases diferentes, a muy distinta temperatura, ya por aplicación de métodos basados en suposiciones teóricas distintas. Sin embargo, estos valores varían de una manera simultánea y gradual con la activación en los distintos grupos de muestras, independientemente del gas utilizado para su determinación. Estos resultados concuerdan bastante bien con lo discutido a cerca del parámetro D y la forma de la isoterma.

Por otro lado, el método t de Lippens y de Boer (129) (130)(131) permite seguir la evolución de la porosidad de un material con el proceso de activación. Dicho método supone que el espesor estadístico de una capa de moléculas adsorbida, t es solamente función de la presión relativa y no de la curvatura de las paredes de los poros. Cuando se representa la cantidad adsorbida de gas por gramo de muestra en función de los valores de t se obtiene una línea recta siempre que el sólido tenga una superficie totalmente accesible al adsorbato. La aplicación de este método a algunas muestras del Grupo 1 puede observarse en la Figura 4.16. Dentro de cada serie, y al progresar el grado de activación, es decir al pasar de la muestra H-1.1 a H-1.3 y a H-1.4 se observa, por un lado, que la pendiente de la recta inicial va aumentando, como consecuencia de un aumento en el volumen de los poros accesibles al nitrógeno y, por otro lado, que las curvas t se van haciendo cada vez menos cóncavas al eje de abscisas, apuntando más hacia el origen de coordenadas, a medida que aumenta el porcentaje de quemado de las muestras. Además, la pendiente de la recta está tanto mejor delimitada al progresar la activación. Estos cambios en

TABLA 4.3

VALORES DE DIAMETROS MEDIOS DE POROS DE LOS DISTINTOS CARBONES
ACTIVOS

Muestra	\bar{d} (nm) (CO ₂ a 273K)	\bar{d} (nm) (N ₂ a 77K)
H-1.1	1'43	1'53
H-1.2	1'43	1'52
H-1.3	1'47	1'55
H-1.4	1'50	1'63
H-1.5	1'46	1'56
H-1.6	1'47	1'55
H-1.7	1'51	1'55
H-1.8	1'50	1'56
H-2.1	1'43	1'50
H-2.2	1'43	1'49
H-2.3	1'44	1'50
H-2.4	1'50	1'59
H-2.5	1'46	1'52
H-2.6	1'46	1'56
H-2.7	1'47	1'57
H-2.8	1'49	1'57
H-3.2	1'42	1'49
H-3.4	1'50	1'57
H-3.5	1'52	1'54
H-3.6	1'55	1'60

Muestra	\bar{d} (nm) (CO ₂ a 273K)	\bar{d} (nm) (N ₂ a 77K)
C-1.1	1'42	1'49
C-1.2	1'44	1'52
C-1.3	1'47	1'55
C-1.4	1'54	1'58
C-1.5	1'49	1'55
C-1.6	1'49	1'56
C-1.7	1'51	1'55
C-1.8	1'53	1'57
C-2.1	1'42	1'52
C-2.2	1'45	1'53
C-2.3	1'48	1'55
C-2.4	1'53	1'55
C-2.5	1'48	1'56
C-2.6	1'48	1'56
C-2.8	1'54	1'56
C-3.2	1'39	1'47
C-3.4	1'46	1'55
C-3.5	1'51	1'55
C-3.6	1'68	1'64

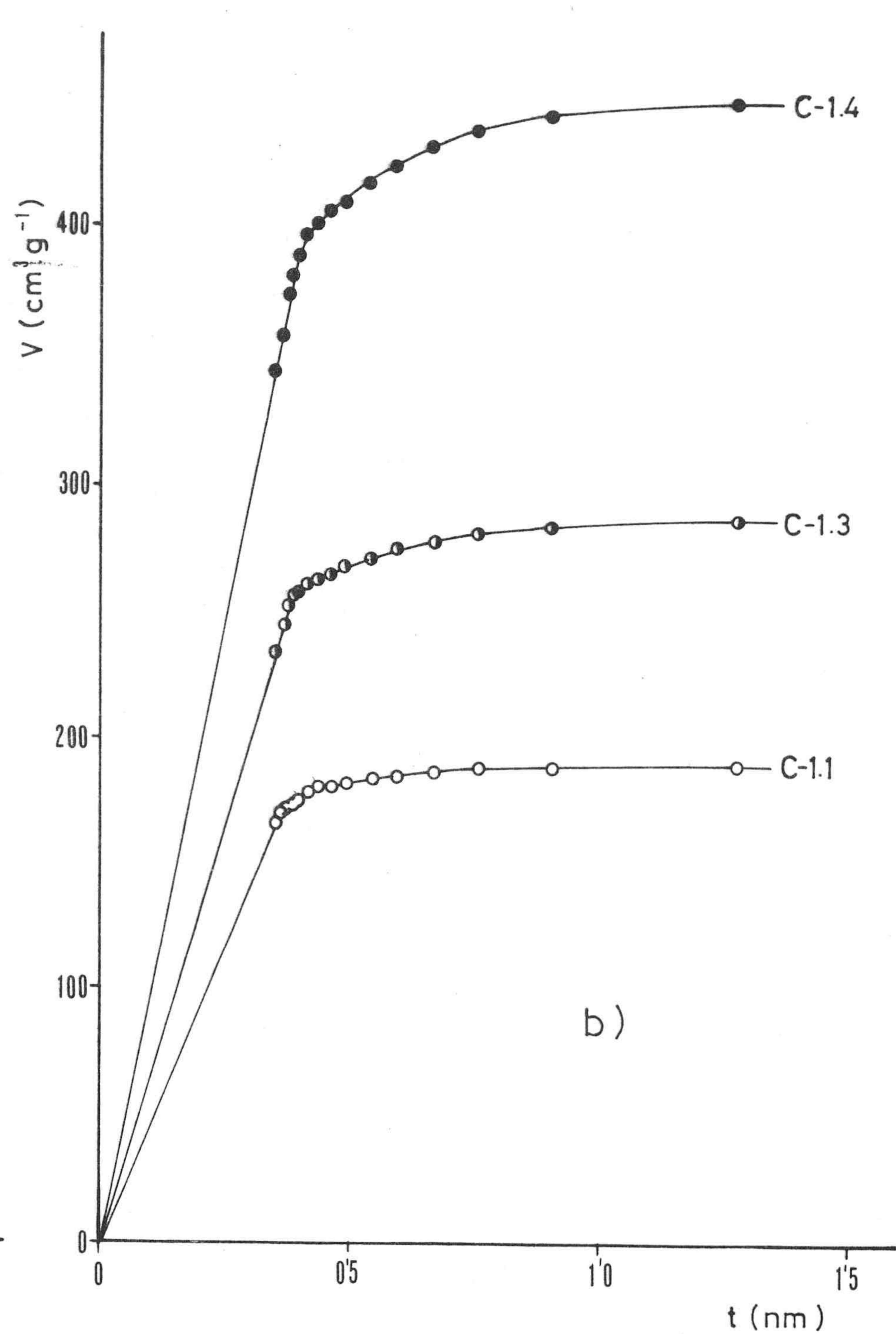
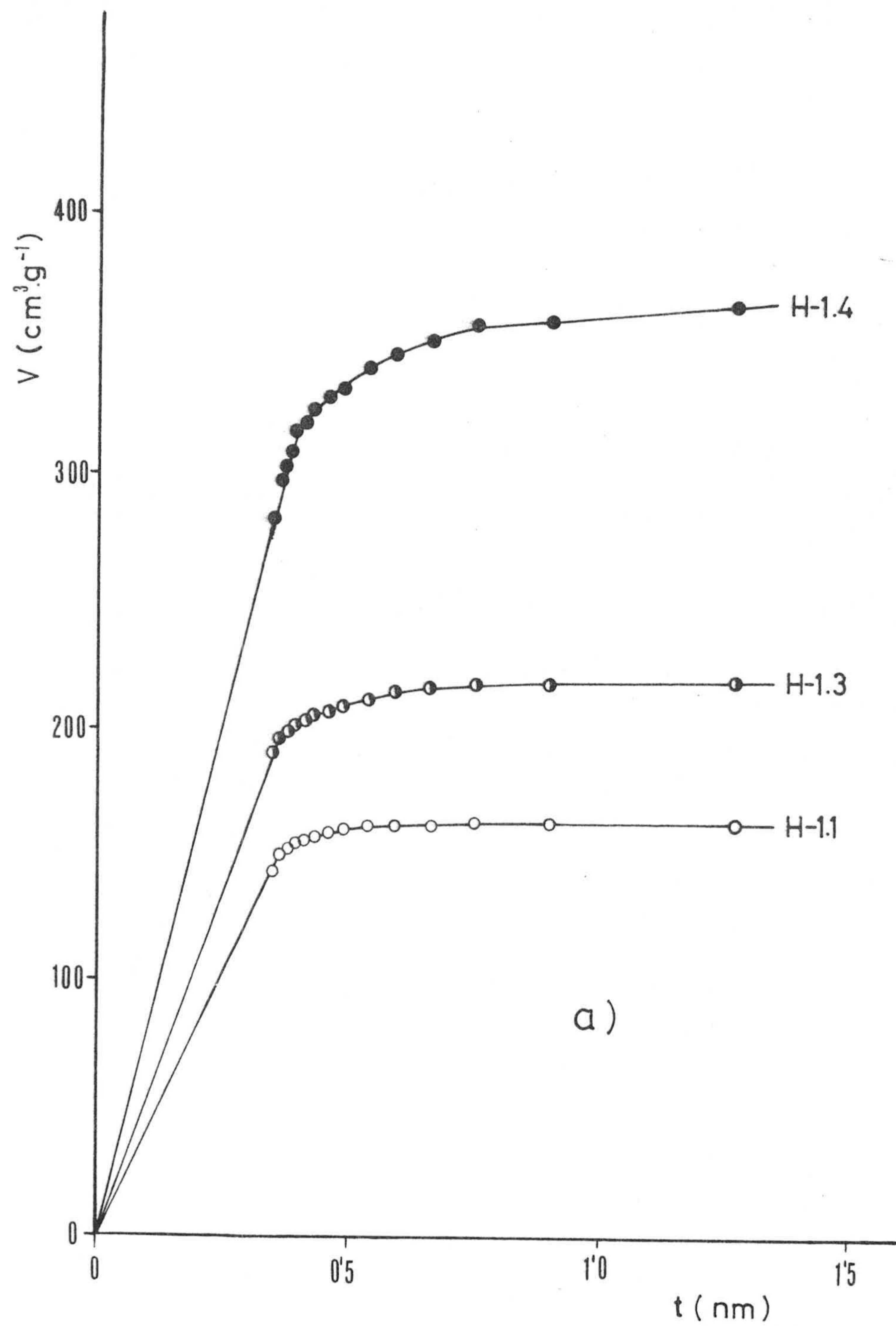


FIGURA 4.16.- Aplicación del método t a algunas isotermas de adsorción de N_2 a 77K ;

a) Serie H ; b) Serie C

la forma de la curva t indican claramente un ensanchamiento en los microporos con la activación y, por tanto, el comportamiento del adsorbente se hace cada vez más parecido al de una superficie libre accesible al adsorbato. El comportamiento de las restantes muestras, aún cuando no se han incluido sus representaciones, es totalmente similar.

Antes de finalizar la discusión de resultados concernientes a la textura microporosa y entrar directamente en la meso y macroporosidad, es conveniente incluir, de forma comparativa, algunos de los resultados obtenidos a partir de la adsorción de solutos en disolución. Esta técnica, como antes se comentó, permite utilizar adsorbatos con tamaños moleculares muy diferentes, algunos de ellos accesibles a los microporos, como ocurre con el PNF y, en menor extensión, con el A.M.; otros solutos con tamaños superiores, permiten abordar la zona de los mesoporos por lo que la información que se puede obtener de la porosidad de las muestras por el uso de la adsorción en disolución, es importante en el sentido de que esta técnica cubre el intervalo de poros no estudiado mediante la aplicación conjunta de la adsorción de gases y la porosimetría de mercurio. Como consecuencia de que los adsorbatos utilizados poseen diferente tamaño molecular, la distinta accesibilidad que van a presentar a los poros del carbón indicará, de una forma cualitativa, el desarrollo de la textura porosa, y cómo se modifica ésta durante el proceso de activación. De dichos valores se deduciría, además, si el aumento que se produce en la cantidad adsorbida con la activación es debido principalmente al ensanchamiento producido en los poros, que daría lugar a que la accesibilidad aumente, o al aumento del volumen total de poros.

La accesibilidad se define en general como la cantidad adsorbida (mg. g^{-1}) de un determinado soluto en un volumen dado de poros (132). Ahora bien, con objeto de obtener unos resultados

más intuitivos y que sean más comparables de un adsorbato a otro, la accesibilidad se ha calculado como el cociente entre la superficie deducida por la adsorción de un determinado soluto y la deducida por adsorción de gases. De esta manera, el resultado obtenido es por sí solo indicativo de la fracción de superficie total que ha sido cubierta por el adsorbato. En la Figura 4.17 se han representado estos valores, correspondientes a las muestras H-1.1 a H-1.4 y C-1.1 a C-1.4, frente al rendimiento global del proceso de preparación. Cabe destacar principalmente que en la adsorción del PNF a 298K, cuando el rendimiento del proceso alcanza un valor de aproximadamente 16 %, la accesibilidad para ambos materiales toma el valor de la unidad, lo que indica que la molécula de PNF puede acceder a la totalidad de la superficie obtenida por adsorción de gases. Este hecho hace pensar que las dimensiones de las entradas de los poros de los carbones activos con rendimientos inferiores al 16%, no parecen estar comprendidas entre los tamaños de ambas moléculas y que, en cambio, parecen los suficientemente grandes como para que pueda penetrar la molécula de PNF. Estos resultados confirman los obtenidos por aplicación del método de Spitzer y de Medek en estos adsorbentes, en los que se mostraba que, al aumentar el porcentaje de quemado se producía un desplazamiento de las curvas de distribución de volúmenes de poros hacia diámetros mayores, y en los que el volumen correspondiente a los microporos de tamaño comprendido entre ambos solutos es prácticamente nulo. Desde el punto de vista experimental, estos resultados también son interesantes para la caracterización de este tipo de carbones, por poder efectuarse por adsorción de PNF a 298K, que requiere un sistema experimental más sencillo, sin necesidad de recurrir a un sistema gravimétrico de adsorción de gases. En lo que se refiere a la adsorción de colorantes, dado que las dimensiones de éstos son bastante mayores que la del paranitrofenol, el soluto no cubre totalmente la superficie del carbón. La accesibilidad de estos adsorbatos, como puede verse en la Figura 4.17, es siempre menor que la unidad y tanto menor cuanto mayor es el tamaño de la molécula. Además se observa que

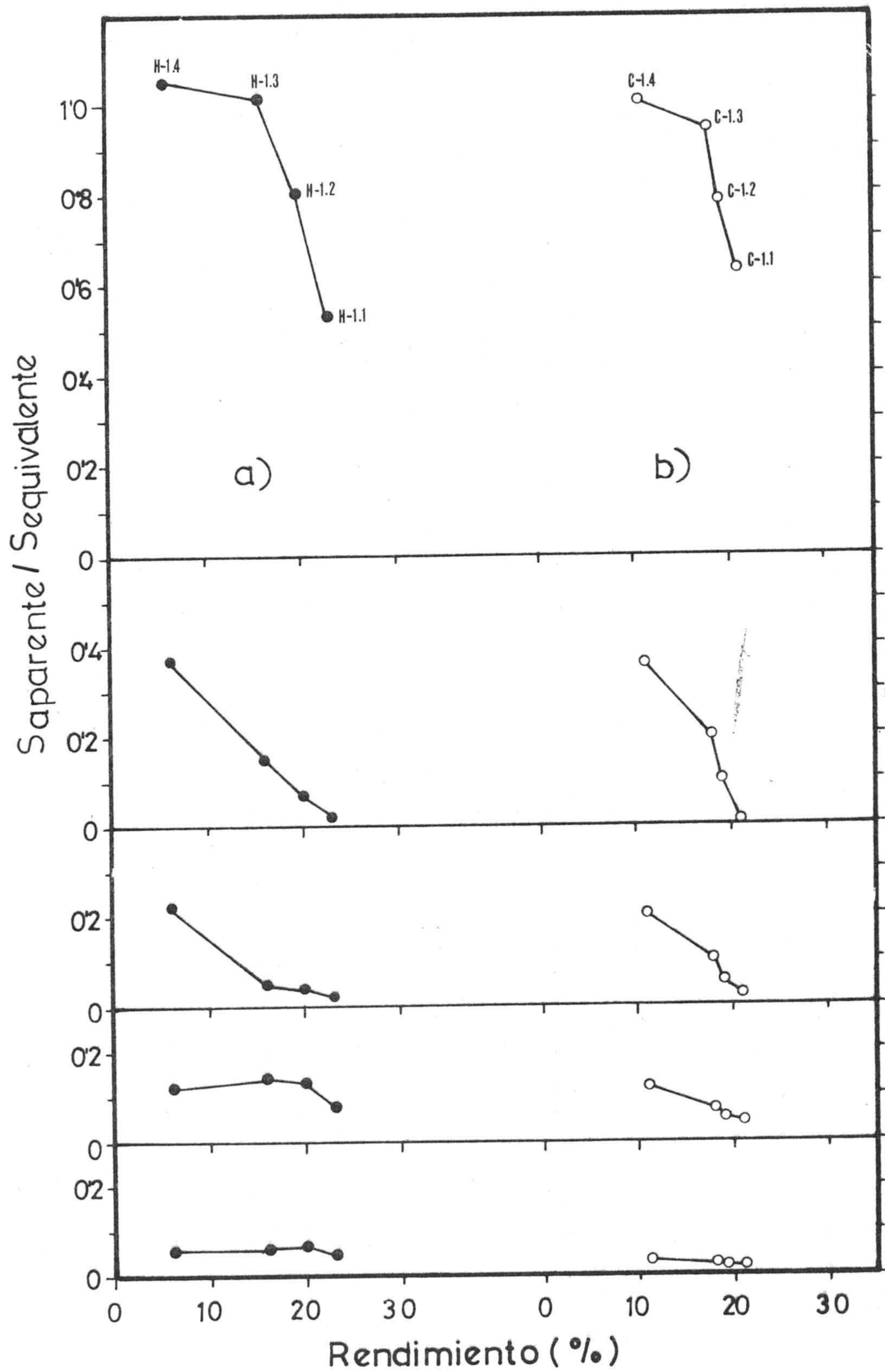


FIGURA 4.17.- Variación de la accesibilidad de los distintos adsorbatos durante el proceso de activación . a) Serie H; b) Serie C

la accesibilidad aumenta notablemente con la activación, como consecuencia del desarrollo existente en la textura porosa. Al comparar los distintos adsorbatos entre sí, en ambas series, se observa que al disminuir el tamaño del adsorbato, es decir, al ir del A.V. al PNF, aumenta mucho la pendiente de las líneas, lo que indica que con la activación se desarrollan en mayor proporción los poros de menor tamaño, accesibles al PNF, que los poros más grandes, los accesibles al V.C. o al A.V. En el caso de las muestras procedentes de hueso de aceituna, estos comentarios se hacen todavía mucho más marcados, de tal forma que la accesibilidad de estos colorantes más voluminosos no se desarrolla con el proceso de activación.

Los resultados de adsorción en disolución van a permitir, además, obtener una distribución de la superficie accesible a los distintos adsorbatos en función del diámetro de poro, considerándolo como la anchura mínima que ha de poseer para que pueda acceder la molécula del soluto a su superficie interna. A título de ejemplo, en la Figura 4.18 se ha realizado esta distribución para las muestras procedentes de cáscara de almendra que han sido reactivadas en dióxido de carbono. En dicha figura, en la que se han incluido también los datos obtenidos de la adsorción de N_2 a 77K (superficie BET), se han utilizado como dimensiones máximas de estos adsorbatos los valores de la Tabla 3.40, correspondientes a la anchura de la micela.

Dicha distribución permite determinar directamente la superficie accesible a un tamaño determinado de poros, al mismo tiempo que obtener una información más real del comportamiento del sólido adsorbente, en un sistema de adsorción dado. Lógicamente, el uso de otras técnicas, como la adsorción de gases, también permite, como anteriormente se ha visto, la determinación de distribuciones parecidas pero lo hacen de forma indirecta, aplicando ecuaciones simplificadas que han sido desarrolladas partiendo de determinadas su-

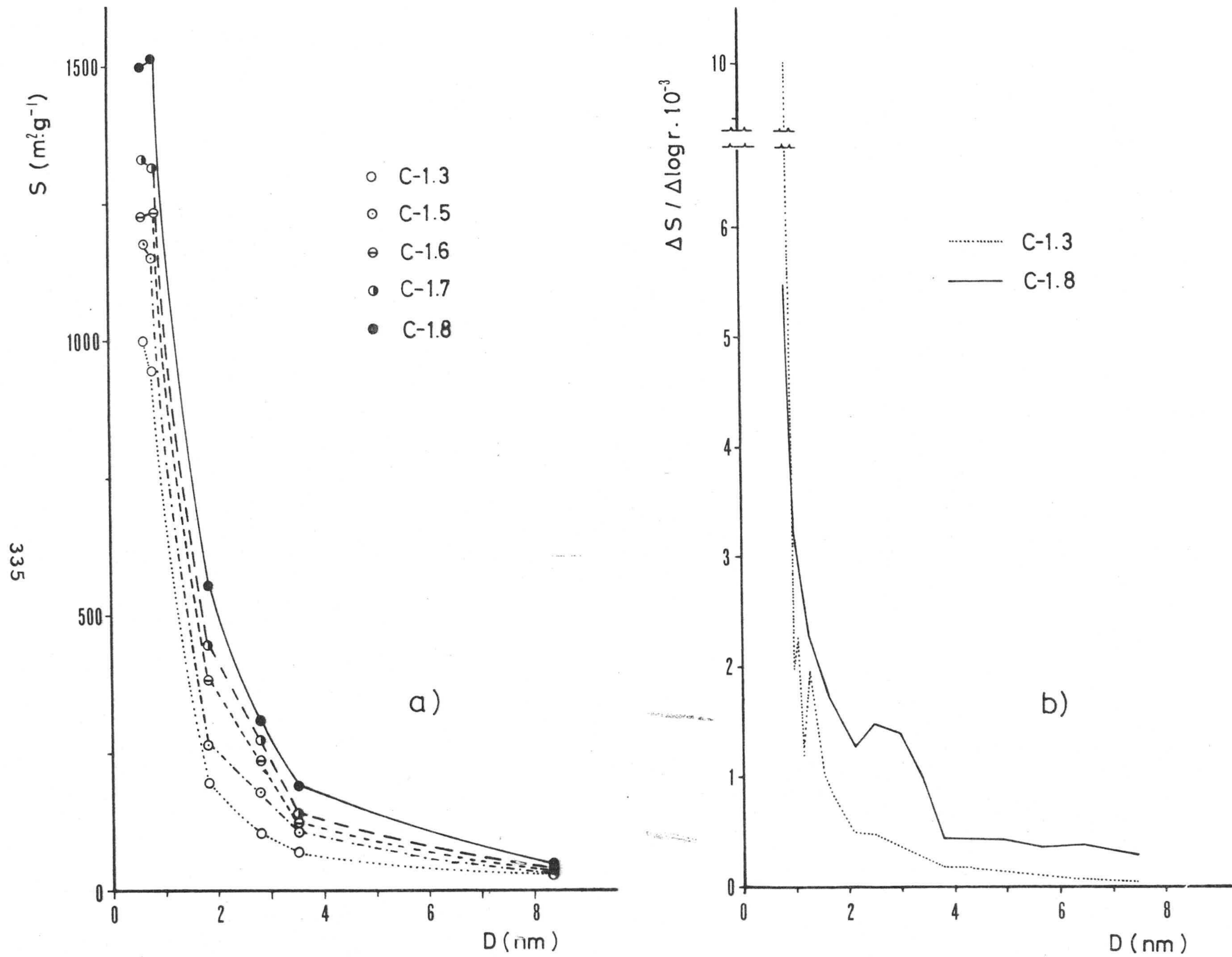


FIGURA 4.18.- Distribución de superficies por adsorción de gases y diversos solutos en di- solución. a) Forma integral; b) Forma diferencial

posiciones. En estas distribuciones se aprecia la concordancia existente entre los resultados obtenidos a partir de la adsorción de paranitrofenol en disolución acuosa por medidas espectrofotométricas del cambio de concentración en la disolución, y la adsorción de gases, concretamente de N_2 a 77K, en la que se ha utilizado un método gravimétrico de medida de la cantidad de gas adsorbido. Por otro lado, se observa que al aumentar el tamaño molecular del adsorbato, es decir, al ir del paranitrofenol al azul de victoria, la superficie decrece muy bruscamente al principio para luego ir haciéndolo más lentamente, lo que demuestra cuantitativamente el carácter esencialmente microporoso de estos carbones y la contribución tan elevada de los mismos a la superficie total del sólido. De esta forma se aprecia que, tomando como base la superficie BET de N_2 a 77K y en el caso del azul de metileno, las diferencias entre dos muestras con distinto grado de quemado, tales como la C-1.3 y C-1.8, son notables. Concretamente en la muestra C-1.3, la relación $S_{N_2}/S_{A.M.} = 5$ mientras que en la muestra C-1.8 esta relación es solo de 3. Por el contrario, cuando se utiliza como adsorbato azul de victoria, en estas mismas muestras, estas relaciones son muy parecidas. Todo esto pone nuevamente de relieve que durante el proceso de activación y en el caso de las muestras de la serie C, se produce un aumento gradual del tamaño medio de los poros y dicho aumento viene contabilizado, fundamentalmente, por el ataque sufrido por los poros más estrechos y el desarrollo de la superficie delimitada por ellos.

A partir de estas curvas de distribución se han obtenido las correspondientes curvas diferenciales de superficie que, a título de ejemplo para las muestras C-1.3 y C-1.8, se han representado también en la Figura 4.18. En ellas se aprecia mejor el intervalo de poros que más se afecta durante el proceso de activación. Estos resultados poseen gran interés ya que permiten seleccionar el grado de activación más adecuado atendiendo al tipo de poros que interese desarrollar.

B) Textura meso y macroporosa

La estructura meso y macroporosa de un carbón activo desempeña un papel importante en las propiedades adsorbentes del mismo, sobre todo en procesos de adsorción en disolución (15)(56). Para su estudio es necesario determinar tanto el volumen y distribución de tamaño de poros como la superficie de los mismos. Casi toda la información correspondiente al volumen de estos poros puede obtenerse con la porosimetría de mercurio, cuyo estudio permite abarcar una zona de poros con diámetros comprendidos entre 7'5 nm y 15000 nm, y con el uso de la adsorción en disolución, como antes se ha visto, puede deducirse la superficie correspondiente a los mesoporos. Sin embargo, hay que hacer constar que aunque ambas técnicas son complementarias, están basadas en principios totalmente distintos: mientras que los colorantes se adsorben en la superficie de los poros accesibles a estas moléculas, la porosimetría de mercurio obtiene información del volumen de los mismos que se ha llenado con mercurio a una determinada presión y, en consecuencia, la comparación de los resultados obtenidos del uso de cada técnica debe de hacerse con ciertas reservas. Cada técnica aporta un tipo de información acerca de la porosidad del material y el conjunto de ambas, junto con la información correspondiente a la adsorción de gases, dará una idea global y concreta de la textura porosa del adsorbente.

En las Tablas 3.65 a 3.87 aparecen los resultados de porosimetría de mercurio, a partir de los cuales se han obtenido las Figuras 3.43 a 3.53 en las que se ha representado el volumen de mercurio acumulado por gramo de adsorbente, en función del diámetro de los poros y las curvas de distribución de tamaño de poros de las mismas. Cabe señalar que para todas las muestras, tanto en las curvas del volumen acumulado, como en las de distribución de los volúmenes, obtenidas de aquéllas, se ha tomado en consideración sólo el volumen correspondiente a los poros menores de 4.500 nm ,

es decir, aquellos obtenidos a partir de una presión superior a 3 atmósferas. La razón de ello está en que los resultados obtenidos con el hueso de aceituna (material que presenta una estructura macroporosa original muy desarrollada) no son totalmente reproducibles a presión inferior a 3 atmósferas. Esta anomalía pudiera estar relacionada con el hecho de que el hueso de aceituna presenta macroporos de tamaño comparable a los espacios interparticulares, que serán llenados a presiones menores de 3 atmósferas e incluso a presiones inferiores a una atmósfera. Por tanto, el volumen registrado por el porosímetro correspondería conjuntamente al volumen de los poros con diámetro superior a 7'5nm y al correspondiente a los espacios interpartículas por lo que las curvas de distribución del volumen de los poros se verá afectado con cierto error, por lo que se ha considerado más conveniente para estudiar de forma comparativa la evolución de la porosidad de las muestras en función del porcentaje de quemado y del método utilizado en la preparación de las mismas prescindir del volumen de poros obtenido a presiones inferiores a 3 atmósferas.

La distribución de volúmenes de poros correspondientes a las muestras carbonizadas que proceden de hueso de aceituna (Figura 3.43) indica ya un cierto desarrollo de la macroporosidad, especialmente en el intervalo de poros cuyo diámetro está comprendido entre 100 y 500 nm, en los que el volumen acumulado es del orden de $0'15 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, lo que supone más de la mitad del volumen total de poros registrado. Esta distribución es prácticamente común para los carbonizados a las temperaturas de 800 y 850°C, lo que indica que la temperatura de carbonización no modifica sustancialmente la estructura meso y macroporosa de este material, que está influenciada principalmente por la propia estructura del material de partida.

Cuando estos carbonizados se exponen a la acción del dióxido de carbono en el proceso de activación, se produce un desarrollo de los mismos, especialmente en la zona correspondiente a los macroporos. Dicho desarrollo depende de la temperatura y tiempo de activación, si bien el efecto predominante de la temperatura no está tan marcado como ocurría en la zona de microporos. En líneas generales, se aprecia que en las curvas de volumen acumulado de poros aumenta dicho volumen con el proceso de activación, sin que aparentemente se puedan establecer diferencias entre los distintos grupos de muestras. Resaltar de todas estas curvas que en las correspondientes a los carbones activos de la serie H, independientemente del grupo y grado de quemado, la diferencia en el volumen acumulado de poros entre las distintas muestras se debe fundamentalmente (por tratarse de volúmenes acumulados) al desarrollo inicial del volumen de los macroporos y no de los mesoporos. Así, en estas curvas se aprecia que el volumen de mesoporos se mantiene prácticamente constante con la activación. Estos resultados pueden estar relacionados con los obtenidos por adsorción de A.V. a 298K, colorante que se retiene, dadas sus dimensiones moleculares, exclusivamente en mesoporos. Se pudo comprobar que la cantidad retenida para los Grupos 1 y 2 es prácticamente constante con la activación (a partir de un cierto grado de quemado) y que en cambio, para las muestras pertenecientes al Grupo 3 la cantidad retenida de azul de victoria experimentaba un aumento con la activación. Efectivamente, la porosimetría de mercurio de estas muestras refleja una mayor pendiente en los últimos tramos de las curvas.

Cabe destacar también que las curvas integrales de volúmenes de poros correspondientes al subgrupo de carbones activos preparados por reactivación del H-1.3 (Figura 3.44) son prácticamente coincidentes entre sí y similares a la correspondiente al carbón activo utilizado para su preparación. Lógicamente, esto indica que, en dichos carbones, un mayor tiempo de activación no produce un gran desarrollo de la macroporosidad, que está muy abierta en todo el intervalo de macroporos.

En las Figuras 3.48 a 3.52 se han representado las curvas del volumen de poros acumulados en función del diámetro de los mismos para las muestras de la serie C. En ellas se aprecia de una forma clara que dichas curvas registran un desarrollo de la macro y mesoporosidad con el proceso de activación, temperatura y tiempo del mismo y dentro de un grupo de muestras determinado. Cuando se comparan las curvas correspondientes a los distintos grupos cabe resaltar la existencia de un análogo comportamiento entre los Grupos 1 y 2, ligeramente diferente al experimentado para las muestras del Grupo 3. Sin embargo, estas diferencias no son tan marcadas como las encontradas en la microporosidad de estas muestras, atendiendo al grupo a que pertenecen y deducidas de la adsorción física de gases y de paranitrofenol en disolución acuosa.

Para dar una idea más exacta de la distribución de la meso y macroporosidad de estos adsorbentes, en las Figuras 3.53 y 3.54 se han representado las curvas diferenciales de volúmenes de poros en función del diámetro de los mismos para algunas muestras seleccionadas de carbones activos, preparados en idénticas condiciones de temperatura y tiempo de activación y cada una perteneciente a un grupo distinto. En ellas se observa que, dentro de cada serie, la distribución de tamaño de los poros es cualitativamente semejante, destacando un cierto desarrollo de la porosidad correspondiente a poros con diámetro de 300 ó 400 nm, y de la mesoporosidad, especialmente en las muestras pertenecientes a la serie C. Por tanto, para ambas series, se puede observar que el tratamiento realizado no ha introducido cambios sensibles en la zona de poros estudiada.

Del estudio realizado por porosimetría de mercurio se han determinado también las densidades de estas muestras y su evolución con el grado de activación. Estos resultados, que están recogidos en la Tabla 3.88 se han obtenido utilizando presiones de 1 Kg. \cdot cm⁻² y de 2000 Kg.cm⁻². La densidad media a 1 Kg.cm⁻² es algo

inferior a la de 2000 Kg.cm^{-2} , lo cual es lógico dado que en el primer caso la penetración del mercurio en los poros no se ve tan forzada como en el segundo. La densidad de los productos carbonizados es, en general, más elevada que la de los productos activos, lo que indica que el volumen total de poros es menor, como cabría esperar, según lo discutido acerca del ensanchamiento de la porosidad durante el proceso de activación. Con respecto a las muestras de carbón activo, el aumento de volumen con la activación trae consigo una disminución en los valores de la densidad, disminución que se efectúa paralelamente a 1Kg.cm^{-2} y 2000 Kg.cm^{-2} , lo que supone un aumento tanto de macro y mesoporos como de microporos, resultados que concuerdan con todo lo discutido anteriormente. En cuanto a la comparación de los datos de densidad de los diferentes grupos de muestras de carbón activo cabe destacar que son similares entre sí, resaltando de una manera más especial los valores obtenidos para las muestras H-3.2 y C-3.2, ya que son bastante más elevados e incluso superiores a los de los productos carbonizados.

En conjunto, puede comentarse que los resultados obtenidos por el uso de la porosimetría de mercurio ayudan a entender en qué forma se modifica la textura porosa de estos carbones durante la activación y en este sentido complementan a los obtenidos por adsorción de gases y de solutos en disolución.

4.1.3.- EVOLUCION DE LA SUPERFICIE EQUIVALENTE EN FUNCION DEL RENDIMIENTO GLOBAL DEL PROCESO DE PREPARACION

Dado que el proceso de activación trae consigo una disminución de la densidad de estos carbones y que los resultados de superficie equivalente están siempre expresados por gramo de producto activo final, es posible que el aumento de la superficie que se produce con la activación pueda deberse, por un lado, al aumento

de la porosidad y, por otro lado, al aumento del número de partículas granulares de carbón activo por gramo de muestra. Con objeto de eliminar este último factor, y poder estudiar sólo el desarrollo que el proceso de activación produce en el material de partida, las superficies equivalentes de todas las muestras han sido referidas al material original -hueso de aceituna o cáscara de almendra- indicando con ello la superficie que posee un carbón activo dado por cada gramo de materia prima utilizada en su preparación. Estos valores de superficie han sido calculados como producto de los valores de superficie de las Tablas 3.38 y 3.39 por los datos de rendimiento global del proceso de preparación de las Tablas 3.7 y 3.8.

Ahora bien, con el objeto de ver conjuntamente el proceso de activación y el desarrollo que éste produce en la porosidad del material, ha sido aplicado el método de Kasaoka (133) que resulta simple, útil y adecuado para comparar y/o evaluar la acción del proceso de preparación de estos adsorbentes. En dicho método se representa el producto de la superficie equivalente o aparente por rendimiento ($S \times R$) frente al rendimiento global del proceso de preparación, tal como aparece en las Figuras 4.19 y 4.20, correspondientes a los Grupos 1, 2 y 3 para ambas series, H y C, respectivamente. En dichas figuras se han expresado los resultados obtenidos a partir de la adsorción de gases y de la adsorción de los diferentes solutos en disolución. Además, se han representado unas líneas rectas que corresponden a puntos que tienen la misma superficie (indicada en la parte superior de ésta, en $m^2 \cdot g^{-1}$ de carbón activo) y que permiten, para un determinado carbón activo, conocer de una forma aproximada el valor de su superficie equivalente.

De la forma de estas curvas es posible conocer cualitativamente la distribución de los superficie correspondiente a un tamaño de poros y su variación con el proceso de activación. Se puede, por tanto, deducir qué rendimiento del proceso es el que produce mayor desarrollo en un intervalo de poros determinado. A modo de ejemplo, en la curva obtenida a partir de los datos de adsorción de N_2 a

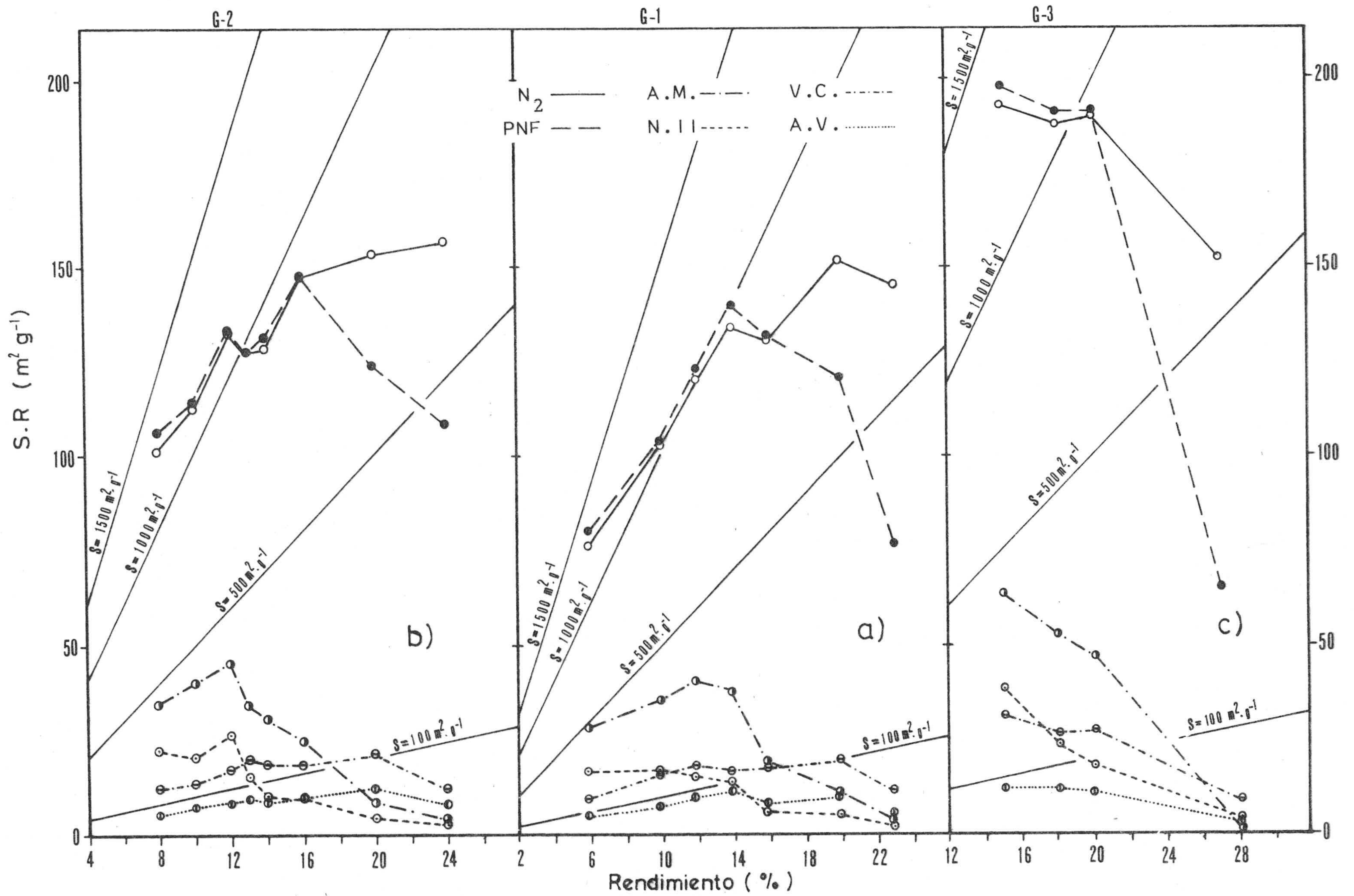


FIGURA 4.19.- Diagramas de evolución de superficies de carbonos activos para la serie H.

a) Grupo 1 ; b) Grupo 2; c) Grupo 3

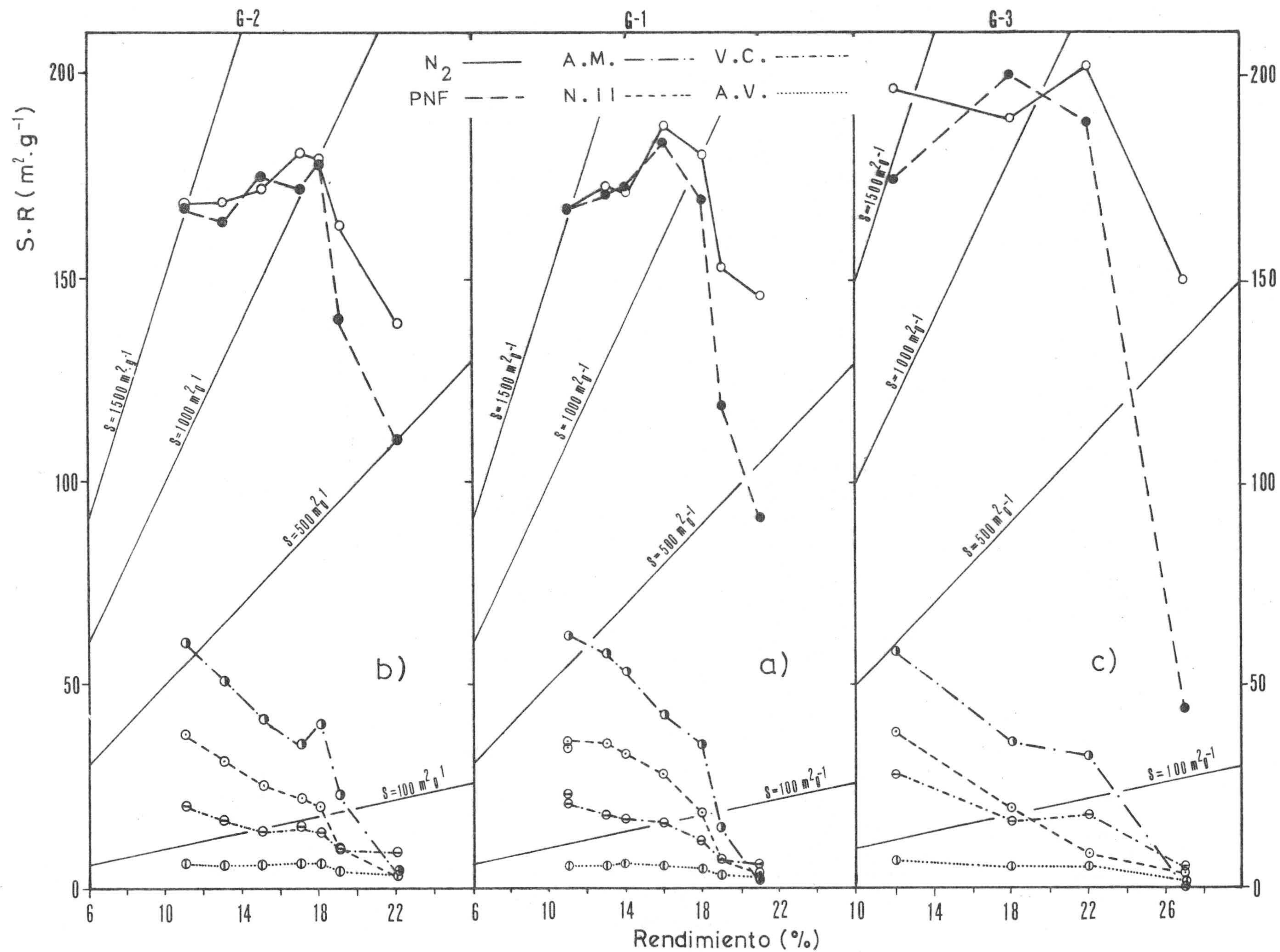


FIGURA 4.20.- Diagramas de evolución de superficies de carbonos activos para la serie C .
 a) Grupo 1 ; b) Grupo 2; c) Grupo 3

77K, para las muestras del Grupo 2 de la serie C (Figura 4.20) se observa que el producto $S \times R$ aumenta mucho más con los primeros porcentajes de activación alcanzados, es decir, para rendimientos globales comprendidos entre 22 y 18%. Dicho aumento indica que se está produciendo un desarrollo muy grande del número de microporos con el consiguiente desarrollo de la porosidad, sin que exista, en este intervalo de activación, prácticamente ensanchamiento de los mismos. El producto $S \cdot R$ se mantiene constante a valores de rendimiento de 17 a 18%, en el cual, la activación produce conjuntamente un desarrollo de los microporos y un ensanchamiento de los mismos. Posteriores quemados en este material dan lugar a que no se desarrolle tan rápidamente el sistema de microporos y, por el contrario, predomine la transición a poros de mayor tamaño, lo que hace disminuir el producto $S \cdot R$.

A la vista de estos resultados se deduce que el proceso de activación con dióxido de carbono en el intervalo de temperaturas estudiado produce carbones activos con elevada superficie equivalente y con una microporosidad máxima cuando el rendimiento del proceso de preparación alcanza un valor de 18%. En la Figura 4.20 se aprecia que en estas condiciones al adsorbente le corresponderá una superficie de alrededor de $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Por tanto, para la preparación de un carbón activo a partir de cáscara de almendra que se vaya a utilizar como adsorbente de gases, por activación directa de la misma con dióxido de carbono, el proceso de activación debe de detenerse cuando se alcance un rendimiento global del 18%, ya que desde el punto de vista industrial se trata de un carbón activo con el balance óptimo entre superficie equivalente y rendimiento. En dichas figuras puede observarse que los resultados obtenidos con la adsorción de P.N.F. son similares a los encontrados con la adsorción de nitrógeno, en cuanto a que las condiciones de preparación de los carbones activos más óptimos serán también para rendimientos cercanos al 18%.

En el caso de utilizarse este grupo de adsorbentes en un sistema de adsorción en disolución en el que el adsorbato posea mayores dimensiones moleculares, como es por ejemplo el A.M., el desarrollo de los poros accesibles a este compuesto se va produciendo a lo largo del proceso de activación de una forma progresiva, de tal manera que al disminuir el rendimiento del proceso aumenta de una forma continua el valor de S.R, sin llegar a alcanzar un máximo. Por tanto, la obtención de carbones activos destinados a retener moléculas de este tamaño debe realizarse en unas condiciones de activación tales que se produzca un porcentaje de quemado lo más grande posible en el que la densidad, resistencia mecánica... etc. serán los factores que determinen el grado de activación óptimo para su preparación.

Las curvas de S.R frente a R obtenidas con los distintos colorantes son bastante parecidas a la del azul de metileno, en la que se aprecia, por ejemplo para el Grupo 2 de la Figura 4.20, que para obtener una superficie aproximada de $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ accesibles a los cuatro colorantes utilizados, se requiere un rendimiento en el proceso de preparación inferior al 20% para el caso del A.M. y 18, 15 y 6 % para los demás colorantes, N II, V.C. y A.V. (este último obtenido por extrapolación).

Este método también permite comparar los distintos grupos de muestras y con ello deducir qué método de preparación es el más adecuado frente a un sistema de adsorción determinado. Así, para la serie de carbones activos procedentes de hueso de aceituna (Figura 4.20) se observa, en general, buena similitud entre la forma de las curvas de los Grupos 1 y 2 aunque existen algunas diferencias en cuanto al valor del rendimiento óptimo deducido para el Grupo 1 (14 %) y el correspondiente al Grupo 2 (16 %). Además, el valor del producto S.R correspondiente al Grupo 2 para el máximo indicado es ligeramente superior al correspondiente al Grupo 1. Por tanto, a la

vista de estos resultados se deduce de nuevo que la preparación de un carbón activo en dos etapas (carbonización y activación) no presenta ventajas con respecto a la activación directa y que este último método produce igual desarrollo de superficie, pero con rendimientos mayores, lo cual junto con el hecho de eliminar la etapa de carbonización, lo hace más adecuado que el método clásico de preparación. Si se comparan los resultados obtenidos para el Grupo 3 con los anteriores, la diferencia se hace bastante mayor; a partir de un cierto rendimiento, el desarrollo poroso es muy superior al de los otros grupos y éste permanece prácticamente constante con la activación. Por tanto, el tratamiento con aire previo a la activación da lugar a un mayor desarrollo de los microporos que el deducido por los otros grupos, cuando el rendimiento del proceso es de alrededor del 20% o menor, resultando por tanto ser más ventajoso que el método tradicional de preparación de estos adsorbentes y que el obtenido por activación en una sola etapa.

En cuanto a la comparación de los distintos grupos de carbones activos procedentes de cáscara de almendra (Figura 4.20), los resultados son similares a los correspondientes al hueso de aceituna, en el sentido de que las diferencias existentes entre los Grupos 1 y 2 son muy pequeñas, aunque de nuevo la activación directa encuentra el máximo desarrollo microporoso a rendimientos más altos. Finalmente, el desarrollo microporoso durante a la activación de las muestras tratadas previamente con aire es superior al obtenido en los otros Grupos, como consecuencia de tener mayor capacidad de adsorción tanto de gases como de solutos en disolución, sobre todo a rendimientos más altos, en los que las diferencias son muy grandes para luego ir haciéndose menores al progresar en la activación.

En resumen, se puede concluir diciendo que las modificaciones efectuadas en el proceso de preparación de carbones acti-

vos a partir de ambos materiales de partida, hueso de aceituna y cáscara de almendra , consistentes por un lado en una activación directa de la materia prima y, por otro lado, en un tratamiento con aire previamente al proceso de activación, dan lugar a carbones activos que generalmente presentan ventajas en cuanto a rendimiento y superficie específica con respecto a los obtenidos por el método clásico de preparación de carbones activos, consistente en una carbonización de la materia prima y posterior activación de los productos carbonizados.

4.2.- INFLUENCIA DE LA MATERIA PRIMA

Tal como se indicó en los objetivos de la presente Memoria se han experimentado algunas modificaciones en el proceso convencional de preparación de carbones activos, utilizando para ello como materia prima hueso de aceituna y cáscara de almendra. Las razones que han inducido a la utilización de ambas materias primas están basadas en trabajos anteriores (41)(42), realizadas de forma independiente con hueso de aceituna y cáscara de almendra, respectivamente. En estos trabajos se pudo comprobar que ambos materiales (adecuadamente preparados), pueden dar carbones activos con propiedades adsorbentes comparables a las de los carbones activos industriales. Ahora, en la presente Memoria, uno de los objetivos de la misma es poder realizar un estudio comparativo de ambos subproductos con vistas a destacar , si es posible, las ventajas e inconvenientes de cada uno de ellos frente a la adsorción física de gases y frente a la adsorción de solutos en disolución. No obstante, hay que señalar que la preparación de un carbón activo a partir de estos subproductos requiere una gran cantidad de materia prima, dado que los rendimientos globales del proceso de activación, en cualquier de las modificaciones experimentales, son bastante bajos y, en muchos casos, inferiores al 20%. Por otro lado, si se tiene en cuenta que se han de preparar muestras en cantidad suficiente, de

cada uno de los grupos para poderlas caracterizar con adsorción física de gases, de solutos en disolución y con porosimetría de mercurio, se comprende fácilmente que el estudio comparativo de estos dos subproductos agrícolas es laborioso y ha consumido un tiempo considerable del total invertido en la realización de la presente Memoria.

A continuación se procederá a comentar brevemente algunos de los resultados anteriores que permitan establecer diferencias entre los productos carbonizados y activados procedentes de ambas materias primas.

En primer lugar, el proceso de carbonización en atmósfera de nitrógeno afecta de forma parecida la pirolisis de ambos materiales. Sin embargo, se puede observar en la Figura 3.1, por un lado, que la total eliminación de los productos volátiles se alcanza en la cáscara de almendra a temperatura algo inferior a la del hueso (400°C frente a 600°C). Por otro lado, cabe señalar (Figura 3.1 y Tablas 3.1 y 3.2) que en todos los casos el rendimiento del proceso de carbonización correspondiente al hueso de aceituna es el 2 % mayor que el correspondiente al de la cáscara de almendra. Dicha diferencia, aún cuando es pequeña, es totalmente reproducible como se deduce de las numerosas carbonizaciones realizadas, que en algunos casos han superado las 100. Los carbonizados de ambas materias primas presentan una textura microporosa bastante semejante, formada principalmente por poros con constricciones, con tamaños de entrada comparables al de las moléculas de nitrógeno y dióxido de carbono. Este tipo de microporosidad es la responsable de los problemas de difusión activada, como se comentó en el apartado 4.1.2.1. y da lugar a que la adsorción en disolución sea muy pequeña o prácticamente nula. Tan solo el carbonizado procedente de hueso de aceituna tiene, aunque en pequeña cantidad, una superficie aparente accesible al P.N.F.

En cuanto a la textura meso y macroporosa, en las curvas de porosimetría (Figuras 3.43 a 3.52) queda claro que entre ambos materiales existen sensibles diferencias, sobre todo en la zona de los macroporos. Dichas diferencias pueden ser una de las razones que expliquen la mayor reactividad del carbonizado procedente del hueso de aceituna, como puede deducirse de la comparación de algunos valores de las Tablas 3.7 y 3.8. En todos los casos en los que se parte del carbonizado para su posterior activación, se observa que en igualdad de condiciones (temperatura y tiempo de activación) el porcentaje de quemado alcanzado en la serie H es siempre mayor que el correspondiente a la serie C, siempre que se seleccione un grupo determinado en ambas series. A partir de los datos representados en la Figura 4.1 se han deducido las velocidades de activación correspondientes a cada uno de los distintos grupos y series (valores recopilados en la Tabla 4.4). En ella se refleja que cuando la temperatura de activación es de 800°C, la velocidad de reacción es de aproximadamente 0'45 %/hora, mientras que en las correspondientes a la serie C es de solo 0'3%/hora. Cuando la temperatura de activación es de 850°C, el comportamiento de las muestras de los Grupos 1 y 2 es parecido y, de nuevo, más rápida la activación para las muestras de la serie H, si las condiciones experimentales son iguales. Por el contrario, cabe destacar que el tratamiento con aire a 300°C, como etapa previa a la activación, diferencia de forma sensible las muestras de este grupo con respecto a las de los otros y, por otro lado, invierte la secuencia encontrada entre las series H y C. Así, como puede verse fácilmente a partir de las pendientes de la Figura 4.1 y de los resultados de la Tabla 4.4, el tratamiento con aire da lugar a que la velocidad de activación sea muy diferente a la de los Grupos 1 y 2. En el caso de la serie H hay un descenso acentuado de la velocidad de activación (0'63%/hora frente a 1'33 %/hora y 1'00 %/hora para los tratamientos 3,1 y 2 respectivamente). Por el contrario, en la serie C el tratamiento con

TABLA 4.4

VELOCIDADES DE ACTIVACION DE LOS DISTINTOS TRATAMIENTOS UTILIZADOS

T ^a activación (°C) Serie	800	850		
		Tratam. 1	Tratam. 2	Tratam. 3
H	0'45	1'33	1'00	0'63
C	0'30	0'83	0'66	1'22

aire da lugar a un aumento de la velocidad de activación (1'22 %/hora frente a 0'83%/hora y 0'66 %/hora, para los Grupos 3,1 y 2, respectivamente). Atendiendo a estos resultados está claro que el tratamiento con aire a 300°C, como etapa previa a la activación, condiciona de forma diferente la textura semicarbonosa de ambos materiales. Aún cuando es difícil saber con exactitud las causas de tales diferencias, es posible que los complejos de oxígeno formados en la superficie de estos materiales no sean igualmente estables. En este sentido parece ser que los complejos formados en la cáscara de almendra son menos estables y su eliminación pudiera ocurrir a temperaturas incluso inferiores a la de 850°C. Por este motivo, a bajos porcentajes de activación las muestras del Grupo 3 de esta serie se diferencian sensiblemente de las restantes. Conforme aumenta el tiempo de activación, las diferencias existentes entre los tres grupos van disminuyendo, es decir, va atenuándose el efecto del tratamiento 3, como puede verse, de una forma clara, en los resultados obtenidos de la adsorción de gases y solutos en disolución acuosa (Figuras 4.5 b) a 4.9 b)). Contrariamente, en la serie H, el descenso de la velocidad de activación y el hecho de que a bajos porcentajes de quemado las muestras del Grupo 3 se diferencien poco de las restantes (Figuras 4.5 a) a 4.9a)), pero con la circunstancia de que esas diferencias aumentan gradualmente cuanto mayor sea el tiempo de activación, sugieren que los complejos superficiales de oxígeno formados durante el tratamiento, sean mucho más estables. Puede ocurrir, además, que éstos estén situados en centros activos, bloqueándolos e impidiendo parcialmente el ataque de las moléculas del gas activante (dióxido de carbono), lo que dará lugar a que la velocidad de activación en este Grupo sea muy inferior a la de los Grupos 1 y 2 e inferior también a los de la serie C. Finalmente, cabe destacar en este sentido que el aumento de 50°C de la temperatura de activación produce, como es lógico esperar, un aumento en la velocidad de activación. Dicho aumento es mucho más marcado para la serie H que para la C, cuando las muestras se han obtenido con el

tratamiento 1. Sin embargo, si se comparan los resultados obtenidos con los del Grupo 3, ocurre todo lo contrario, siendo ahora muy acentuado el aumento en la serie C y pequeño en la H.

Por otro lado, atendiendo a los resultados de la adsorción física de gases, para un mismo tratamiento, por ejemplo el 1, los carbones activos obtenidos a partir de cáscara de almendra presentan una capacidad adsorbente más desarrollada, en toda la gama de porcentajes de quemado estudiados, que las correspondientes al hueso de aceituna. Como anteriormente se comentó, a igualdad de temperatura y tiempo de activación, los porcentajes de quemado de las muestras de la serie H son mayores que los de la serie C y, además, la capacidad adsorbente de ésta última es superior. Estos dos hechos hacen, lógicamente, que la cáscara de almendra sea una materia prima más adecuada que el hueso de aceituna para la adsorción física de gases. Así, los resultados de superficies equivalentes de N_2 a 77K y CO_2 a 273K representados en función del rendimiento global del proceso de preparación en las Figuras 4.5 y 4.6, respectivamente, permiten confirmar que, a igualdad de rendimiento del proceso de preparación, los valores de superficies equivalentes deducidas sean siempre mayores para las muestras de la serie C, salvo para rendimientos muy bajos obtenidos a partir del tratamiento 3, por las razones anteriormente comentadas.

En la Figura 4.3 se ha representado el método f para algunas muestras de las series H y C, obtenidas en igualdad de condiciones experimentales, tomando como referencia las isotermas correspondientes a la H-1.3 y C-1.3, respectivamente. La observación detallada entre ambas series refleja un mayor aumento relativo de la capacidad adsorbente que experimenta la serie C sobre la H, con el proceso de activación. Por otro lado, la comparación de la forma de estas curvas (por ejemplo las de las muestras H-1.5 y C-1.5)

señala que en la primera el proceso de activación, aunque origina menor aumento en la capacidad adsorbente en relación con la H-1.3 que la correspondiente a la serie H, sí produce una variación en la textura porosa de las muestras dando lugar a un ensanchamiento del tamaño medio de los poros de la misma, como se deduce del codo de la curva que está mucho más acentuada en la muestras H-1.5 que en la C-1.5. Estos comentarios son igualmente válidos para las restantes muestras representadas en la citada Figura 4.3.

Algunos resultados de la adsorción de N_2 a 77K expuestos en la Tabla 4.2 permiten comparar cómodamente las diferencias existentes entre cada una de las muestras de ambas series. En todos los casos, como se ha venido comentando, el volumen de los microporos es sensiblemente superior para las muestras de la serie C que para las homólogas de la serie H. Sin embargo, los valores de E ó de D , calculados por aplicación de la ecuación de Dubinin-Radushkevich, que están relacionados entre sí y con el tamaño medio de los microporos, no reflejan el que las muestras de la serie C posean un tamaño medio de los microporos inferior al de la serie H. Estos valores, muy semejantes en ambas series, dependen del grado de activación de las muestras, de tal forma que a porcentajes elevados de quemado parece ocurrir que las muestras de la serie H posean valores de tamaño medio de microporos inferiores a los de la serie C. Conclusiones parecidas pueden deducirse a partir de las curvas de distribución del volumen de microporos, obtenidas indistintamente por los métodos de Spitzer o de Medek, algunas, de cuyas representaciones aparecen en las Figuras 4.14 y 4.15, respectivamente, para tres muestras de cada una de las series.

Las diferencias existentes en el volumen de microporos de ambas series pueden apreciarse fácilmente en la Figura 4.21, para muestras activadas, partiendo de los correspondientes carbonizados, en condiciones de temperatura y tiempo de activación semejan-

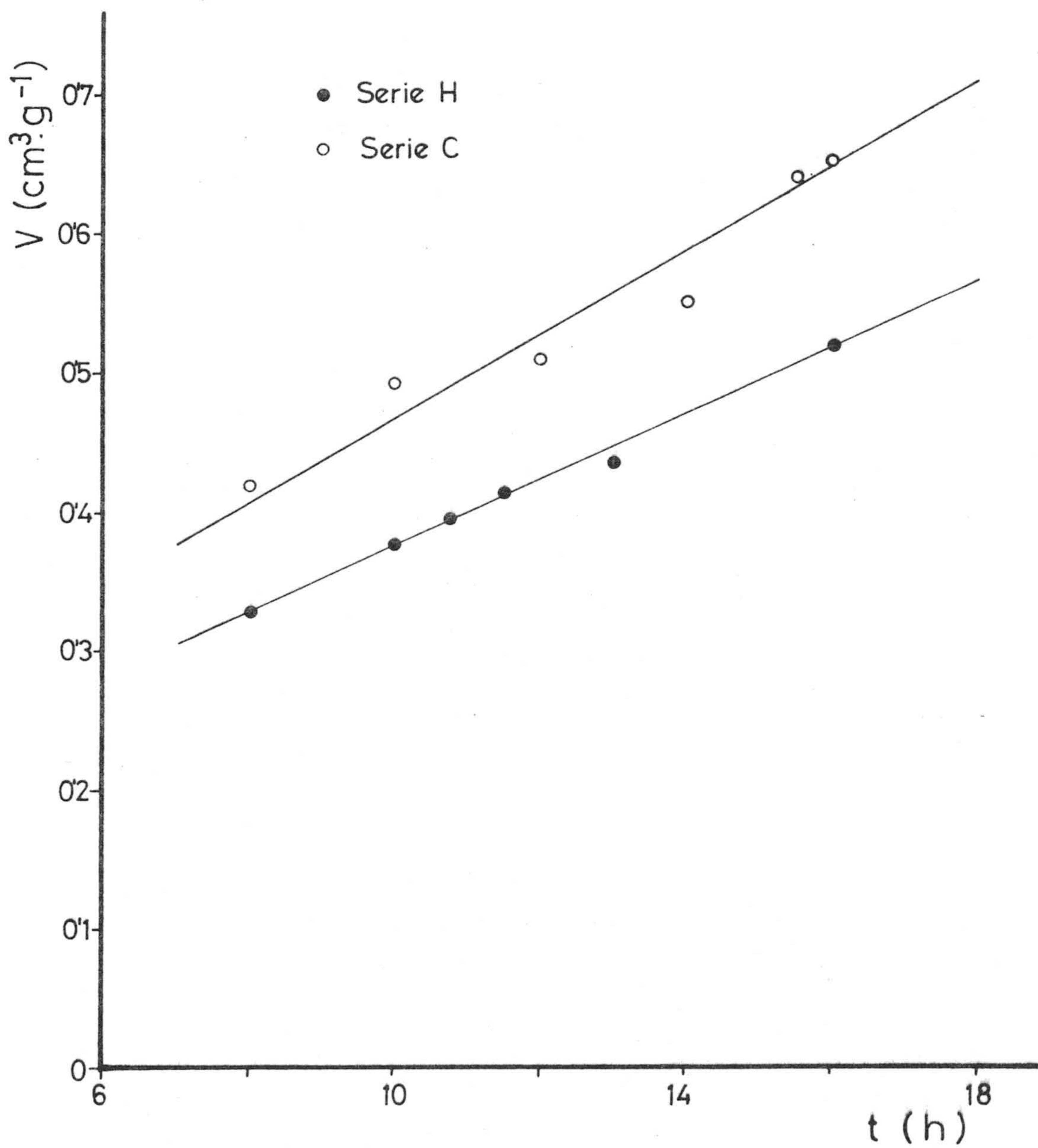


FIGURA 4.21.- Relación entre el volumen de microporos y el tiempo de activación ($T = 850^{\circ}\text{C}$)

tes. En todos los casos, el volumen de microporos, deducido de la adsorción de N_2 a 77K y por aplicación de la ecuación de D-R, es bastante superior en la serie C. Si además se tienen en cuenta los rendimientos del proceso de preparación de ambos materiales, como ocurre en la Figura 4.22, es evidente que el uso de la cáscara de almendra es mucho más ventajosa que la del hueso de aceituna, para procesos de activación física de gases, sobre todo para rendimientos globales cercanos al 16%. En esta figura se puede observar también que sólo el Grupo 3 de muestras sobresale de los otros dos, que son muy similares entre sí.

Los resultados obtenidos para la adsorción de P.N.F. en disolución acuosa son, en conjunto, bastante parecidos a los obtenidos a partir de N_2 a 77K y CO_2 a 273K. Sin embargo, como puede verse en la Figura 4.7, solo en el caso de la serie C el P.N.F. diferencia las muestras que han sido activadas a 800° C de las activadas a 850° C, con porcentajes de quemado pequeño. Dada la diferencia de tamaños moleculares entre el paranitrofenol y el nitrógeno (0'46 nm frente a 0'31 nm), cabe suponer que en la serie H se produce, la eliminación de parte de las constricciones inferiores a 4'4 nm, en mayor proporción que la experimentada en la serie C, desde porcentajes de quemado muy pequeños, tanto a temperaturas de activación de 800° C como de 850° C.

Por otro lado, la adsorción de colorantes en disolución acuosa, cuyos resultados se han expresado como superficies accesibles a los mismos en función del rendimiento global del proceso (Figuras 4.8 a 4.11) confirma la mayor capacidad adsorbente de la serie C frente a la serie H, salvo para los colorantes más voluminosos, como son el V.C y el A.V. Estos resultados parecen indicar que la superficie correspondiente a los meso y macroporos de la serie H está mas desarrollada que los de la serie C, posiblemente condicionada por el propio material de partida que, como antes se comen-

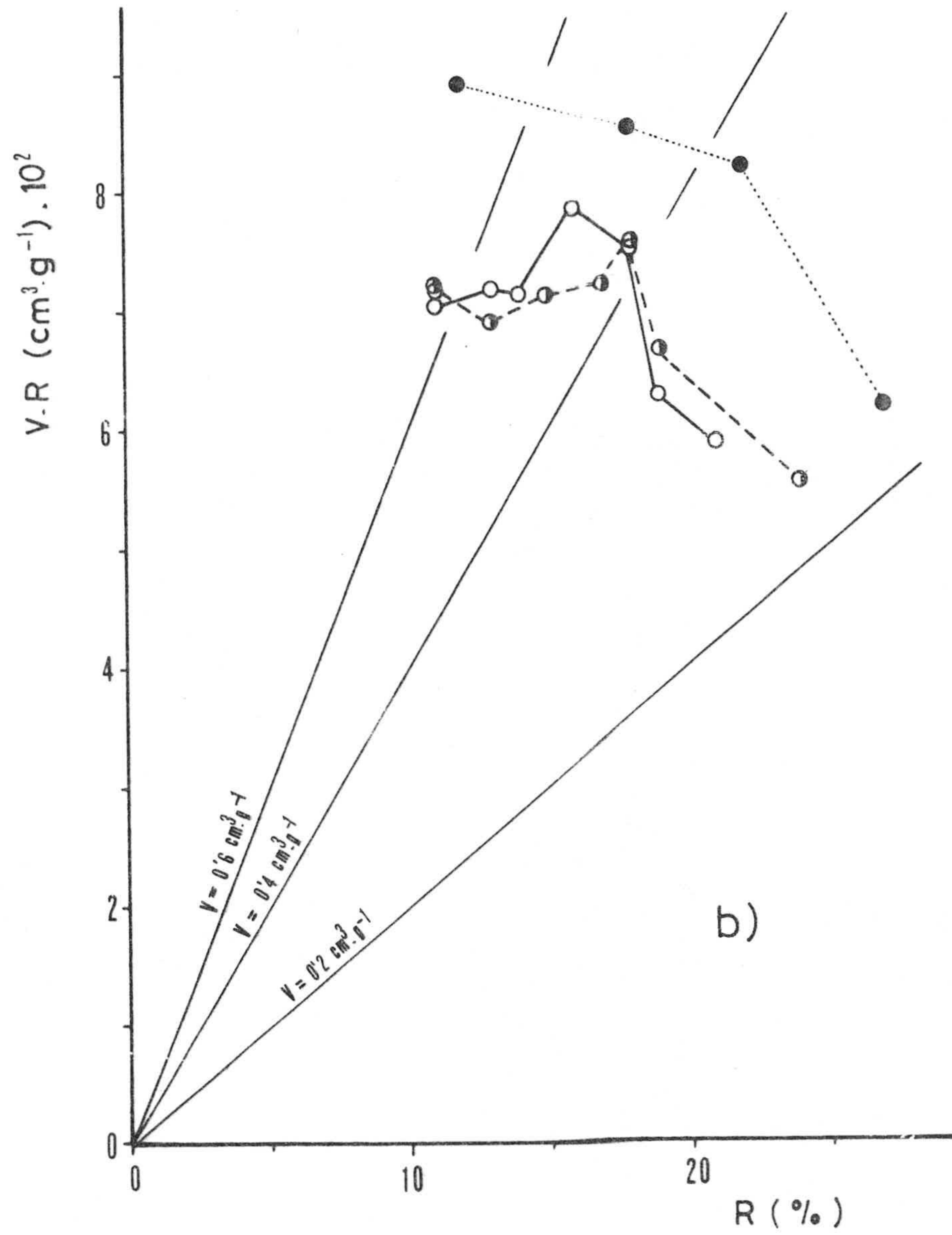
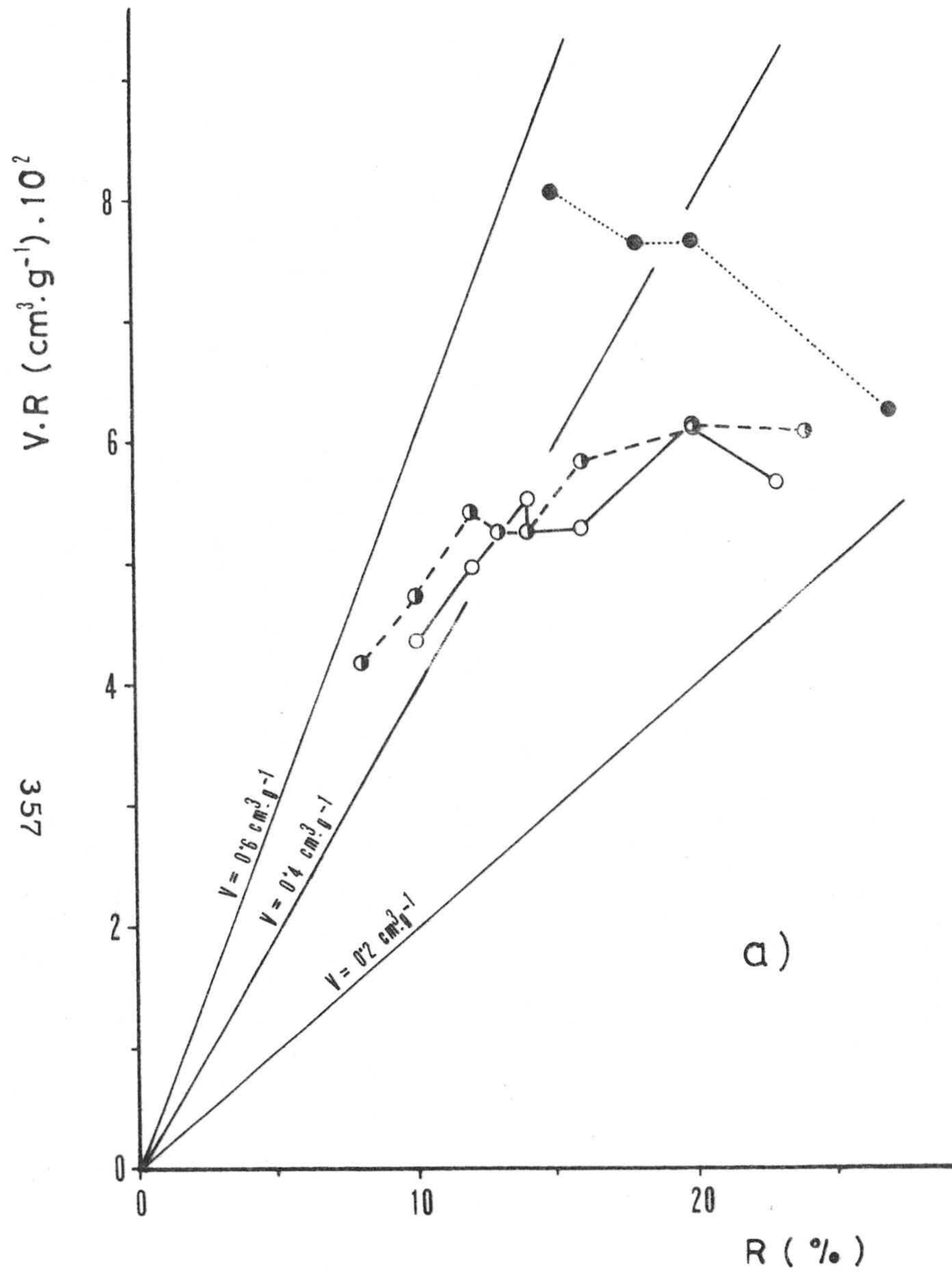


FIGURA 4.22.- Diagramas de evolución de volúmenes de microporos.

a) Serie H ; b) Serie C

tó, presenta en el hueso de aceituna una macroporosidad muy superior a la de la cáscara de almendra, y/o por la mayor velocidad con que han sido activadas las muestras de la serie H.

Con el fin de comparar las curvas de distribución de las superficies aparentes de las muestras H-1.3 y C-1.3, en función del tamaño medio de las aperturas de los poros, se han representado en la Figura 4.23, los resultados obtenidos de la adsorción en disolución de los diversos solutos utilizados. En ella se aprecia que la muestra C-1.3 presenta una curva de distribución que está por encima de la de la H-1.3, sobre todo para diámetros de poro pequeños, lo cual está de acuerdo con su carácter más microporoso, y que para poros con diámetro comprendido entre 1 y 2 nm la distribución se desarrolla de forma más marcada en la H-1.3.

En las Figuras 4.19 y 4.20 se han representado, para ambas series de muestras y dependiendo del tratamiento realizado, los productos de las superficies equivalentes por el rendimiento global del proceso (S.R) frente al rendimiento (R), deducidos tanto de la adsorción física de gases como de la adsorción de solutos en disolución. Dichas curvas permiten comparar los resultados de ambas series, en cualquiera de los tratamientos experimentados. En general puede apreciarse, sobre todo en los tratamientos 1 y 2 (Figura 4.19 y 4.20), que la serie C es la que presenta mayor superficie equivalente cuando ésta se refiere al material de partida. Cuando el tratamiento realizado es el 3 y sólo a quemados muy elevados se igualan los resultados en ambas series, como consecuencia de que, en la serie H, las diferencias entre el tratamiento 3 y los restantes se acentúa mientras que en la serie C disminuye con el grado de activación. Estos resultados ponen de relieve que el tratamiento 3, aún siendo siempre más ventajoso que el 1 y 2, todavía resulta más beneficioso cuando se parte del hueso de aceituna como materia prima, que cuando se parte de cáscara de almendra.

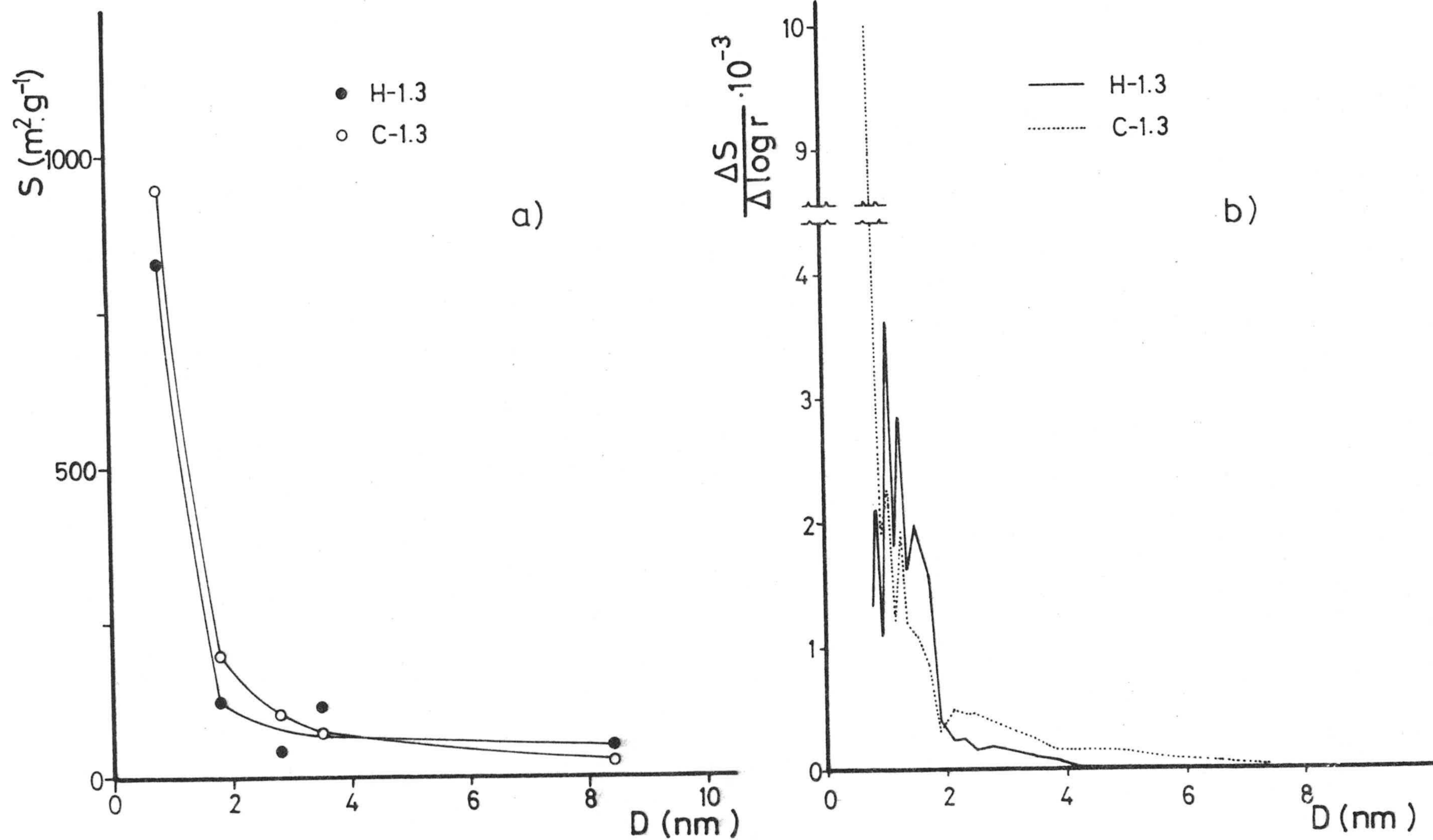


FIGURA 4.23.- Distribución de superficies por adsorción diversos solutos en disolución.
 a) Forma integral ; b) Forma diferencial

Con el fin de poder completar este estudio comparativo de ambos materiales, pero abarcando también la zona de meso y macroporos en la Tabla 3.87 se han reunido los volúmenes de macro y mesoporos de todas las muestras preparadas, así como la contribución de estos últimos al volumen total registrado. De dicha tabla se deduce, en primer lugar, que los volúmenes acumulados de poros de la serie H son muy superiores a los correspondientes a la serie C, para los diferentes grupos de muestras preparados; además, la casi total contribución de los macroporos al volumen total en la serie H pone de manifiesto la naturaleza macroporosa de los carbones activos procedentes de hueso de aceituna, en contraposición con los correspondientes a cáscara de almendra. Con objeto de poder comparar cómo afecta la activación al volumen de macro y mesoporos, deducido de la técnica de porosimetría de mercurio, en los diferentes grupos de muestras, en la Figura 4.24 se han representado los diagramas de la evolución del volumen acumulado de poros -rendimiento global del proceso, en función de este último, para los tres grupos de muestras de las series H y C. En este caso queda patente el desarrollo de la textura macroporosa en la serie H, con respecto a la C, al presentar la primera una textura macro y mesoporosa más desarrollada, en todo el intervalo de rendimientos estudiado. Estas diferencias pueden observarse también al comparar las representaciones de las Figuras 3.53 y 3.54, en las que cabe destacar un máximo mucho más acentuado en las muestras de la serie H que en las de la serie C en la zona correspondiente a macroporos. Lógicamente, el que los carbones activos de la serie H posean una textura meso y macroporosa más desarrollada puede tener importancia en procesos de adsorción en disolución, al permitir la difusión del soluto hacia el interior de las partículas de una manera más rápida. En la Figura 4.4, en la que se ha representado la cinética de retención de los diferentes solutos estudiados para dos muestras de distinta procedencia pero que se han preparado en idénticas condiciones experimentales, puede observarse que la cantidad retenida, a igualdad de tiempo de contacto, expresada como porcentaje del total, es siempre superior para

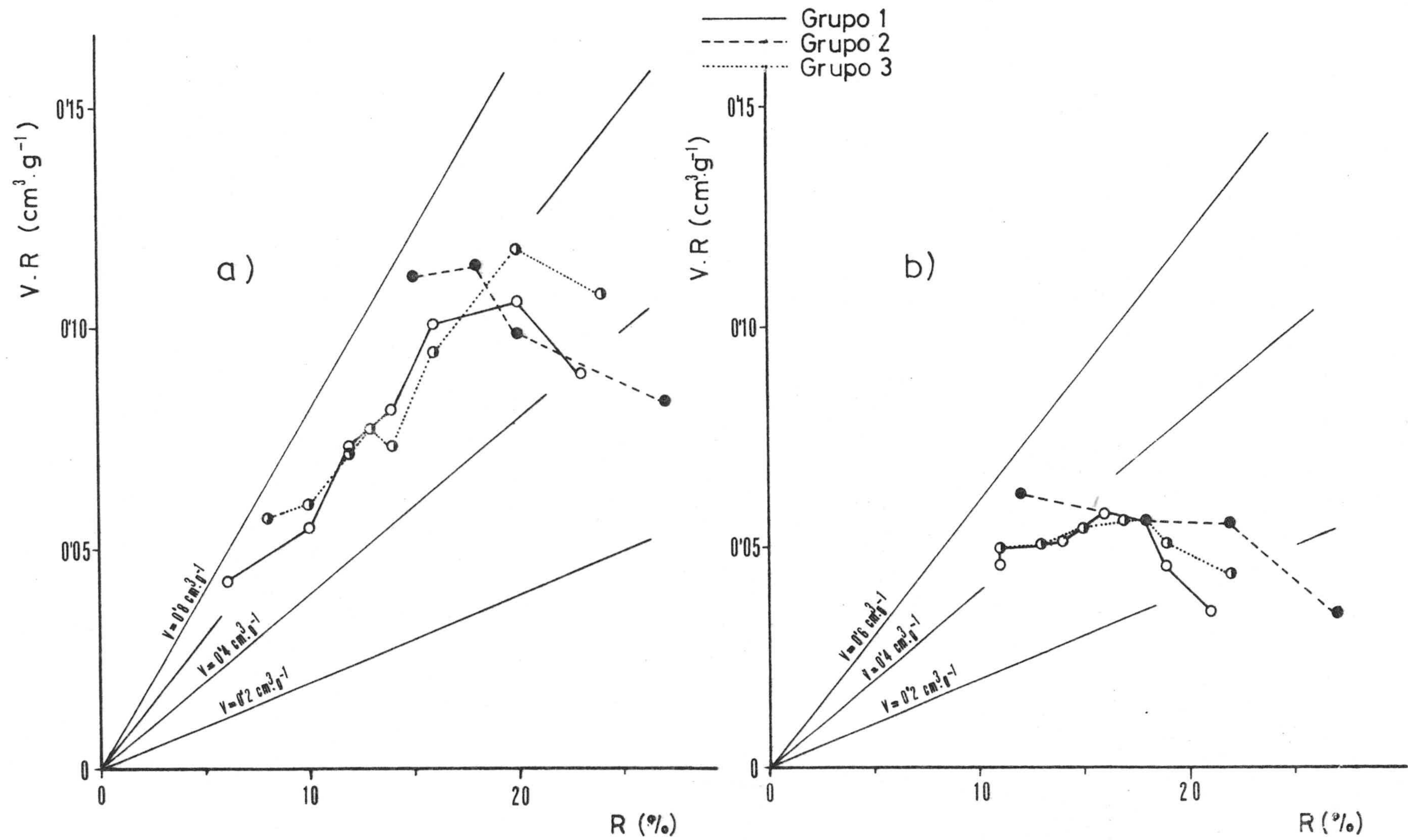


FIGURA 4.24.- Diagramas de evolución de volúmenes de meso y macroporos (porosimetría de mercurio).

a) Serie H ; b) Serie C

la muestra de la serie H, indicando con ello que la cinética de retención, que depende en gran medida de la difusión del soluto hacia el interior de la partícula, es más rápida para los carbones activos procedentes de hueso de aceituna que para los de cáscara de almendra.

Una idea global de los resultados obtenidos con los distintos materiales de partida utilizados y para los distintos tratamientos empleados puede obtenerse a la vista de los resultados expuestos en la Tabla 4.5 para muestras pertenecientes a cada uno de los grupos preparados en la que se han expuestos los distintos parámetros y propiedades adsorbentes que determinan su textura porosa, poniéndose de manifiesto todo lo comentado a lo largo de este apartado.

Finalmente, de cuanto se acaba de exponer es evidente que, dependiendo del uso a que va a ser sometido un carbón activo granular de los aquí estudiados, resultará más o menos ventajoso partir de cáscara de almendra o de hueso de aceituna como materia prima para la preparación del mismo. Concretamente, es recomendable partir de cáscara de almendra cuando el carbón activo se destine a procesos de adsorción física de gases y/o de solutos con pequeños tamaños moleculares, y del hueso de aceituna para procesos de adsorción de solutos en disolución en los que éstos presentan tamaños moleculares grandes. En cuanto al tratamiento a seguir para la preparación de estos carbones activos, todos los resultados obtenidos apuntan a que cuando se parte de hueso de aceituna, el tratamiento 3 es el más ventajoso, sobre todo cuando el carbón activo ha de tener un porcentaje de quemado elevado. Cuando se parte de cáscara de almendra, también dependiendo del porcentaje de quemado, resulta generalmente más ventajoso el tratamiento 3. En todos los casos, por las razones comentadas, la activación directa, es decir, el tratamiento 2 resulta más ventajoso que el 1 que es, sin embargo, el más utilizado en la preparación de carbones activos.

TABLA 4.5

Muestra	Rendim. %	V_o (N_2 a 77K) ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	Cantidad retenida ($mg \cdot g^{-1}$)			V_p ($cm^3 \cdot g^{-1}$) $\phi > 7.5nm$
			P.N.F.	A.M.	V.C.	
H-1.3	16	0'330	364	115	122	0'63
H-2.3	16	0'365	403	151	127	0'59
H-3.6	15	0'537	581	392	225	0'75
C-1.3	18	0'418	416	183	74	0'31
C-2.3	18	0'420	434	206	82	0'31
C-3.5	18	0'473	509	207	111	0'31

4.3.- ADSORCION DE SOLUTOS EN DISOLUCION COMO TECNICA COMPLEMENTARIA PARA LA CARACTERIZACION DE LAS MUESTRAS

En los apartados anteriores han sido discutidos separadamente los resultados obtenidos por el uso de las distintas técnicas aplicadas para la caracterización de las series de carbones activos preparadas. Cada una de estas técnicas (adsorción de gases y de solutos en disolución y porosimetría de mercurio), permite un estudio de la porosidad del material en un intervalo de poros determinado. Dicho estudio tiene gran interés en el sentido de que puede conocerse directamente cómo afecta un tratamiento de activación determinado en un rango de poros del material, y por tanto, de enorme utilidad cuando estos adsorbentes se utilicen en procesos de descontaminación en los que existe gran diversidad de moléculas a retener y de muy distintas dimensiones. Ahora bien, un estudio completo de la porosidad del material en el que se incluyan resultado tanto de superficie equivalente como de volumen de poros, así como una distribución de los mismos en todo el intervalo de poros existente, necesita de la utilización conjunta de los resultados obtenidos de cada técnica, razón por lo que fueron elegidas técnicas complementarias que permitan cubrir todo el espectro de porosidad existente en carbones activos. En este apartado se intentará analizar y comparar de forma conjunta la información suministrada por cada una de las técnicas utilizadas; sin embargo, dadas las diferencias experimentales y teóricas existentes entre las técnicas de adsorción y de porosimetría de mercurio, no es de extrañar que en determinadas ocasiones se obtengan resultados no del todo concordantes y, mucho más, tratándose de carbones activos en los que la variedad de poros, tanto en la forma como en el tamaño, es enorme.

Las distintas técnicas aplicadas permiten deducir, en general, que durante el proceso de activación, en el que tiene lugar la eliminación progresiva de átomos de carbono de la superficie del adsorbente, se produce un incremento fuerte de la capacidad adsor-

bente, originado a su vez por un aumento en el volumen de los poros que se refleja tanto en la adsorción física de gases como en la de solutos en disolución acuosa.

En la Figura 4.25 se han representado los valores de la superficie B.E.T. obtenidos de la adsorción de N_2 a 77K frente a los deducidos de la adsorción P.N.F, que es el soluto de menor tamaño molecular de los aquí estudiados. En esta figura se ha trazado también una línea recta, de pendiente unidad, que facilita la comparación de resultados. Se observa que existe una buena concordancia de valores a partir de un valor determinado de superficie (alrededor de $800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ en el caso de la serie H y de aproximadamente a rendimientos globales cercanos al 15% (estas diferencias de superficie, e igualdad de rendimientos, se comentaron en el apartado anterior). Para muestras poco activadas las diferencias existentes entre ambos solutos pueden llegar a ser considerables, y tanto más cuanto menor sea el grado de activación de estos carbones. Esto quiere decir que cuando el rendimiento del proceso global obtenido para estos carbones activos es inferior al 15%, el uso de la adsorción de P.N.F. en disolución es igualmente adecuado que la adsorción de N_2 a 77K para la caracterización de estos adsorbentes, en el sentido de que los resultados obtenidos son coincidentes. De nuevo se confirma el uso de este soluto en disolución acuosa como adsorbato adecuado para el estudio de superficies equivalentes en carbones activos, ya empleado por otros autores (60)(118) y con resultados igualmente satisfactorios, cuando el adsorbente posee un grado mínimo de desarrollo poroso.

Dado que ambos adsorbatos poseen una ligera diferencia de tamaño molecular (0'46 nm para el paranitrofenol frente a 0'31 nm para el nitrógeno) estos resultados indican que cuando la activación se ha llevado a cabo en poca extensión, existe una gran parte del volumen accesible a la molécula de nitrógeno que no lo es

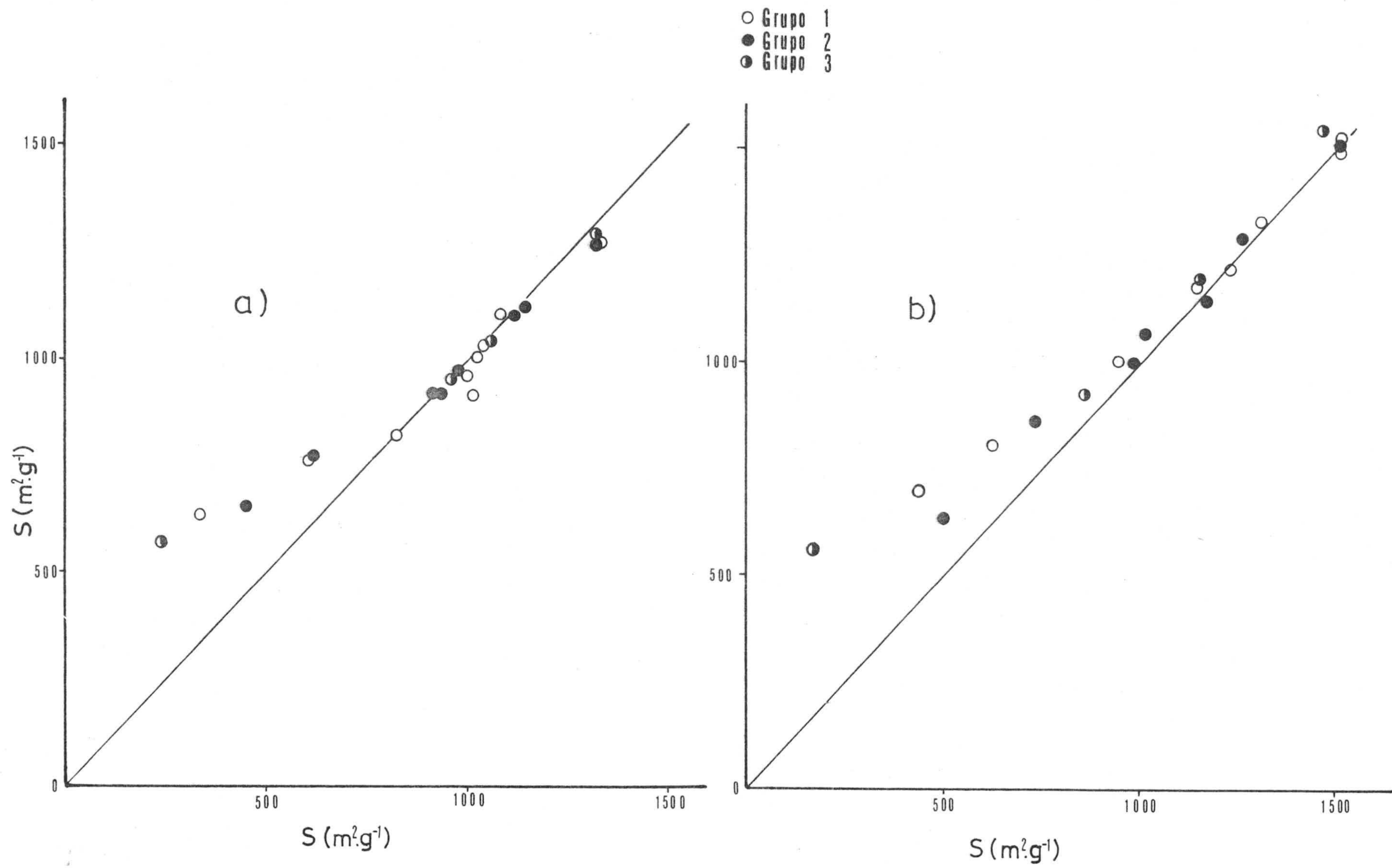


FIGURA 4.25.- Relación entre la superficie equivalente (N_2 a 77K) y la superficie aparente (PNF a 298K).

a) Serie H ; b) Serie C

a la de paranitrofenol. Al ir progresando el proceso de activación, se va produciendo un ensanchamiento de los poros existentes que trae consigo que las moléculas de P.N.F. sean más accesibles y, en consecuencia, los valores obtenidos con ambos adsorbatos vayan acercándose más entre sí hasta alcanzar un valor común, cuando toda la porosidad se hace totalmente accesible al P.N.F. El haber utilizado conjuntamente ambos adsorbatos permite confirmar, de una forma más real, que no solo existe un aumento del volumen de los poros con la activación sino que, además, el diámetro medio de los microporos aumenta progresivamente con la activación hasta el extremo de poder indicar que no existen en estos carbones activos poros de tamaño comprendido entre las dimensiones de las moléculas de estos adsorbatos. Este ensanchamiento no se produce exclusivamente en los poros más pequeños del adsorbente, sino que también ocurre en los microporos de mayor tamaño y en los mesoporos, como se deduce de los datos obtenidos por todas y cada una de las técnicas empleadas. Estos resultados corroboran que los obtenidos de las isothermas de adsorción de N_2 a 77K en las que se observa que éstas se van desviando de la forma característica, tipo I, hacia formas que empiezan a indicar la existencia de poros de mayor tamaño (dada la curvatura del codo de la misma) y de mesoporos (deducidos del aumento de la pendiente de la meseta de la isoterma). Asimismo, el parámetro D de la ecuación de Dubinin-Raduskevich y el diámetro medio efectivo denotan este desarrollo en la misma proporción, dado el aumento que se produce en estos valores.

Por otro lado, de los resultados de la adsorción en disolución de A.M. y N II (colorantes de menor tamaño molecular) se deduce un aumento de la cantidad adsorbida con la activación, especialmente a partir de un grado de activación mínimo, lo que indica, de nuevo, una mayor accesibilidad de los mismos a los poros, como consecuencia del aumento continuo del tamaño de todos los tipos de poros existentes, durante el proceso de activación.

Por último, la porosimetría de mercurio registra también un desarrollo de la meso y macroporosidad con la activación, indicando también que estos poros se ven afectados con el proceso de activación, en el sentido de que aumenta su volumen con el grado de quemado de las muestras.

La aplicación conjunta de las distintas técnicas utilizadas resulta más interesante ya que permite, además de lo expuesto en apartados anteriores, obtener parámetros que definen totalmente la textura porosa de estos adsorbentes, tales como el volumen de poros y la distribución de tamaño de los mismos (en todo el intervalo de porosidad existente) y la contribución a la superficie equivalente total de cada uno de estos poros. Esta última información no hubiera podido obtenerse directamente de la adsorción de gases a menos que se hubieran aplicado métodos indirectos, basados en la ecuación de Kelvin (114)(134)(135), todos ellos de muy dudosa validez cuando se aplican a sólidos microporosos como los aquí estudiados.

A título de ejemplo, se han seleccionado dos muestras, una de cada serie, que han sido preparadas en idénticas condiciones experimentales, para obtener, por un lado la distribución de volúmenes de poros (Figura 4.26) y, por otro lado, la distribución de superficies en función del tamaño de los poros (Figura 4.27). Para deducir la distribución de volúmenes de poros con diámetro superior a 0'4 nm se ha hecho uso del método de Spitzer (127), aplicado a las isothermas de adsorción de N_2 a 77K que proporciona, como se discutió en el apartado 4.1.2.3, una distribución de volúmenes de microporos y de la porosimetría de mercurio, técnica que determina directamente el volumen de macroporos y parte del de los mesoporos. Dado que el método de Spitzer solo cubre la zona de microporos con diámetros inferiores a 3 nm y que la porosimetría de mercurio permite el estudio de poros de diámetro superior a los 7'5 nm,

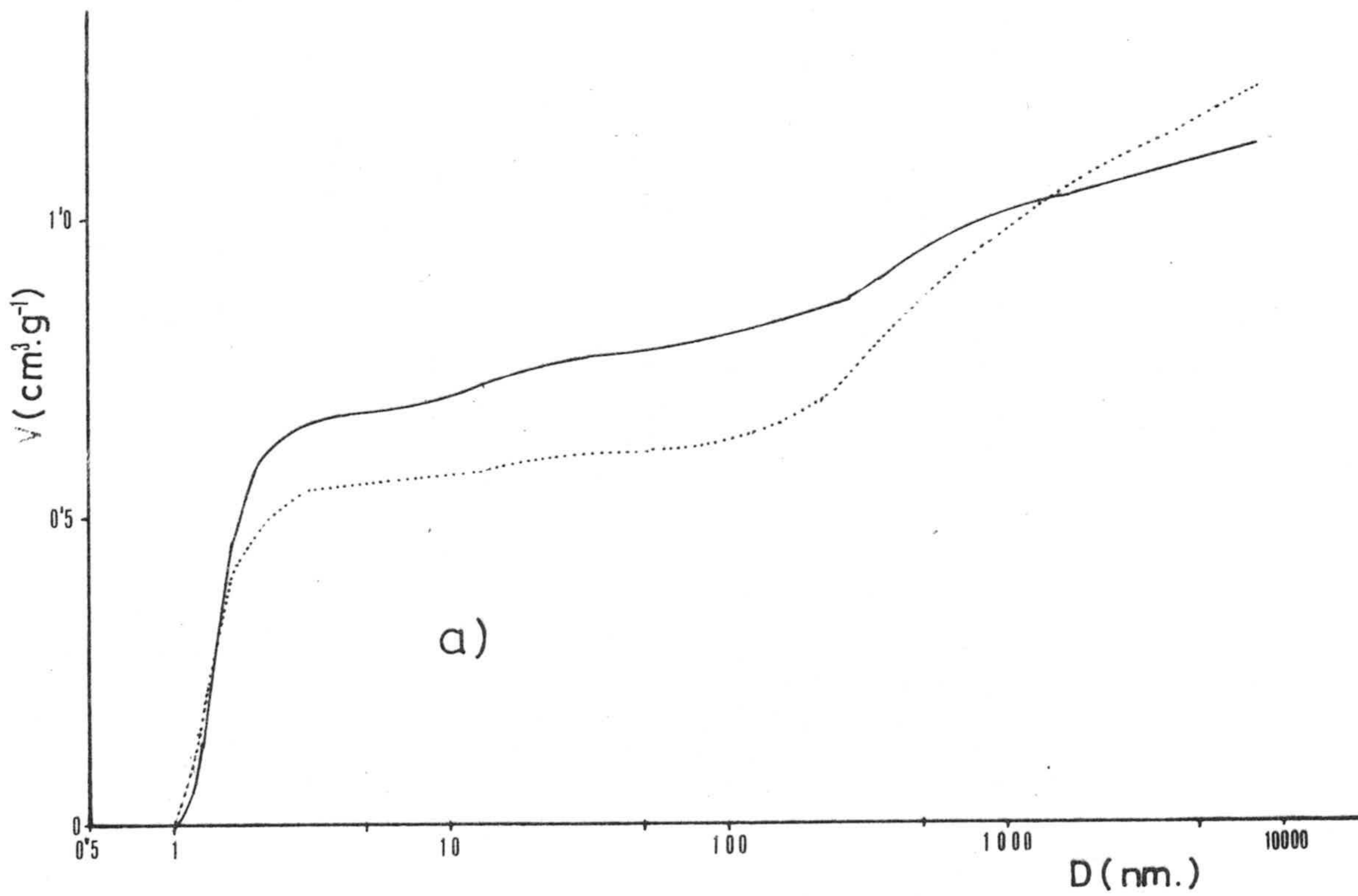
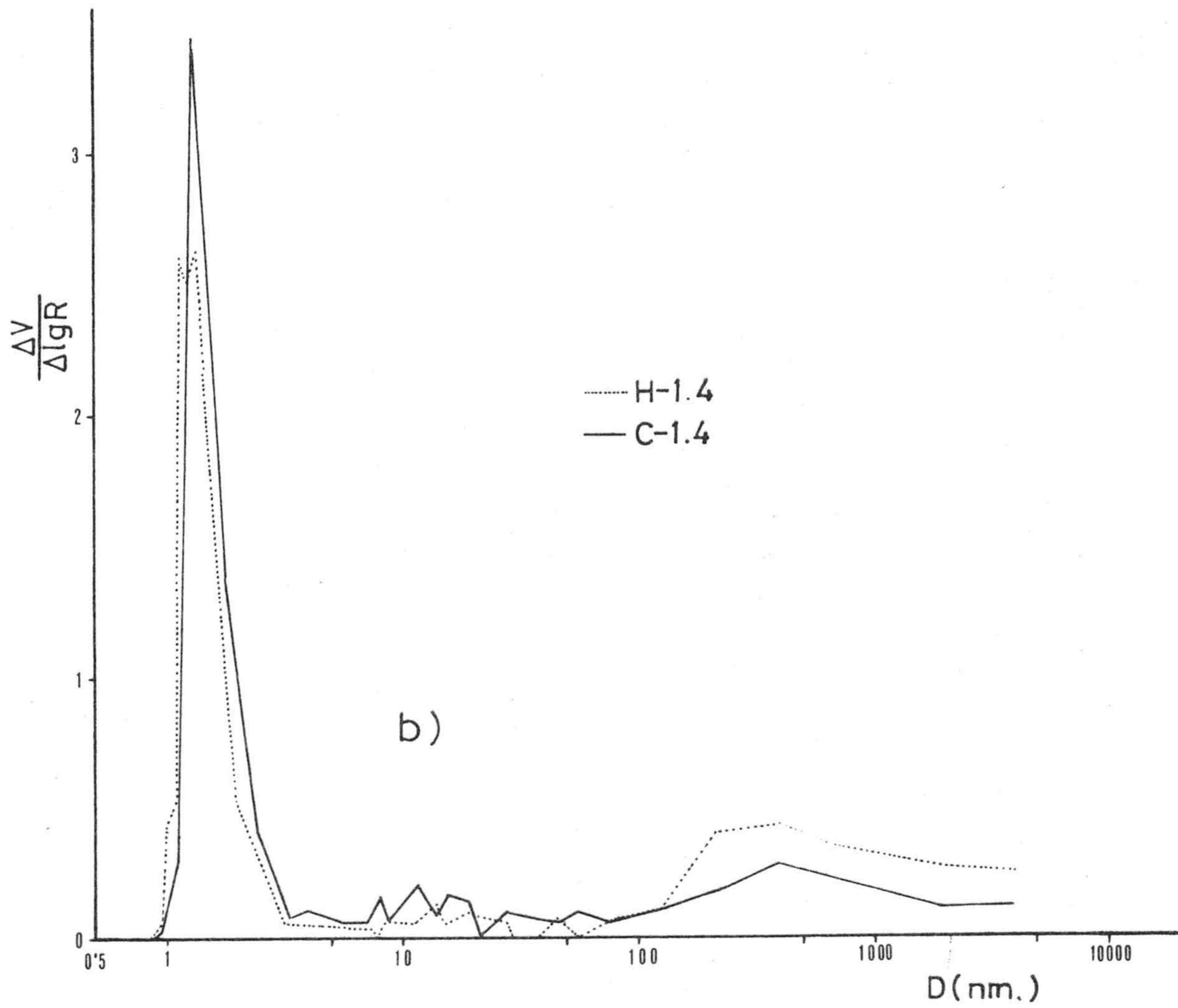


FIGURA 4.26.- Aplicación conjunta de diversos métodos al estudio de la distribución de volúmenes de poros en algunas muestras de carbones activos. a) Forma integral; b) forma diferencial

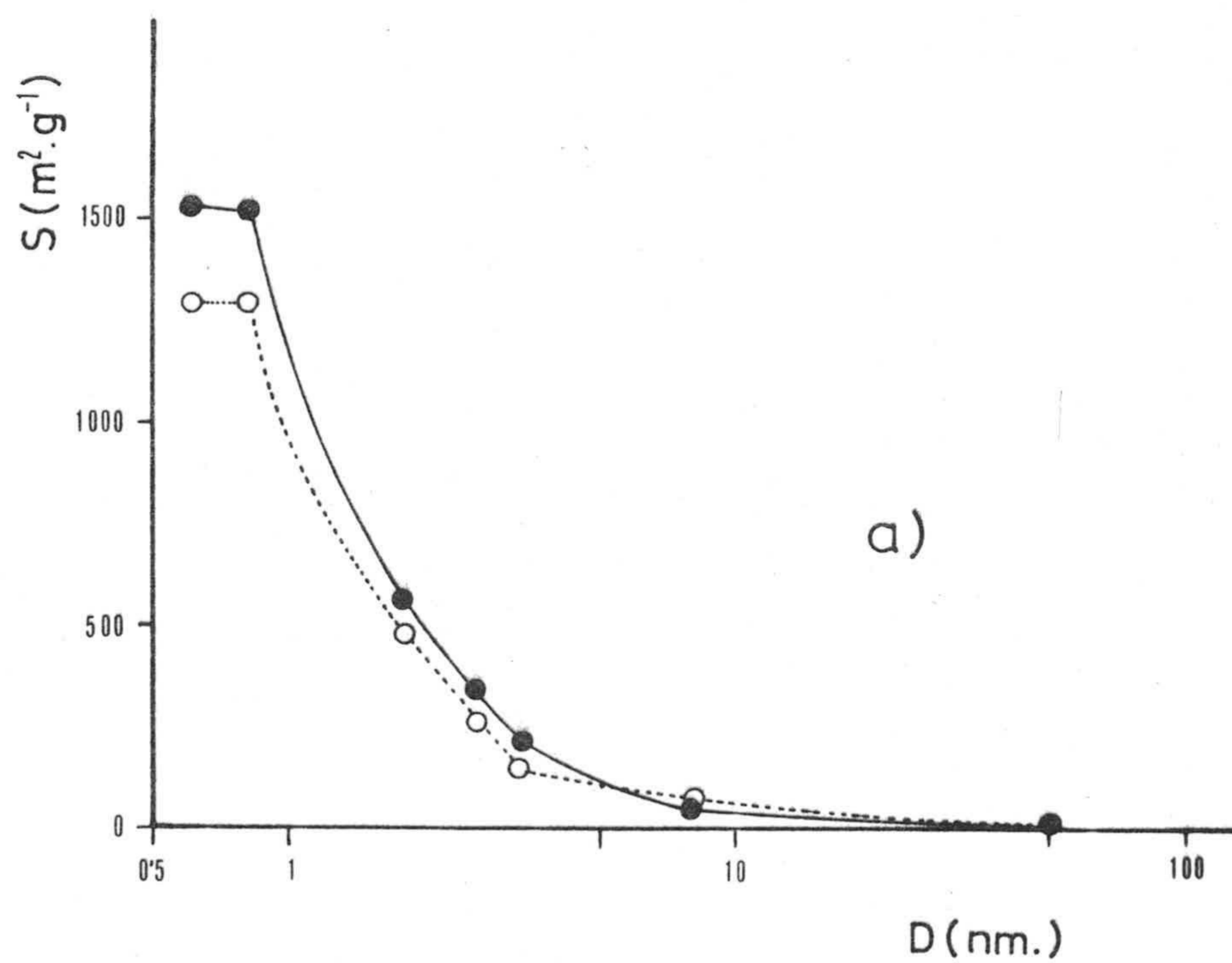
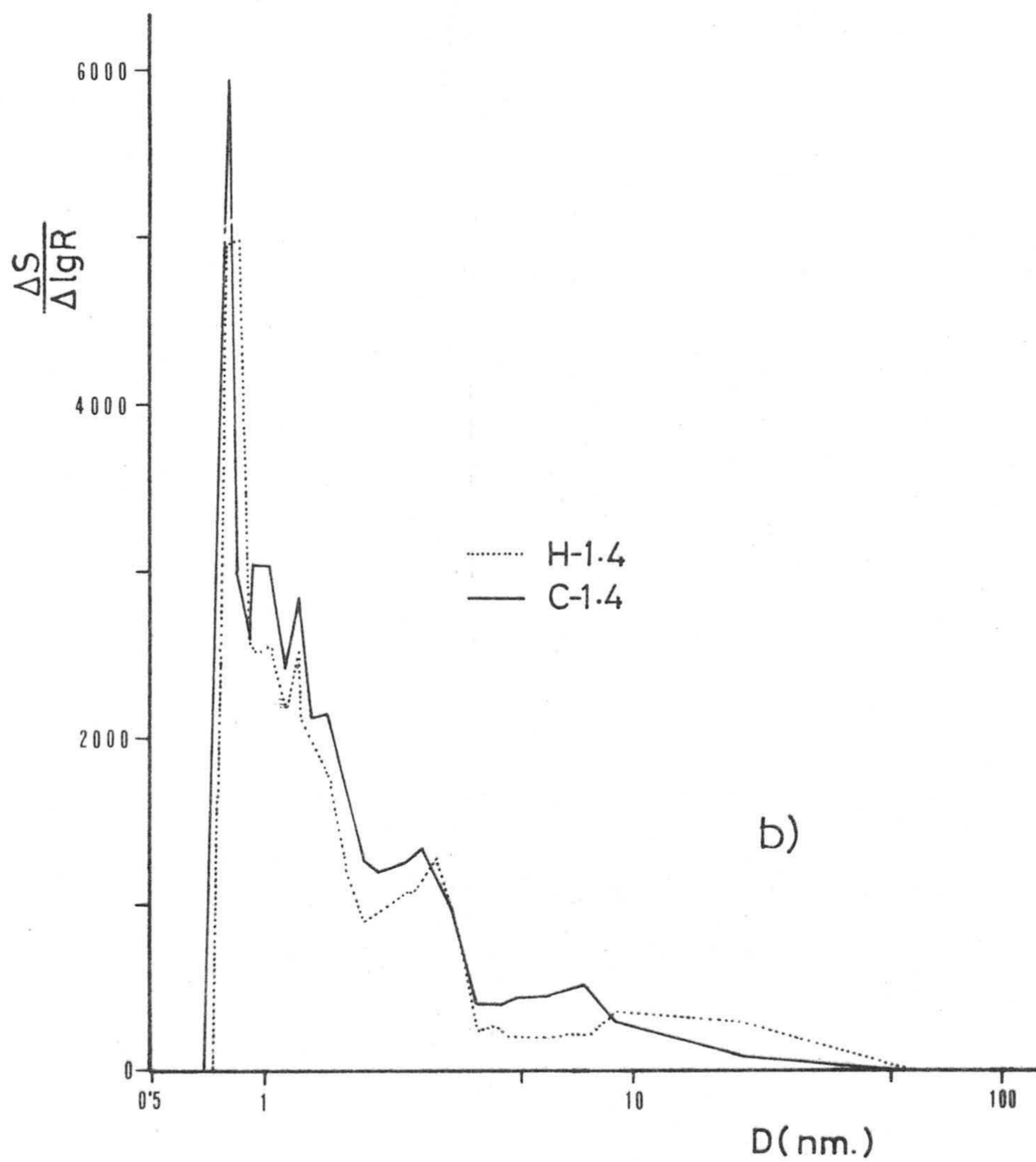


FIGURA 4.27.- Distribución de superficies por adsorción de N_2 a 77K - y de diversos solutos en disolución. a) Forma integral; b) Forma diferencial

se ha cubierto este intervalo de poros mediante la aplicación de la ecuación de Kelvin (136) a los datos de adsorción de N_2 a 77K que, como es sabido, relaciona el diámetro de un poro de geometría determinada con la presión relativa a la que se produce la adsorción del gas en el mismo. Por tanto, de la isoterma de adsorción puede obtenerse el volumen adsorbido a un diámetro de poros determinado, en este intervalo correspondiente a mesoporos.

La distribución completa del volumen acumulado de poros para estas muestras seleccionadas, H-1.4 y C-1.4 (Figura 4.26), permite realizar algunos comentarios, además de los expuestos en apartados anteriores, acerca de la naturaleza porosa de estos adsorbentes. En primer lugar hay que destacar que el volumen total de poros de ambas muestras es muy grande, alrededor de $1.2 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, lo que da una idea del desarrollo poroso tan extraordinario que poseen estos carbones activos. Ahora bien, el material de partida, como se ha visto, produce gran influencia en las propiedades de los productos finales, en el sentido de que aún cuando ambos adsorbentes posean volúmenes totales de poros similares, la contribución de los diferentes tipos de poros a dicho volumen es muy distinta en cada caso. Así, para la muestra C-1.4, la zona correspondiente a micro y mesoporos está mucho más desarrollada que en la muestra procedente de hueso de aceituna sobre todo, como puede verse en la figura en la zona de microporos. Lógicamente, la mayor contribución al volumen total de poros en la muestra H-1.4 corresponde a la zona de macroporos, que llega a alcanzar un valor de alrededor del 50% del total, en el que el volumen de macroporos en esta zona aumenta mucho más que el correspondiente a la muestra C-1.4.

A partir de los datos de la Figura 4.26 a) puede deducirse la distribución diferencial de volúmenes de poros en función del tamaño de los mismos, cuya representación está en la misma

figura y en la que se observa más claramente la contribución de los distintos poros al volumen total, así como la magnitud del intervalo de microporosidad existente en estas muestras. Estas distribuciones aparecen cualitativamente distintas para ambos materiales y en ambos casos se observa una contribución grande de macroporos, particularmente en la zona de 4000 nm de diámetro, que es mayor para el caso de la muestra H-1.4 (reflejo de la estructura del material original) y, por otro lado, un desarrollo muy grande de la microporosidad, a valores de 1'5nm de diámetro, que es superior en el caso de la muestra procedente de cáscara de almendra. Asimismo, se deduce que la contribución de los mesoporos para ambas muestras es pequeño, siendo ligeramente superior para la muestra C-1.4 aunque las diferencias existentes en este tipo de poros no se ven tan marcadas. Las diferencias encontradas en estas dos muestras, reflejadas de una forma clara en la Figura 4.26 b) corresponde con el comportamiento general observado en todas las muestras de la serie H y C, cuyas diferencias fueron comentadas detalladamente en el apartado anterior.

Otro parámetro también útil para caracterizar la textura porosa de los carbones activos es la superficie equivalente ya que ésta proporciona una idea intuitiva del desarrollo poroso existente en este tipo de adsorbentes. Además, en procesos de adsorción en disolución en los que no se produce un llenado de poros con el adsorbato, puede resultar más real la utilización de este término que el correspondiente al de volumen de poros. En la Figura 4.27 se han obtenido las distribuciones de superficies de poros para estas mismas muestras utilizando los valores de superficie deducidos por adsorción de gases y por los distintos solutos en disolución acuosa, tal como se explicó en el apartado 4.1.2.3, suponiendo que la contribución de los macroporos a la superficie total de las muestras es prácticamente despreciable ($2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), de acuerdo con los valores existentes en la bibliografía (9). En esta figura se observa un desarrollo muy grande

en ambas muestras de la superficie de los micro y mesoporos, siendo los primeros los que contribuyen en mucha mayor proporción a la superficie total del carbón, siendo más marcado este desarrollo para el caso de la muestra C-1.4, resultados que concuerdan con lo discutido en apartados anteriores.

Con objeto de resaltar qué tipo de poros contribuyen en mayor proporción a la superficie total del adsorbente se han obtenido, a partir de estos datos de superficie aparente accesible a cada adsorbato, las curvas de distribución de superficie de poros en función del diámetro de los mismos, que han sido también incluídas en la Figura 4.27. Con excepción de los poros de diámetro superior a 10 nm, la muestra procedente de cáscara de almendra registra mayor contribución, en todo el espectro de porosidad a la superficie total, que la correspondiente a hueso de aceituna. Además, esta curva presenta máximos valores en la zona correspondiente a los microporos de menor tamaño (siendo el máximo de la muestra C-1.4 superior al de la H-1.4, lo que indica que estos poros contribuyen en mayor proporción a la superficie total que el resto de los poros y que se ha desarrollado más cuando se parte de cáscara de almendra como materia prima. Si se compara esta distribución con la representada en la figura anterior, puede observarse que el comportamiento de ambas distribuciones es muy similar, de lo que se deduce que el uso de ambas técnicas, adsorción de gases y de solutos en disolución, a resultados comparables y complementarios en cuanto a porosidad se refiere, a pesar de utilizar procesos de adsorción en los que la forma de la molécula, la naturaleza química de la misma y más aún el método en el que se basa la deducción de estos resultados es totalmente distinto. Por otro lado queda demostrada la validez del uso de la adsorción en disolución (método que requiere sistemas experimentales mucho más sencillos) como método de caracterización de sólidos microporosos, siempre que estos posean una porosidad relati-



vamente desarrollada que pueda ser totalmente accesible al menos a uno de los solutos, ya que se puede deducir por un lado la superficie equivalente de estos adsorbentes y por otro lado, una distribución de tamaño de los poros en función del diámetro de los mismos, parámetros que definen la textura porosa de este tipo de adsorbente.

Todas las consideraciones anteriormente expuestas dejan de nuevo patente que el hueso de aceituna y la cáscara de almendra constituyen unos adecuados materiales de partida para la preparación de carbones activos, que son excelentes adsorbentes de gases y vapores, dada la microporosidad de su estructura porosa. Además, cuando dichos carbones poseen un mínimo grado de activación, su estructura porosa está lo suficientemente abierta, como para conferir las propiedades adsorbentes adecuadas en procesos de adsorción en disolución, especialmente de solutos con pequeñas dimensiones moleculares.

Por otra parte, las diferentes modificaciones realizadas sobre el método clásico de preparación, con vistas a un mayor aprovechamiento de las materias primas, han resultado altamente positivas en el sentido de que, en el caso en el que se utilice la activación directa de la materia prima (suprimiendo el proceso de carbonización) los productos resultantes poseen capacidades de adsorción similares a las obtenidas por carbonización y activación, cuando se comparan muestras preparadas en las mismas condiciones de temperatura y tiempo de activación. Cuando las muestras se obtienen por un tratamiento con aire de la materia prima y posterior activación, en condiciones similares a las anteriores, los resultados obtenidos resultan aún más interesantes en el sentido de que los carbones activos se han obtenido con un rendimiento más elevado, así como un mayor desarrollo de la porosidad. Este último aspecto puede ser de gran importancia desde el punto de vista industrial.

V.- CONCLUSIONES

V.- CONCLUSIONES

El análisis de los resultados obtenidos en el estudio de los procesos de preparación de carbones activos procedentes de hueso de aceituna y cáscara de almendra, así como su comparación con otros encontrados en la bibliografía y relacionados directa o indirectamente con ellos, ha permitido llegar, entre otras, a las siguientes conclusiones :

- 1^a.- Del estudio del proceso de carbonización de hueso de aceituna y cáscara de almendra en atmósfera de nitrógeno se deduce que a 600°C tiene lugar la casi total pérdida de peso para ambas materias primas, por lo que puede considerarse ésta como la temperatura mínima de carbonización. A partir de dicha temperatura mínima los rendimientos son prácticamente constantes y próximos al 25%.
- 2^a.- Los resultados de los procesos de activación con dióxido de carbono, para ambas materias primas, dependen de la temperatura y de la duración del proceso, en las condiciones estudiadas, en el sentido de que la extensión del proceso de quemado aumenta notablemente con los dos factores citados. Asimismo, la naturaleza del material original y el tratamiento realizado previamente al proceso de activación influyen en los valores del rendimiento obtenidos en estos procesos. En general, se comprueba que cuando se activa directamente la materia prima o el correspondiente carbonizado, la velocidad de quemado registrada en el hueso de aceituna es superior a la correspondiente en la cáscara de almendra. No ocurre lo mismo cuando la activación se realiza sobre el material previamente tratado a 300°C en atmósfera de aire, ya que el porcentaje de quemado que se produce por unidad de tiempo es superior para la cáscara de almendra que para el hueso de aceituna.

3ª.- La adsorción física de gases y de solutos en disolución pone de manifiesto la naturaleza microporosa de los adsorbentes preparados a partir de ambas materias primas, ya que la superficie equivalente o aparente deducida a partir de la adsorción de gases es muy superior a la correspondiente a la adsorción de solutos en disolución, aún en los casos en que las dimensiones de las moléculas de solutos sean sólo ligeramente superiores a las de las moléculas de gases utilizados. Ahora bien, al ir aumentando el porcentaje de quemado durante el proceso de activación, a la vez que se va creando un nuevo sistema de microporos, va produciéndose un ensanchamiento de los mismos que se aprecia, de una forma cualitativa, por las desviaciones en mayor o menor proporción que aparecen en la forma de las isothermas de adsorción de N_2 a 77K, con respecto al tipo I, que presentan las muestras con un porcentaje de quemado bajo, y, de una forma cuantitativa, por el aumento que se registra en la superficie accesible a los distintos colorantes utilizados.

Además, se deduce que los productos procedentes de ambos materiales presentan el máximo desarrollo de la microporosidad a valores de tamaño de poros aproximadamente iguales (cuando se comparen muestras obtenidas en condiciones similares), aunque es de destacar que, en todos los casos, el volumen de microporos existente en los carbones activos procedentes de cáscara de almendra es superior al correspondiente al hueso de aceituna.

4ª.- La activación con dióxido de carbono da lugar a carbones activos con elevada superficie equivalente, tanto mayor cuanto mayor es el porcentaje de quemado. Ahora bien, cuando estos valores de superficie se refieren al material de partida utilizado en su preparación, se deduce que el desarrollo máximo de la superficie equivalente se produce para valores de rendimiento intermedios, del 20% y 17%, para los adsorbentes procedentes de hueso de aceituna y cáscara de almendra, respectivamente.

- 5^a.- La comparación de los valores de superficie deducidos de la adsorción de gases y solutos en disolución, para las distintas muestras de carbón activo obtenidas con las modificaciones introducidas al proceso general de preparación de las mismas, ha permitido comprobar que la preparación de un carbón activo en dos etapas (carbonización y activación) que es el método tradicional, no presenta ninguna ventaja sobre la activación directa, en una sola etapa, de la materia prima. En cuanto al método de preparación por activación combinada de aire y dióxido de carbono hay que destacar que los resultados obtenidos son altamente positivos, ya que una pequeña modificación introducida en el proceso de preparación, tal como un tratamiento con aire previo al de activación a temperaturas relativamente bajas, da lugar a la obtención de productos con mayor superficie, además de haberse obtenido mayor rendimiento en su preparación.
- 6^a.- La adsorción en disolución de paranitrofenol a 298K es un método válido para caracterizar el tipo de adsorbentes aquí estudiado, siempre que éstos se hayan obtenido con un porcentaje de quemado mínimo durante el proceso de activación ya que en los valores de superficie deducidos de la adsorción de este soluto son similares a los obtenidos a partir de la adsorción de N₂ a 77K. No ocurre lo mismo con los demás solutos utilizados, dado que éstos poseen mayor tamaño molecular.
- 7^a.- Los datos de adsorción de los solutos en disolución estudiados, (paranitrofenol, azul de metileno, naranja II, violeta cristal y azul de victoria) junto con los obtenidos por adsorción de gases, permiten apreciar con más claridad el efecto que la activación produce en la textura porosa de las muestras de carbón activo ya que dichos datos, aplicados conjuntamente, permiten obtener una distribución de tamaño de poros de dichos carbones activos, dada la diferencia de tamaño molecular existente entre cada uno de los distintos adsorbatos.

8ª.- El estudio de poros de diámetros superiores a 7'5 nm, mediante porosimetría de mercurio, establece claramente diferencias entre los volúmenes correspondientes a meso y macroporos para los carbones activos procedentes de ambas materias primas, en el sentido de que el volumen acumulado de poros para los carbones procedentes de hueso de aceituna es muy superior a los correspondientes a cáscara de almendra, lo que trae consigo una mayor velocidad de adsorción de los distintos solutos en disolución.

9ª.- De todo lo anteriormente expuesto se deduce que, aun cuando ambos subproductos agrícolas (hueso de aceituna y cáscara de almendra) son excelentes materias primas para la preparación de carbones activos, la utilización de una u otra dependerá del proceso de adsorción en el que vaya a intervenir. Así, los carbones activos procedentes de cáscara de almendra presentan notables ventajas cuando se emplean en procesos de adsorción de gases y solutos de reducidas dimensiones moleculares en disolución, mientras que los procedentes de hueso de aceituna, aunque también presentan, en general, excelentes propiedades adsorbentes, resultan más adecuados en procesos de adsorción de solutos macromoleculares en disolución, de gran importancia actual, sobre todo en procesos de descontaminación de aguas residuales.

VI.- BIBLIOGRAFIA

VI.- BIBLIOGRAFIA

- (1) SMÍŠEK, M. y ČERNÝ, S.; "Active Carbon". Elsevier Publishing, Amsterdam (1970).
- (2) MATTSON, S. y MARK H.B.; "Activated Carbon". Marcel Dekker, Nueva York (1971).
- (3) BOLTON, K.; CULLINGWORTH, J.E.; CITOSH, B.P. y COBB, J.W.; J. Chem.Soc., 252 (1942).
- (4) KIPLING, J.J.; Sci. Progr., 37, 657 (1949).
- (5) LONG, F.J. y SYKES, K.W.; Proc. Roy. Soc., 193, 377 (1948).
- (6) WALKER, P.L.Jr. ; RUSINKO, F.Jr. y AUSTIN, L.G.; "Advances in Catalysis". Vol 11, p. 133. Academic Press, Londres (1959).
- (7) BASTICK, M.; CHICHE, P. Y RAPPENEAU, P.; "Les Carbones". Vol. 2, p. 161. Masson, París (1965).
- (8) IUPAC; "Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units ". Butterworth, Londres (1972).
- (9) DUBININ, M.M.; "Chemistry and Physics of Carbon". Vol 2, p.51. Marcel Dekker, Nueva York (1966).
- (10) DEITZ, V.R.; "Bibliography of Solids Adsorbents". National Bureau of Standards. Washington D.C. (1956).
- (11) GREGG, S. J y SING, K.S.; "Adsorption, surface area and porosity". Academic Press. Londres (1967).

- (12) BRUNAUER, S.; "The Adsorption of Gases and Vapors". Princeton University Press, Princeton (1943).
- (13) DE BOER, J.H.; "The Dynamical Character of Adsorption". Oxford (1968).
- (14) BRUNAUER, S.; DEMING, L.S.; DEMING, W.S. y TELLER, E.; J. Amer. Chem. Soc., 62, 1723 (1940).
- (15) KIPLING, J.J.; "Adsorption from Solutions of Non-Electrolytes". Academic Press, Londres (1965).
- (16) WILLIAM, A.M.; Med. K. Vetenskapsakad. Novelinst., 2, (1913).
- (17) GILES, C.H.; MAC EWAN, T.H.; NAKHWA, S.N. y SMITH, D.; J. Chem. Soc., 786, 3973 (1960).
- (18) PIATTI, L.; Die Wiedergewinnung Flüchfiger Lösungsmittel. Berlin (1933).
- (19) ROWE, R.N.; Air Eng, 6, 15 (1964).
- (20) MANTELL, C.L.; "Industrial Carbon". D. Van Nostrand, Nueva York (1946).
- (21) KOHL, A.L. y RIENSENFELD, F.C.; "Gas purification". Mc Graw-Hill Book, Nueva York (1960).
- (22) BARRY, H.M.; Chem. Eng., 8 (1960).
- (23) TREYBAL, R.E.; HELBIG, W.A.; BROWNING, F.M. ; MERINS, R.; LAPIDUS, L. y MANTELL, C.L.; Chem. Eng. Octubre (1952).
- (24) DOW, W.H.; Oil Gas J., 56, 74 (1958).

- (25) TURK,A.; Ind. Eng. Chem., 47, 966 (1955).
- (26) VIESSMAN;W.; Can. Refrig. Air Cond., 26 , 28 (1960).
- (27) KAHLE,H.; Chem. Ing. Techn., 25, 144 (1953).
- (28) BARNEBEY,H.L.; Air Pollution Control Assoc., 22, (1956).
- (29) AEHNELT,W.; Chemiker Ztg, 78, 766 (1954).
- (30) WOHRYZEK,O.; "Die aktivierten Entfärbungskohlen".F.Enke,
Sttugart (1937).
- (31) HASSLER,J.W.; "Activated Carbon".Chemical Publishing. Nueva
York (1963).
- (32) TOLBERT,N.E. y AMERINE,M.A.; Ind. Eng. Chem., 35, 1078(1943).
- (33) HARRIS,J.P. y GLICK,B.N.; Oil and Fat Ind., 5, 263 (1928).
- (34) LEVENDUSKY,J.A. y DUORIN,R.; Graver Water Conditioning, 191 ,
611 (1964).
- (35) HYNDSHAN,A.Y.; J.New. Eng. Water Works Assoc., 79 , 236(1965).
- (36) ROBERTS,V.; Platinum Metals Revs., 5, 122 (1961).
- (37) PETERS,E.F.; ZLETZ,A. y EVERING,B.L.; Ind. Eng. Chem., 49 ,
1879 (1957).
- (38) JÜNTGEN,H.; Carbon, 15, 273 (1977).
- (39) GOMEZ SERRANO,V.; Tesis Doctoral en confección. Universidad de
Granada.

- (40) RODRIGUEZ REINOSO, F.; Tesis Doctoral. Universidad de Granada (1969).
- (41) MARTINEZ VILCHEZ, F.; Tesis Doctoral. Universidad de Granada (1978).
- (42) BERENGUER MERELO, M.; Tesis Doctoral. Universidad de Granada (1980).
- (43) GONZALEZ VILCHEZ, P.; LINARES SOLANO, A.; LOPEZ GONZALEZ, J. de D. y RODRIGUEZ REINOSO, F.; Carbon, 17, 441 (1979).
- (44) Datos suministrados por CAMPSA.
- (45) Datos suministrados por la Delegación del Trabajo.
- (46) LINARES SOLANO, A.; LOPEZ GONZALEZ, J. de D.; MOLINA SABIO, M. y RODRIGUEZ REINOSO, F.; J. Chem. Tech. Biotechnol., 30, 65 (1980).
- (47) MC BAIN, J. y BARK, A.; J. Am. Chem. Soc., 48, 690 (1925).
- (48) GRUBITSCH, H.; "Química Inorgánica Experimental". Aguilar, Madrid (1959).
- (49) GILES, C.H y TOLIA, A.H.; J. appl. Chem., 14, 186 (1964).
- (50) GILES, C.H y NAKHWA, S.N.; J. appl. Chem., 12, 266 (1962).
- (51) "Handbook of Chemistry and Physics: CRC Press Inc., Florida (1979).
- (52) BISHOP, P.; "Indicators". Pergamon Press, Londres (1972).

- (53) BEER, A.; Ann. Physik, 86, 78 (1852).
- (54) RINGBOM, A.; Z. Anal. Chem., 115, 332 (1939).
- (55) GILES, C.H.; EASTON, I.A.; MC KAY, R.B.; PATEL, C.C.; SHAH, N.B. y SMITH, D.; Transactions of the Faraday Society, 62, 1963 (1966).
- (56) GILES, C.H. y D'SILVA, A.P.; Transactions of the Faraday Society, 65, 1943 (1969).
- (57) RITTER, H.L. y DRAKE, L.C.; Ind. Eng. Chem. Anal. Edn, 17, 782 (1945).
- (58) KEMBALL, C.; Trans. Faraday Soc., 42, 526 (1946).
- (59) JOYNER, L.G.; BARRETT, E.P. y SKOLD, S.; J. Amer. Chem. Soc., 73, 3155 (1951).
- (60) GILES, C.H.; D'SILVA, A.P. y TRIVEDI, A.S.; "Surface Area Determination" p. 317. Butterworth, Londres (1970).
- (61) SCHAY, G. y NAGY, L.; J. Chim. Phys., 58, 149 (1961).
- (62) ROOTARE, H.M. y PRENZLOW, C.F.; J. Phys. Chem., 71, 2733 (1967).
- (63) CARMAN, P.C.; Trans. Instr. Chem. Engrs., 15, 150 (1937).
- (64) POROD, G.; Koll. Zeitschrift, 124, 83 (1951).
- (65) SOULE, J.L.; J. Phys. Radium, 18, 90 (1957).

- (66) WEISS, .; J . Chem. Soc., 297 (1943).
- (67) WOLF;F. y BEYER;H.; Chem. Techn., 11, 142 (1959).
- (68) BANGHAM,D.H. y RAZOUK,R.I.; Proc. Roy. Soc., A 166, 572(1938).
- (69) FRANKLIN,R.E.; Trans. Faraday Soc., 45, 274 (1949).
- (70) FLYNN,P.C.; WANKE,S.E. y TURNER,P.S.; J. Catal., 33, 233(1974).
- (71) PRESTRIDGE,E.B.; VIA,G.H. y SINFELT,J.H.; J. Catal., 50, 115 (1977).
- (72) LANGMUIR,I.; J.Am. Chem. Soc. 40, 1368 (1918).
- (73) BRUNAUER;S.; EMMET,P.H y TELLER,E.; J. Am. Chem., Soc., 60, 309 (1938).
- (74) ISIRIKYAN;A.A. y KISELEV,A.V.; J. Phys. Chem., 66, 210 (1962).
- (75) POLANYI,M.; Verh. dtsh. Physik. Ges., 16, 1012 (1914).
- (76) DUBININ,M.M.; ZAVERINA;E.D. y RADUSHKEVICH,L.V.; Zh. Fiz. Khim., 21, 1351 (1947).
- (77) MARSH;H. y SIEMIENIEWSKA ,T.; Fuel, 46, 445 (1967).
- (78) EMMET,P.H. y BRUNAUER,S.; J.Amer. Chem. Soc., 59, 1553(1937).
- (79) MC CLELLAN,A.L. y HARNSBERGER,H.F.; J. Colloid and Interface Sci., 23, 577 (1967).
- (80) ROSS,S. y OLIVIER,J.P.; "On Physical Adsorption".Interscience Publishers, Londres (1964).

- (81) YOUNG, D.M. y CROWELL, A.D.; "Physical Adsorption of Gases". Butterworths, Londres (1962).
- (82) KIPLING, J.J.; "Porous Carbon Solids". Academic Press, Londres (1967).
- (83) GILES, C.H.; D'SILVA, A.P. y TRIVEDI, A.S.; J. Appl. Chem., 20, 37 (1970).
- (84) GILES, C.H.; J. Am. Chem. Soc., 91, 759 (1969).
- (85) HILLSON, P.J. y MC KAY, R.B.; Transactions of the Faraday Society 61, 374 (1965).
- (86) GILES, C.H.; AGNIHOTRI, V.G. y MC IVER, N.; J. Colloid and Interface Sci., 50, 24 (1975).
- (87) GILES, C.H.; EASTON, I.A. y MCKAY, R.B.; J. Chem. Soc., 4495 (1964).
- (88) WEST, W.; CARROLL, B.H. y WHITCOMB, D.H.; J. Phys. Chem., 56, 1054 (1952).
- (89) PAULING, L.; "Uniones Químicas". Editorial Kapelusz, Buenos Aires (1965).
- (90) GRAHAM, D.; J. Phys. Chem., 59, 896 (1955).
- (91) KIPLING, J.J. y WILSON, R.B.; J. Appl. Chem., 10, 109 (1960).
- (92) CLAUS, A.; BOEHM, H.P. y HOFMANN, U.; Z. anorg. Chem., 290, 35 (1957).
- (93) ROOTARE, H.M.; American Instrument. Co. Bull., 2330 (1968).

- (94) WASHBURN, E.W.; Phys. Rev., 17, 273 (1921).
- (95) CEBECI, O.Z.; J. Colloid and Interf. Sci, 78, 383 (1980).
- (96) SCHOLTEN; J.J., "Porous Carbon Solids" p. 225. Academic Press, Londres (1967).
- (97) MOLINA SABIO, M.; Tesina de Licenciatura. Universidad de Granada (1978).
- (98) MC ENANEY, B. y WILLIS, M.A.; "High temperature chemistry of inorganic and ceramic materials". Chem. soc. Special Publication, Londres (1977).
- (99) GREGG, S.J. y TYSON, R.F.S.; Carbon, 3, 39 (1965).
- (100) ZARIF'YANZ, Y.A.; KISELEV, V.F.; LEZHNEV, N.N. y NIKITINA, D.V.; Carbon, 5, 127 (1967).
- (101) ZWIETERING; P.; "The Structure and Properties of Porous Materials". Butterworths, Londres (1958).
- (102) BYE, G.C.; ROBINSON, .G. y SING, K.S.W.; J. Appl. Chem., 17, 138 (1967).
- (103) CHEREMISINOFF, P.N. y ELLERBUSCH; F.; "Carbon Adsorption Handbook ". Ann. Arbor Science, Michigan (1978).
- (104) DUBININ, M.M.; "Progress in Surface and membrane Sci.". Vol. 9, p. 1. Academic Press, Londres (1975).
- (105) LAMOND, T.G. y MARSH, H.; Carbon, 1, 281 (1964).

- (106) WALKER;P.L. Jr. y KINI,K.A.; Fuel, 64, 453 (1965).
- (107) MARSH,H. y WYNNE-JONES, W.K.; Carbon, 1, 269 (1964).
- (108) Datos no publicados obtenidos en el Dpto. de Química Inorgánica.
Facultad de Ciencias . Granada.
- (109) DOLLIMORE, D.; SPOONER;P. y TURNER,A.; Surface Techn., 4,121
(1976).
- (110) SING,K.S.W.; "Characterization of powder surfaces", p.1.Academic
Press, Londres (1975).
- (111) GREGG,S.J.; J. Chem. Soc. Chem. Communications, 699 (1975).
- (112) DUBININ,M.M. y ZAVERINA,E.D.; Dokl, Akad. nauk SSSR, 65,295
(1949).
- (113) ORR,C. y DALLA WALLE,T.M.; "Fine Particle Measurement".
Mc Millan, Londres (1959).
- (114) CRANSTON;R.W. e INKLEY,F.A.; "Advances in Catalysis", Vol 9,
p. 143 (19575).
- (115) BRUNAUER,S.; MIKHAIL;R.Sh. y BODOR,E.E.; J. Colloid and
Interface Sci., 24, 451 (1967).
- (116) ZOGORSKI,J.S.; FAUST;S.D. y HAAS,J.H.Jr.; J. Colloid and
Interface Sci, 55, 329 (1976).
- (117) GILES;C.H.; SMITH, D. y HUITSON,A.; J. Colloid and Interface
Sci, 47, 755 (1974).
- (118) MARSH,H. y CAMPBELL,H.G.; Carbon, 9, 489 (1971).

- (119) NANDI, S.P. y WALKER, P.L.Jr.; Fuel, 50, 345 (1971).
- (120) SING; K.S.W.; "Proceedings of the International Symposium on Surface Area Determination" p. 63. Butterworths, Londres (1970).
- (121) GONZALEZ VILCHEZ; P.; Tesina de Licenciatura. Universidad de Granada (1978).
- (122) TOMKOV, K.; SIEMIENIEWSKA, T.; BALDYGA, A.; GUERIN, H.; GRILLET, Y. y FRANÇOIS, M.; Journal de Chimie Physique, 71, 1062 (1974).
- (123) DUBININ; M.M.; J. Colloid and Interface Sci, 23, 487 (1967).
- (124) MARSH, H. y SIEMIENIEWSKA, T.; Fuel, 44, 355 (1965).
- (125) WALKER, P.L. y PATEL, R.L.; Fuel, 45, 91 (1966).
- (126) GREGG, S.J. y LANGFORD, J.F.; Trans. Faraday Soc., 65, 1934 (1969).
- (127) SPITZER, Z.; BIBA, V. y KADLEC, O.; Carbon, 14, 151 (1976).
- (128) DE BOER, J. H y CUSTERS, .F.; Z. Phys. Chem., B 25, 225(1934).
- (129) LIPPENS, B.C. y DE BOER, J.H.; J. Catalysis, 4, 319 (1965).
- (130) SING, K.S.W.; BRAMBHANI, M.R.; CUTTING, P.A. y TURK, D.H.; J. Colloid and Interf. Sci, 38, 109 (1972).
- (131) LAMOND, T.G. y PRICE, C.R.; J. Colloid and Interface Sci, 31, 104 (1969).

- (132) KADLEC, O.; VARHANIKOVA, A. y ZUKAL, A.; Carbon, 8, 321 (1970).
- (133) KASAOKA, S.; SAKATA, Y.; YAMOTO, H. y NISHIYAMA, T.; J. Chem. Soc. Japan, 858 (1980).
- (134) SHULL, C.G.; J. Am. Chem. Soc., 70, 1410 (1948).
- (135) WHEELER, A.; Adv. Catalysis, 3, 250 (1950).
- (136) SING, K.S.W.; "Surface and Colloid Science". Vol. 9, p. 231 .
John Wiley and Sons. Nueva York (1976).





Biblioteca Universitaria de Granada



01080067