

T
13
57

UNIVERSIDAD DE GRANADA

FACULTAD DE CIENCIAS

Departamento de Química Inorgánica

**Estudio de la eliminación de contaminantes orgánicos en
disolución acuosa mediante el uso de columnas de carbones
activos.**

Encarnación Utrera Hidalgo

TESIS DOCTORAL

Granada, 1990

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA	
GRANADA	
Nº Documento	619649241
Nº Copia	121193708

UNIVERSIDAD DE GRANADA
Facultad de Ciencias
Fecha 21 MAYO 1990
SALIDA NUM. 542

UNIVERSIDAD DE GRANADA
Facultad de Ciencias
Fecha 16 ABR. 1990
ENTRADA NUM. 5521

PROV. T. 6-56

**ESTUDIO DE LA ELIMINACION DE CONTAMINANTES ORGANICOS EN
DISOLUCION ACUOSA MEDIANTE EL USO DE COLUMNAS DE CARBONES
ACTIVOS.**

por

ENCARNACION UTRERA HIDALGO

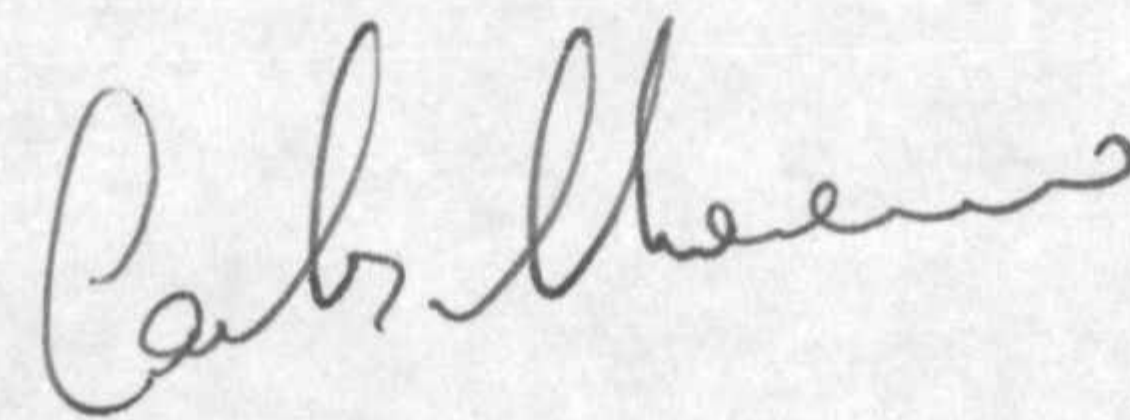
Memoria presentada para aspirar al Grado de
Doctor en Ciencias, Sección de Químicas

Fdo.: Encarnación Utrera Hidalgo
Lda. en Ciencias, Sección Químicas

LOS DIRECTORES DE LA TESIS



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



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

A mis padres
A mi hermana
A Indalecio

Deseo expresar mi agradecimiento:

Al Prof. Dr. D. José Rivera Utrilla y al Prof. Dr. D. Carlos Moreno Castilla por su acertada dirección y continuos consejos durante la realización de este trabajo.

A todos mis compañeros del Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada, y en especial a la Dra. M. Angeles Ferro García por su inestimable ayuda.

Al Prof. Dr. D. José Suarez-Varela Guerra, por su desinteresada colaboración en algunas mediciones espectrofotométricas.

Al Prof. Dr. D. José Daniel Martín Ramos, de la Universidad de Granada, por su también desinteresada colaboración en la realización de los diagramas de difracción de rayos-X.

Al Ministerio de Educación y Ciencia por la concesión de una Beca del Plan de Formación del Personal Investigador, sin la cual no hubiera sido posible la realización de este trabajo.

Por último, deseo hacer constar que este trabajo forma parte de un Proyecto de Investigación subvencionado por la CAYCIT con el nº 1235-84.

I N D I C E

INDICE

1. INTRODUCCION.

1.1.- Carbones activos.....	1
1.2.- Activación de los materiales de partida...	3
1.3.- Aplicaciones de los carbones activos.....	7
1.4.- Purificación de efluentes industriales con carbon activo granular.....	15
1.4.1. Interpretación de los datos experi- mentales.....	18
1.4.2. Concepto de zona de transferencia de masas.....	20
1.4.3. Expresión de los resultados experi- mentales.....	23
1.5.- Comportamiento electroforético de las par- tículas de carbón activo.....	25
1.6.- Objetivos del presente trabajo.....	29
BIBLIOGRAFIA.....	32

2. ADSORCION DE ORTO Y META CLOROFENOL POR CARBONES ACTIVOS.

2.1.- Introducción.....	44
2.2.- Experimental.....	45

2.3.- Resultados y discusión.

2.3.1. Caracterización de los carbones activos.....	49
--	----

2.3.2. Adsorción de orto y meta clorofenol en condiciones estáticas.....	50
---	----

2.3.3. Adsorción de orto y meta clorofenol en condiciones dinámicas.....	53
---	----

BIBLIOGRAFIA.....	71
-------------------	----

3. ADSORCION DE ACIDOS GALICO Y TANICO POR CARBONES
ACTIVOS.

3.1.- Introduucción.....	74
--------------------------	----

3.2.- Experimental.....	75
-------------------------	----

3.3.- Resultados y discusión.....	77
-----------------------------------	----

BIBLIOGRAFIA.....	97
-------------------	----

4. CONCLUSIONES.....	99
----------------------	----

INTRODUCCION

Capítulo Primero

1. INTRODUCCION.

1.1.- Carbones Activos

El término carbón activo, en su más amplio sentido, se refiere a cualquier forma amorfa del carbón que ha sido tratada convenientemente para dar lugar a una sustancia con gran superficie específica y porosidad, propiedades que dan como resultado altas capacidades de adsorción. Los materiales de partida utilizados con esta finalidad son muy diversos, siendo los más importantes: subproductos agrícolas, residuos del petróleo, polímeros orgánicos y carbones minerales. En general, se trata de productos baratos con altos contenidos en carbón y bajos en sales inorgánicas (1-5,7).

El carbón activo se puede obtener bien por activación directa, es decir sometiendo el material de partida a elevadas temperaturas en una atmósfera oxidante, sin más preparación que un lavado previo (4-9), o bien por carbonización seguida de activación (10-12). En este caso hay ocasiones en que previo a la carbonización es conveniente tratar el material de partida con sales deshidratantes, tales como cloruros de calcio, de magnesio o de zinc, que actuarán como catalizadores del proceso de carbonización (9,10). Esta se lleva a cabo por calentamiento del material precursor en atmósfera inerte, generalmente nitrógeno, a temperaturas lo suficientemente altas como para secar y eliminar las sustancias volátiles del carbón. Las características del carbonizado dependen, fundamentalmente, de la velocidad de calentamiento, temperatura final, tiempo que se mantiene a esta temperatura y material de partida. El producto de

carbonización suele presentar poca superficie interna y bajas propiedades de adsorción (13).

La gran superficie específica del carbón activo es el resultado de los procesos de activación a que se somete el carbonizado, que tienen como objetivo desarrollar la porosidad que ya fué abierta durante la carbonización e incluso crear nueva porosidad.

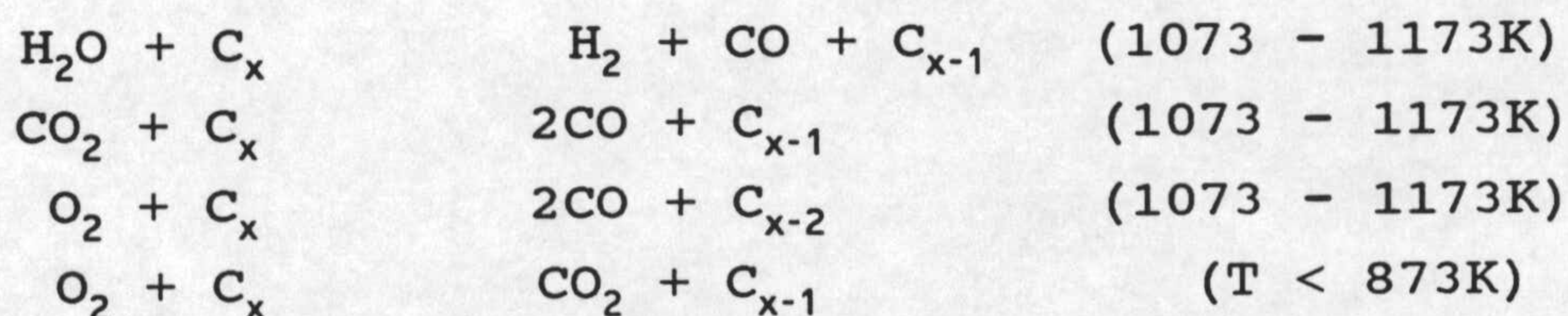
La activación puede llevarse a cabo por medios puramente físicos o bién con ayuda, además, de agentes químicos. El procedimiento más usado con los materiales carbonizados es la activación física. Suele llevarse a cabo a altas temperaturas (1073 - 1373K) en atmósfera oxidante de vapor de agua, aire, CO₂ o una mezcla de estos gases. En estas condiciones se produce la oxidación y combustión preferente de algunas regiones del interior del carbonizado, obteniendose un sólido con una gran superficie. La activación mediante CO₂ o vapor de agua en el rango de los 1073 - 1173K reduce el número de las capas aromáticas originales del carbón dejando, en general, capas no planares (14).

La técnica de resonancia de spín electrónico ha mostrado que la estructura del carbón activo puede ser visualizada como bloques de láminas aromáticas unidas al azar, que contienen estructuras con radicales libres, atrapados durante los procesos de carbonización como resultado de la ruptura de enlaces en los bordes de las láminas aromáticas, y con átomos de carbono en dichos bordes con valencias libres que pueden interaccionar con heteroátomos tales como oxígeno, hidrógeno, nitrógeno y azufre, dando lugar a diferentes tipos de grupos funcionales (13,14).

La activación química consiste en la impregnación del material de partida con disoluciones concentradas del agente activante (ácido fosfórico, ácido sulfúrico, cloruro de zinc, hidróxidos, carbonatos de metales alcalinos, etc) y su pirólisis en atmósfera inerte. La misión de las citadas sustancias químicas es actuar como agentes deshidratantes que favorezcan la descomposición pirolítica e inhiban la formación de alquitranes. Este tratamiento se emplea menos que el anterior y suele utilizarse con materias primas tales como maderas (13-15).

1.2.- Activación de los materiales de partida.

Para obtener un carbón activo con alta capacidad de adsorción es necesario disponer las condiciones adecuadas para que el agente oxidante reaccione con el material carbonizado que se desea activar. Los agentes oxidantes empleados normalmente son agua, aire o CO₂ a elevadas temperaturas. Estos gases oxidantes atacan las porciones más oxidables del material, carbonizado o no, dando como resultado una estructura porosa muy desarrollada y gran superficie interna. De forma simplificada, las reacciones que tienen lugar en este proceso pueden representarse por:



La reacción de activación se desarrolla en dos etapas. En la primera, se quema preferencialmente el

carbón más heterogéneo que forma parte de la estructura. Esto ocurre hasta, aproximadamente, un 10% de quemado, con el resultado de una apertura de los poros bloqueados. En la segunda etapa, el carbón menos reactivo que forme parte de los anillos aromáticos empieza a quemarse, produciendo sitios activos y amplios poros.

La activación con dióxido de carbono promueve la oxidación externa y el desarrollo de poros más amplios que la activación con vapor de agua. La cantidad relativa de oxidación interna y externa depende de como estén desarrollados los poros en el material carbonizado. Si este no presenta estructura porosa, su activación conduce a una disminución en el tamaño de grano del carbón (15-17).

Kalback y colaboradores (16) hicieron reaccionar cilindros de carbón poroso grafitizado con CO_2 a 1303K en el rango del 10-30% B.O. y midieron la distribución del tamaño de poros en función del porcentaje de quemado. Observaron que la mayor parte de la porosidad que se desarrolla primero se produce por el quemado preferencial de las láminas aromáticas simples, dando lugar a poros de aproximadamente el mismo tamaño que las láminas que se han quemado. Este proceso cesa cuando se acaban todas las láminas orientadas apropiadamente; y es seguido por el quemado de las paredes de los poros formados, produciéndose la formación de poros más amplios a costa de los ya existentes lo que, además, hace accesible la porosidad más cerrada.

Cuando la activación se lleva a cabo por oxidación del material de partida (13), las propiedades adsorptivas del producto final dependen principalmente de:

1. El gas oxidante y su concentración.

2. La temperatura durante la oxidación.
3. La extensión a la que se lleva la activación.
4. La cantidad y clase de ingredientes minerales en el carbonizado.
5. La cantidad y naturaleza de los aditivos inorgánicos durante la oxidación.

En cuanto al agente activante, la activación con CO_2 desarrolla principalmente la microporosidad en todo el rango de quemado. La activación con oxígeno favorece, a bajos niveles de quemado, el desarrollo de gran microporosidad (mayor incluso que el CO_2 al mismo nivel de quemado). El vapor de agua desarrolla una microporosidad a bajos niveles de quemado que luego decrece a favor de un desarrollo de la macroporosidad (14).

Por otra parte, la temperatura de activación influye en el tipo de porosidad producida; así, parece que la activación a bajas temperaturas favorece el desarrollo de la meso y macroporosidad pero si la temperatura es muy alta (1500 - 1700K) la porosidad abierta vuelve a cerrarse.

La temperatura de activación también tiene gran influencia en la naturaleza del carbón activo. Así, los preparados a bajas temperaturas (473 - 673K) presentan complejos superficiales de oxígeno menos estables y fácilmente eliminables como CO_2 mediante tratamiento a vacío o en atmósfera de N_2 . Estos grupos son ácidos (grupos fenólicos, carboxílicos, lactónicos, peróxidos cíclicos y carboxilicos) y de carácter hidrofílico, asumen carga negativa cuando se encuentran en medio acuoso y muestran un potencial zeta negativo. Estos

carbones, capaces de "adsorber" primariamente el ion hidróxido y, en general bases, serían los carbones L de la clasificación de Steenberg (18).

El carbón activo preparado a altas temperaturas (mayores de 1073K) desarrolla óxidos básicos (estructuras cromeno, pirolénicas); son hidrofóbicos y capaces de adsorber ácidos. Asumen carga positiva en medio acuoso, y presentan un potencial zeta positivo. Son los carbones H de la clasificación de Steenberg. La oxidación por oxidantes químicos o por envejecimiento en la atmósfera puede convertir un carbón H en uno L.

Los estudios realizados acerca de la distribución de grupos funcionales de tipo L y H, han demostrado que los primeros presentan significativamente más grupos funcionales carboxílicos que los segundos, mientras que la cantidad de sus grupos fenólicos es menor (13,20). Por otra parte, se han estudiado recientemente los óxidos superficiales de carbones de tipo H, por espectrofotometría de transmisión directa IR (DTIR), encontrándose con que los principales óxidos superficiales son lactonas, quinonas, fenoles y carboxilatos. También demostraron que mediante neutralización con bases, el entramado lactónico cambia a estructura de carboxilato (19).

La información sobre la acidez superficial es importante para el mecanismo de la reacción de adsorción entre adsorbatos iónicos y el carbón activo. En la bibliografía (13,14,17,20-22) se pueden encontrar métodos para el conocimiento, no sólo de la naturaleza química de la superficie del carbón activo sino también de la fuerza y capacidad global de los grupos funcionales.

1.3.- Aplicaciones de los carbones activos.

Los carbones activos resultan ser adsorbentes versátiles, y muy utilizados actualmente, debido a su superficie, estructura microporosa, efecto de adsorción universal y alta capacidad de adsorción (4, 23-25). La superficie está contenida, fundamentalmente, en los microporos, que pueden llegar a tener diámetros efectivos menores de 2 nm. Una partícula de carbón activo está compuesta de una compleja red de poros clasificados como microporos (diámetro < 2 nm.), mesoporos (diámetro comprendido entre 2 y 50 nm) y macroporos (diámetro > 50 nm) (IUPAC, 1972). Los macroporos no contribuyen mucho al total de la superficie, pero actúan de conductores que permiten el acceso del adsorbato al interior de los meso y microporos, es decir, permiten el acceso a la superficie interna, que es donde tiene lugar la mayor parte de los procesos de adsorción. La distribución de tamaño de poros para un determinado carbón depende del tipo de material de partida y del método seguido para su preparación (13,14).

Los carbones activos han sido muy usados para purificar, decolorar, desodorizar, dechlorar y dexintoxicar aguas potables, así como, en la purificación de gases procedentes de industrias químicas (26-28). Son cada vez más usados en hidrometalurgia para la recuperación de oro y plata y otras sustancias inorgánicas, y en el tratamiento de aguas tanto industriales como de uso doméstico; y en medicina para ciertas enfermedades producidas por bacterias. Por tanto, los carbones activos son de interés en muchos sectores de la economía y se utilizan en industrias tan diversas como

la del sector alimenticio, farmacéutico, químico, del petróleo, minería, nuclear, del automóvil, etc (26-32).

Algunas de estas aplicaciones son muy exigentes con respecto a la superficie química y características superficiales de los adsorbentes carbonosos, ya que son estos los factores fundamentales de los que depende el proceso de adsorción (33,34). En el pasado, se desarrollaron muchas aplicaciones del carbón activo teniendo en cuenta, más que el grado del carbón, su precio. Actualmente, sin embargo, la tendencia es a utilizar toda la capacidad del carbón, lo que hace que resulte fundamental su calidad, reproducibilidad, capacidad de adsorción y reactividad superficial.

Hasta hace pocos años, se consideraba que la investigación de la estructura fina de la superficie del carbón era necesaria solo en algunos campos de las investigaciones tecnológicas y en la manufactura del carbón. Hoy se concede gran importancia a la caracterización química de la superficie del carbón y a su estructura porosa, con respecto a la composición química de la superficie, distribución de poros, y superficie específica puesto que son necesarios para interpretar los datos cuantitativos de los procesos que ocurren en la superficie del carbón, tales como reacciones superficiales, adsorción, desgasificación y tratamientos superficiales. Por esto, son muchos los grupos de investigación que vienen trabajando en este campo con objeto, no sólo de realizar la caracterización rutinaria del carbón, sino de mejorar las técnicas de caracterización física y química de la superficie del carbón (21,35-43).

También es necesario tener un conocimiento más preciso de la química de la superficie del carbón para el propio desarrollo y mejora del carbón activo para aplicaciones específicas. Para mejorar el carbón, en los casos en los que parece haberse conseguido un máximo de superficie, es necesario modificar su estructura porosa y propiedades químicas, por diferentes tratamientos superficiales, para producir carbones activos con porosidad adecuada para hacer frente a los nuevos problemas y recientes desarrollos en el área de tratamientos de aguas residuales y contaminadas, donde se usan grandes cantidades de carbón activo (33,34).

Cabe destacar que la adsorción sobre carbón activo es un proceso importante para la eliminación de materia orgánica del agua (25,26,44-50). En el tratamiento de aguas contaminadas por este tipo de sustancias, el carbón contribuye a mejorar la calidad del efluente final descargado al medio ambiente. El uso de lechos de carbón activo granular puede ser una alternativa viable debido a las propiedades de recuperación y regeneración del carbón en forma granular (51,52).

Puesto que el presente trabajo trata de profundizar en el proceso de extracción de contaminantes orgánicos, presentes en disolución acuosa, mediante carbones activos, a continuación se pasa a desarrollar algunos aspectos de este proceso que resumen los conocimientos actuales sobre este tema, y ponen de manifiesto la gran utilidad que presenta el carbón activo en la descontaminación de aguas residuales (50,53,54).

Antes de considerar la adsorción de compuestos orgánicos disueltos en agua por los carbones activos, es necesario tener en cuenta la composición iónica del agua

y la influencia de los electrolitos. La adsorción de electrolitos por carbones activos está ampliamente influenciada por la cantidad y naturaleza de grupos funcionales presentes. Muchos investigadores han correlacionado la adsorción en disolución de ácidos y bases fuertes con la temperatura de activación del carbón. Así, un carbón activado a altas temperaturas y expuesto posteriormente al aire a temperatura ambiente tiene gran capacidad para adsorber ácido clorídrico. El tratamiento con oxígeno a 673K incrementa la adsorción de bases y decrece la de ácidos. Puri y colaboradores (13), también investigaron la capacidad de adsorción en función de la temperatura de activación. Esta capacidad, para la adsorción de ácidos, disminuye según aumenta la temperatura, y presenta un mínimo a 673K incrementando a medida que la temperatura de adsorción se aproxima a 1073K, donde aparece un máximo. De acuerdo con estos resultados parece lógico atribuir la adsorción de bases a los óxidos superficiales ácidos.

Estos investigadores (55,56), encontraron que la capacidad de adsorción de un carbón activo tratado con oxígeno (o con ácido nítrico) es debida, casi totalmente, al oxígeno quimisorbido que por desgasificación a altas temperaturas se descompone para dar CO_2 . Ellos encontraron que la adsorción de ácidos puede discurrir por dos mecanismos según la concentración de la disolución. Así, cuando la disolución es diluida (<0.01 N), el ácido se adsorbe químicamente sobre los óxidos básicos de la superficie del carbón mientras que a altas concentraciones lo que se produce es una adsorción química. Por otra parte, las investigaciones de Snoeyink y Weber (57) les llevaron a postular que el protón se adsorbe primero sobre la superficie y que, posteriormente, se produce la adsorción del anión en la

doble capa. Esta explicación fué refutada por Mattson y Mark (15). Estudios electroquímicos mostraron que los aniones tienen mucha más tendencia hacia la adsorción específica que los cationes, y que la adsorción específica de un ion requiere que un ion positivo esté no específicamente adsorbido en la doble capa difusa. Basándose en estos estudios, Mattson y Mark explicaron los resultados de Snoeyink y Weber de la siguiente forma: los aniones de los electrolitos (ClO_4^- , NO_3^- , $\text{SO}_4^{=}$, Cl^- , etc.) se adsorben específicamente sobre la superficie, y el protón está no-específicamente adsorbido en la doble capa difusa. Esto explica cualitativamente las diferencias en las capacidades de adsorción para disoluciones concentradas de ácidos fuertes y los incrementos observados en las capacidades de adsorción de ácidos en función de la fuerza iónica.

En este sentido, uno de los parámetros que determinan la capacidad de adsorción de un determinado carbón para los compuestos orgánicos es el pH de la disolución acuosa. Así lo ponen de manifiesto los estudios de varios investigadores como Ishizaki y colaboradores (58), y Pan (59), los cuales estudiaron la neutralización y cambio superficial de unos carbones activos comerciales. Uno de ellos fue un carbón activo granular producido a alta temperatura en atmósfera de vapor de agua, cuyas medidas de movilidad electroforética indicaron que presentaba potencial de carga negativo. También usaron un carbón tratado con oxígeno a temperaturas de 763-813K. Para este carbón, el efecto del pH sobre la movilidad de las partículas de carbón es mayor para valores de pH menores de 5 y mayores de 8. La movilidad negativa del carbón incrementa con el pH, indicando un incremento neto en la carga negativa. Este cambio podría ser el resultado de la ionización de los

grupos funcionales ácidos, carboxílicos y fenólicos, de la superficie del carbón o bien, de la adsorción específica de los iones OH^- y H^+ .

Del estudio del efecto del pH sobre la movilidad de un carbón tratado a alta temperatura y oxidado posteriormente, resultó que las partículas de carbón presentaron movilidad cero (potencial de carga cero) a pH próximo a 2. En general, los valores de movilidad de las partículas se hacen más negativos cuando el pH incrementa hasta 5. En el rango de pH de 5 - 7, los valores no parecen sufrir apenas variaciones, y a $\text{pH} > 7$ la movilidad negativa incrementa de nuevo. Esta misma respuesta se encontró para un carbón activado a temperaturas entre 763 - 813K (13). Otros valores de pH correspondientes al punto cero de carga de diversos carbones activos oscilan entre 4.5 y 7.5 (60).

Se denominan impurezas químicas orgánicas aquellas sustancias que llegan al agua sin la intervención humana, y cuyo contenido varía según el momento y el lugar. En primavera, las aguas de deshielo arrastran restos del suelo como impureza, en verano el polen de las plantas se vierte sobre muchos lagos de la montaña y en otoño llegan al agua grandes cantidades de materias orgánicas por la caída de la hoja. El agua de las zonas pantanosas adquiere grandes cantidades de productos de descomposición de las plantas. Estos residuos naturales sufren los más diversos procesos químicos y biológicos, disolviéndose y formando coloides en el agua. Algunos de estos productos de descomposición y transformación de la celulosa, las ligninas, las peptinas y las albúminas se agrupan bajo el término de mantillo o humus, cuyos componentes ácidos se denominan ácidos húmicos (61).

Las impurezas naturales orgánicas son en general de una importancia secundaria para la calidad del agua, puesto que se eliminan en gran medida a causa de la actuación autolimpiadora de las aguas. Sin embargo, la adición no controlada de aguas residuales domésticas e industriales puede interferir esta actuación autolimpiadora y llevar a las aguas a un estado que no sólo afecte a su viabilidad natural sino que ponga en peligro su aprovechamiento para usos industriales y domésticos.

Los contaminantes orgánicos de interés en el agua, se pueden dividir en dos clases: 1) compuestos orgánicos que se hallan en el agua de forma natural, que pueden dar color, sabor y olor al agua, y que pueden también ser transformados en compuestos halogenados en el curso del tratamiento de cloración de las aguas; y 2) compuestos orgánicos potencialmente tóxicos y/o cancerígenos, procedentes de usos agrícolas o industriales (62,63). Como ejemplo típico de este segundo grupo se encuentra el fenol. Basta una cantidad mínima de fenol para destruir la pesca de los ríos donde vayan a verter tales aguas. Todavía es más perjudicial su presencia cuando aguas abajo del punto de vertido existen captaciones para aguas potables, aunque no se trate de tomas directas, pues al efectuar la depuración usual con cloro se produce un sabor desagradable en el agua debido a la presencia de clorofenoles. Debido a la gran toxicidad de los fenoles, la legislación vigente estima que el límite máximo permitido en aguas potables es de $1 \mu\text{g.l}^{-1}$.

Otros contaminantes orgánicos de interés, tanto por la frecuencia con la que se encuentran en las aguas como por la toxicidad de los mismos son: anilinas,

fenilendiaminas, nitrobenzeno, benzaldehidos, ácido benzoico, aminofenoles, ácido aminobenzoico, etc.

En la actualidad, existen varios grupos de investigación que están estudiando la efectividad de diferentes carbones activos en el proceso de extracción de alguno de estos contaminantes de las aguas. Merecen una especial mención las publicaciones de J. Zawadzki (64), V.A. Kompanets (65), T. Seiki (66); las cuales estudian la influencia de los diferentes grupos superficiales del carbón en diversos procesos de adsorción de dichos contaminantes.

La primera (64), hace un estudio espectroscópico de IR de las interacciones entre compuestos aromáticos (benceno, fenol y p-nitrofenol) y los grupos funcionales de la superficie del carbón. La importancia de este trabajo se basa en que se puede conocer la efectividad de determinados grupos funcionales frente a la adsorción de diferentes contaminantes orgánicos, de tipo aromático, del agua y, por tanto, tratar las aguas con carbones preparados con este tipo de grupos favorables a la adsorción.

En relación con los grupos de la superficie del carbón que contienen oxígeno, V.A. Kompanets ha encontrado que la capacidad de adsorción del carbón frente al fenol y anilina, en disolución acuosa, se hace menor al disminuir el contenido en dichos grupos. Este hecho sugiere que los carbones oxidados pueden ser más apropiados para el tratamiento de aguas contaminadas que los no oxidados. Por otra parte, también se ha encontrado una cierta relación entre el contenido en nitrógeno de los carbones activos y la adsorción de fenol en fase líquida (66).

A continuación se pasa a describir brevemente los métodos experimentales que se suelen usar para abordar el estudio de la eliminación de los diferentes contaminantes de las aguas con carbón activo.

1.4.- Purificación de efluentes industriales con carbón activo granular.

Desde hace muchos años el carbón activo se viene usando para purificar los líquidos efluentes de la industria química. El carbón se puede situar en cualquier posición de la planta de purificación, a veces se sitúa al comienzo del proceso para extraer grandes cantidades de contaminantes, o en las etapas finales para extraerlos cuando estos se encuentran en cantidades de trazas (67).

Con la tecnología actual no es posible predecir, sobre bases teóricas, la efectividad de un determinado carbón activo para tratar un líquido efluente dado, o las condiciones en las cuales el carbón presentara la máxima eficiencia. Por tanto, es necesario llevar a cabo determinadas experiencias enfocadas, fundamentalmente, a determinar:

1. La extensión del proceso de extracción.
2. Dosis de carbón necesaria para purificar una determinada cantidad de líquido.
3. Cantidad de carbón necesaria en los lechos para extraer eficientemente los contaminantes presentes.
4. Efecto de la velocidad del flujo del líquido a través de la columna, y tiempo de contacto superficial líquido - carbón, durante el proceso.

5. Efecto de la temperatura y del pH en la capacidad de adsorción.

Una investigación completa de laboratorio, que aborde todos estos aspectos, debe de constar de dos partes. Primera, un estudio preliminar del proceso en régimen estático, para determinar las isotermas de adsorción y conocer la extensión del proceso de adsorción; y segunda, experiencias de columnas a nivel de laboratorio, orientadas a la obtención de los datos necesarios para el diseño de la correspondiente planta a escala industrial.

A continuación se pasa a describir brevemente los aspectos fundamentales de cada una de estas partes. El estudio de las isotermas de adsorción es un método relativamente simple para determinar la utilidad de un determinado carbón granular en un proceso particular. Las isotermas de adsorción de un proceso en fase líquida muestran la distribución del adsorbato entre la fase adsorbida y la fase líquida en el equilibrio. Son muchos los trabajos que se han llevado a cabo en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Granada en relación con el estudio de procesos de adsorción en disolución en régimen estático (4,5,7-9,33,34). La mayor parte de estos estudios van enfocados a conocer la capacidad de adsorción del adsorbente, generalmente carbón, y la influencia de las diferentes condiciones experimentales (tamaño de partícula, temperatura, pH, tiempo de contacto, etc) en el proceso de adsorción. Los detalles experimentales, así como el aspecto teórico y el tratamiento de los datos experimentales están recogidos en dichas publicaciones.

Como se comentó anteriormente, si los estudios de isotermas indican que el líquido puede ser tratado hasta

el nivel de pureza deseado con una dosis razonable de carbón, entonces, el siguiente paso es evaluar el proceso de adsorción en condiciones dinámicas.

La adsorción, en régimen dinámico, sobre carbón activo granular es un proceso de difusión que consta de las siguientes etapas: 1) difusión del adsorbato desde el líquido a la película situada alrededor de la partícula de carbón. 2) difusión a través de la película y 3) difusión en el interior de los poros hasta los centros de adsorción. En los sistemas de multicomponentes existe una etapa adicional como consecuencia de la competición de estos componentes por dichos centros. Existe muchos modelos matemáticos para predecir el comportamiento del carbón a partir de los datos de equilibrio (68-75), sin embargo, todos ellos tienen ciertas limitaciones ya que en su desarrollo una o varias de las siguientes suposiciones han tenido que ser asumidas:

1. Tamaño de partícula uniforme.
2. Isoterma ideal.
3. Disoluciones diluidas.
4. Disoluciones con un solo componente.
5. La molécula de adsorbato es demasiado grande para entrar en el interior de cualquier poro, por tanto no existe difusión en los poros, de modo que la difusión en la película es la etapa determinante.
6. La velocidad de flujo es alta, con lo que la difusión es la etapa que controla el proceso.

En la mayoría de las aplicaciones químicas, las tres consideraciones primeras no son representativas del sistema, por tanto, en la actualidad no existe un modelo adecuado que pueda ser usado universalmente. Por ello, es

necesario estudiar cada disolución en un sistema dinámico y posteriormente usar métodos empíricos para diseñar las unidades de una determinada planta.

Antes de llevar a cabo las experiencias definitivas de columna, se deben de considerar algunos aspectos como son: a) tamaño de la columna, con el fin de usar un diámetro de columna y una cantidad de carbón adecuados; b) tipo de carbón y tamaño de partícula; c) velocidad lineal del líquido en el lecho de carbón; d) temperatura y e) pH de la disolución. A partir de las experiencias en régimen estático se obtiene cierta información de algunos de estos aspectos.

1.4.1. Interpretación de los datos experimentales.

En las últimas décadas se han publicado un gran número de artículos relacionados con el diseño y comportamiento de los lechos de carbón activo (32,50,68,69,73,76-78). De la lectura de estas publicaciones se observa que la metodología para abordar el estudio del diseño de las columnas a nivel industrial se puede agrupar en tres apartados dependiendo del enfoque que se le de al sistema: 1) macroaproximación, 2) microaproximación y 3) método de la experiencia. Este último apartado es el que describe mejor la técnica que actualmente se sigue para el diseño de lechos de carbón para tratar aguas de desecho doméstico. En este método se conjuga la experiencia en el comportamiento de una determinada columna con los criterios que se han seguido para su diseño. Estos resultados se toman como base para

el diseño de futuras unidades. En este método no se consideran específicamente los procesos físicos y químicos que tienen lugar en los lechos de adsorción.

El método de la microaproximación se basa en el desarrollo de una ecuación matemática que describa la distribución espacial y temporal del adsorbato en el lecho o unidad de adsorción. Esta ecuación debe incluir todos los coeficientes de transferencia de masa correspondientes a las diferentes etapas que tienen lugar en el proceso de adsorción global, a saber: a) difusión externa, b) difusión a través de la película, c) difusión interna, d) transporte del adsorbato de un centro de adsorción a otro próximo de la superficie del adsorbente, e) adsorción en la superficie del carbón. Este método presenta varias ventajas como son: 1. profundiza en el mecanismo a través del cual tiene lugar la adsorción, y 2. una vez que se desarrolla y programa convenientemente dicha relación matemática, se puede predecir la influencia de varias condiciones experimentales en el comportamiento de la columna. Por el contrario, la gran dificultad que presenta este método es el definir adecuadamente la etapa determinante en el proceso de extracción, siendo este el mayor obstáculo para el uso del mismo.

El tercer método general para el diseño de lechos de carbón es el de la macroaproximación. Ya que ha sido el que se ha seguido en el estudio de columnas llevado a cabo en el presente trabajo, se expondrá con mayor detalle que los anteriores. Esta técnica de diseño se basa en el concepto de zona de transferencia de masa (MTZ), descrito, originalmente por Michaels (79) para columnas de resina de cambio iónico y, posteriormente por Weber (80) y Lukchis (81) para lechos de carbón activo. En contraste con el método de la microaproximación, sólo

se considera la resistencia global al proceso de adsorción. La resistencia global a la adsorción de un sistema de flujo continuo viene indicada via su frente de transferencia de masa, el cual se caracteriza frecuentemente a partir de las curvas de rotura.

1.4.2. Concepto de zona de transferencia de masas.

Los principios básicos de este concepto aparecen en la Figura 1.1. La parte superior representa una columna de adsorbente que trata agua contaminada con una velocidad de flujo Q . La concentración a la entrada y a la salida de la columna se designan como C_i y C_o , respectivamente. Las demás representaciones pretenden dar idea de las las variaciones que van experimentando, con el tiempo, el carbón activo y el efluente. Inicialmente, el adsorbente está muy activado y la cantidad de soluto adsorbido por unidad de peso de adsorbente, X , aún es pequeña (Figura 1.1a). En un tiempo posterior, t' , el adsorbato cargado muestra una curva similar a la presentada en la Figura 1.1b, donde se observan tres zonas diferentes dentro del lecho de adsorbente: 1) La zona de equilibrio, en la que el adsorbente ya está saturado y se encuentra en equilibrio con la concentración influente de agua contaminada. En esta zona se encuentra la máxima cantidad de adsorbato adsorbido. 2) La zona de transferencia de masas, es aquella zona en la cual el adsorbato es eliminado de la disolución y se adsorbe en la superficie del adsorbente. La cantidad adsorbida a lo largo de esta zona varía desde un máximo en la zona próxima a la de equilibrio a un mínimo en el otro extremo. 3) La porción de lecho que aún no ha sido utilizada para la adsorción, que es la más próxima a la de salida del efluente, y en la que la

concentración de sustancias procedentes de las aguas residuales es muy baja, prácticamente la misma que en el momento de comenzar la experiencia.

Cuando el flujo es continuo, la zona de transferencia de masas se mueve hacia abajo a través del lecho del adsorbente. Si las características fisicoquímicas de los procesos se mantienen constantes durante todo el tiempo que dura el proceso, la zona de transferencia de masas se desplaza con velocidad constante. Esta zona es característica del sistema, por tanto no varía su longitud mientras quede adsorbente libre de contaminante; sin embargo, según avanza la adsorción va aumentando la primera zona anteriormente descrita y disminuyendo la tercera hasta desaparecer en el momento en que la zona de transferencia de masas se coloque en el borde inferior de la columna; entonces aparecerá la primera fracción de adsorbato en el efluente y, por tanto, se habrá producido la rotura de la columna (Figura 1.1c). La zona de transferencia de masas continúa moviéndose hacia abajo y, ahora sí, disminuyendo en longitud hasta que su borde que conecta con la zona de equilibrio rebasa la parte inferior de la columna; en este momento el adsorbente está totalmente saturado y se encuentra en equilibrio con la disolución, Figura 1.1f. Si se sigue todo el proceso midiendo la concentración de las especies estudiadas y dibujando en un gráfico los resultados obtenidos en función del tiempo, definiremos las curvas de rotura, que nos pueden ser útiles para el diseño de sistemas descontaminantes constituidos por columnas de carbón activo.

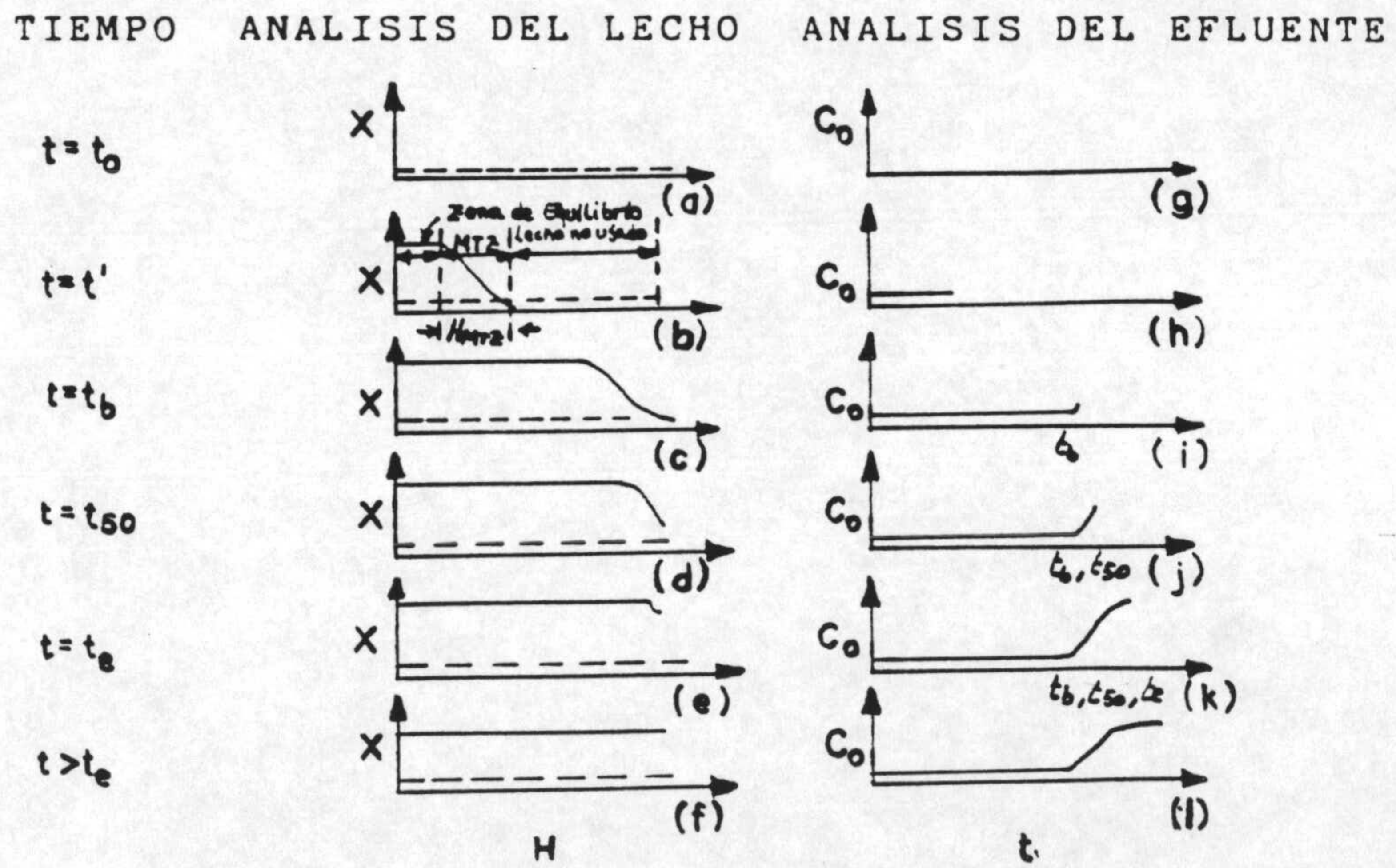
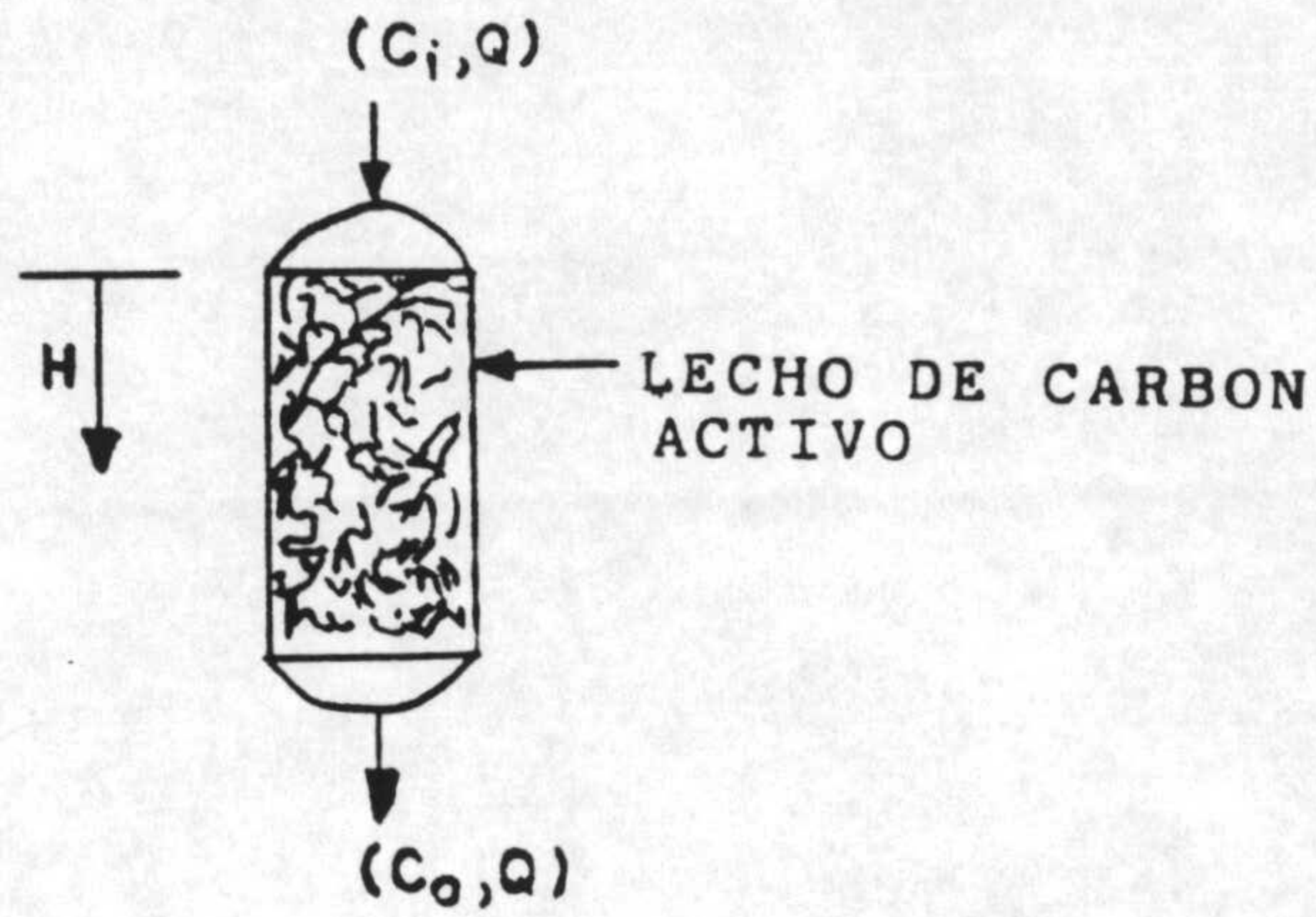


Figura 1.1. Representación del concepto de zona de transferencia de masas.

1.4.3. Expresión de los resultados experimentales.

De las curvas de rotura, se obtienen varias características que se utilizan para explicar los factores fisicoquímicos que influyen en el proceso de adsorción. Estas características son:

a) Volumen de efluente tratado al punto de rotura, que nos viene dado directamente de las curvas de rotura.

b) Cantidad de soluto adsorbida en este momento, determinada por integración de dichas curvas; y cantidad retenida a otros valores de rotura.

c) Capacidad fraccional, ϕ , definida como la cantidad de soluto adsorbido por el carbón activo en la zona de transferencia de masas en relación con la capacidad del adsorbente en esta zona. Es una medida de la eficiencia del carbón localizado en la zona de transferencia de masas; cuanto mayor es ésta, mayor es el valor de ϕ (más próximo a la unidad) y más pronunciada es la pendiente de la curva de rotura. Los valores de ϕ están comprendidos entre cero y uno, y se obtienen de la Ecuación [1.1]

$$\phi = \frac{\int_{V_{0,02}}^{V_{0,90}} (C_i - C) dV}{(V_{0,90} - V_{0,02}) C_i} \quad [1.1]$$

donde $V_{0,90}$ y $V_{0,02}$ son los volúmenes de disolución de adsorbato tratado hasta 0,90 y 0,02 de la curva de rotura, respectivamente, siendo C_i concentración de entrada y C concentración del efluente a cualquier tiempo.

En general, las curvas de rotura que presentan pendientes muy pronunciadas suelen tener valores de ϕ altos (próximos a la unidad), mientras que aquellas curvas con pendientes suaves se caracterizan por valores de ϕ pequeños (más cerca de cero).

d) Altura de la zona de transferencia de masas, H_{MTZ} , es una medida de la velocidad de eliminación del adsorbato por el adsorbente. Cuanto mayor es esta velocidad, menor es H_{MTZ} , por tanto, en nuestras experiencias, siempre pretenderemos trabajar en aquellas condiciones experimentales que favorecen que las alturas sean lo más pequeñas posible. Este parámetro es independiente de la altura del lecho de carbón y las variaciones que, en general, presenta con el tamaño del mismo dentro de un rango determinado, así como con la concentración inicial de adsorbato son pequeñas, si bien tiende a resultar menor para disoluciones más diluídas y tamaños de grano más pequeños. Sin embargo, el carbón necesario para llevar a cabo este tipo de estudio en columna debe ser granular y de un tamaño lo suficientemente grande para no producir mucha pérdida de carga en la columna, pero lo bastante pequeño para permitir una buena compactación de la misma y evitar la formación de canales por los que la disolución pueda circular y salir de la columna sin entrar en contacto con el adsorbente. Por lo que se refiere a la velocidad de flujo volumétrico con que la disolución es enviada a la columna, es conveniente seleccionarla de modo que la experiencia no se alargue innecesariamente, pero teniendo en cuenta que a velocidades mayores corresponden mayores alturas de la zona de transferencia de masas.

La Ecuación [1.2] da el valor numérico de la zona de transferencia de masas:

$$H_{MTZ} = h \left(\frac{V_{.90} - V_{.02}}{V_{.02} + (V_{.90} - V_{.02}) \phi} \right) \quad [1.2]$$

e) Velocidad de movimiento de la zona de transferencia de masas. Indica la velocidad a la que se saturará el adsorbente. Se ve afectada por los mismos factores que H_{MTZ} y sigue una evolución paralela. Este parámetro se determina a partir de la ecuación [1.3].

$$R_{MTZ} = \frac{H_{MTZ} Q}{V_{.60} - V_{.02}} \quad [1.3]$$

siendo Q el flujo volumétrico de la disolución de adsorbato.

f) Tiempo que tarda en saturarse un centímetro de la columna, t , y que al ser el parámetro inverso a R_{MTZ} se ve afectado por los mismos parámetros.

1.5.- Comportamiento electroforético de las partículas de carbón activo.

Uno de los parámetros determinantes de los procesos de adsorción en disolución es la densidad superficial de carga del carbón, ya que ésta va a determinar la intensidad de las interacciones electrostáticas para con un determinado adsorbato. Como es sabido (15) los procesos electrocinéticos se utilizan con frecuencia para conocer el estado eléctrico de las

interfases sólido-líquido. En estas interfases se encuentra, generalmente, una doble capa eléctrica consistente en una capa de especies cargadas situadas en la fase sólida y una capa formada por iones difusamente distribuidos en la disolución. Conocer las características de esta doble capa eléctrica es de capital importancia para comprender el comportamiento de muchos sistemas sólido-líquido.

La carga eléctrica presente en la superficie del carbón, debido, fundamentalmente, a la disociación de los grupos superficiales, induce una redistribución eléctrica en la fase adyacente, que tiene por objeto mantener la neutralidad. Esta distribución de cargas es la que se define como doble capa eléctrica.

Un concepto básico en el estudio de los fenómenos electrocinéticos es el de plano de deslizamiento. Este se define como la superficie imaginaria que separa el líquido primeramente adherido a la superficie sólida del resto del líquido que se mueve libremente en el seno de la disolución. El factor determinante de los procesos electrocinéticos es la densidad de carga o potencial eléctrico presente en este plano de deslizamiento. Este potencial se conoce con el nombre de "potencial zeta" (ζ). En general, la densidad de carga superficial y la movilizadas electrocinéticamente no coinciden, ya que el plano de deslizamiento no coincide con la superficie sólida de la partícula. De hecho, existe en la literatura una gran incertidumbre sobre la posición exacta del plano de deslizamiento y, por tanto, sobre la correcta interpretación del "potencial zeta" (83).

La técnica electrocinética que más se ha empleado en el estudio de las interfases sólido-líquido, y por tanto en la estimación del potencial zeta, ha sido la microelectroforesis, debido fundamentalmente a la facilidad que supone la existencia de dispositivos comerciales adecuados. Estos van desde los sistemas clásicos de visualización directa de las partículas hasta los más recientes y sofisticados sistemas que utilizan tecnología láser. La mayor desventaja que presenta esta técnica es que el material objeto de estudio debe estar en forma de dispersión suficientemente diluída y estable.

La primera interpretación teórica que se encuentra en la literatura referente a la movilidad electroforética de partículas en suspensión se debe a Helmholtz (84). Se basa en las siguientes hipótesis:

1. La doble capa eléctrica (d.c.e.) formada en la interfase sólido-líquido se puede considerar como un condensador plano-paralelo, cuya capa interna está formada por las cargas del sólido y la capa externa por las localizadas en el líquido. El grosor k^{-1} de este condensador es del orden de varios radios moleculares.

2. La partícula se considera como no conductor y el líquido que lo rodea como conductor.

3. La partícula es indeformable y puede tener cualquier geometría. La capa de moléculas de líquido adheridas a la superficie sólida permanece estacionaria durante el movimiento, mientras que las capas siguientes son móviles.

4. La superficie de la partícula tiene un potencial zeta (ζ) con respecto al líquido que se

encuentra lejos de ella. Si se admite que existe una capa molecular adherida a la superficie ζ representa la diferencia de potencial entre esta capa y el líquido móvil.

5. Las dimensiones de la partícula son tales que el radio de curvatura, en cualquier punto de la superficie, es mucho mayor que la extensión de la d.c.e.

6. El campo eléctrico externo está superpuesto al de la d.c.e. Esto significa que el campo exterior no deforma la d.c.e., ni perturba su estructura de equilibrio.

7. La constante dieléctrica y la viscosidad tienen el mismo valor tanto en la d.c.e. como en el seno del líquido.

Partiendo de este modelo, algunos investigadores como: Smoluchowsky (85), Gouy (86), Chapman (87) y Stern (88) lo perfeccionaron en algunos aspectos aproximándolo más al proceso real de la movilidad electroforética de las partículas. Estudios más recientes han introducido diferentes correcciones a la ecuación original de Smoluchowsky, fundamentalmente relacionados con:

a) Cambio de la constante dieléctrica del medio en las proximidades de la d.c.e. debido al campo eléctrico creado por esta (89,90).

b) Variación de la viscosidad por motivos análogos a los anteriores (89).

c) Influencia del tamaño y forma de la partícula, así como del espesor de la d.c.e. (85,91,92).

d) Efecto de relajación y retardo electroforético (85,93).

e) Conductividad superficial (85,94,95,96).

En el presente trabajo, los valores de movilidad electroforética de las partículas de carbón se obtuvieron usando un equipo Zeta-sizer IIC, de Malvern Instruments (Inglaterra) instalado en el Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Granada. Los detalles de este equipo, así como el método experimental adecuado para obtener dicha movilidad se encuentran recogidos en (82,94).

1.6.- Objetivos del presente trabajo.

El trabajo que se aborda en esta Memoria forma parte de un amplio proyecto de investigación dedicado a estudiar la potencialidad de carbones activos procedentes de cáscaras de almendras, huesos de aceitunas y lignitos españoles como adsorbentes para la eliminación de contaminantes ambientales. Incluyéndose en esta Memoria una parte del mismo, correspondiente a la eliminación de contaminantes orgánicos a partir de disoluciones acuosas, tanto en condiciones estáticas como dinámicas.

Como se ha comentado en los apartados anteriores, los carbones activos se presentan como sólidos adecuados para la eliminación de contaminantes orgánicos de las aguas, debido, fundamentalmente, a su gran superficie específica y naturaleza química superficial.

En la mayoría de las publicaciones que se encuentran en la bibliografía, en relación con este tema, se utilizan como adsorbentes carbones activos comerciales con unas determinadas características químicas y texturales. Por ello, parece interesante emplear, en estos procesos de adsorción, diferentes series de carbones activos obtenidos a partir de distintas materias primas, en las que, actuando sobre las condiciones de activación, se pueden variar progresivamente las características texturales de los carbones y, de este modo, conocer los parámetros del carbón que determinan el rendimiento del proceso de extracción.

Con este objeto, se obtendrán cuatro series de carbones activos, dos de ellas procedentes de dos carbones minerales (lignitos), y las otras obtenidas a partir de cáscaras de almendras y huesos de aceitunas. Estos carbones serán caracterizados con objeto de conocer su superficie aparente y los parámetros texturales correspondientes.

Los contaminantes orgánicos elegidos, para estudiar su proceso de extracción del medio acuoso por los carbones, han sido: ortoclorofenol, metaclorofenol, ácido gálico y ácido tánico. Los dos primeros, fueron seleccionados por su elevada toxicidad, a la vez que por la frecuencia con que se encuentran presentes en las aguas, fundamentalmente, después de su cloración. El estudio del ácido gálico en estos procesos de extracción es interesante, ya que es la unidad estructural básica de las sustancias húmicas (ácidos tánico, fúlvico y húmico), las cuales aparecen en la mayor parte de las aguas superficiales debido al contacto de la materia vegetal con las aguas. Estos compuestos pueden reaccionar con el

cloro, usado como desinfectante, generando compuestos orgánicos nocivos.

Los procesos de adsorción de estos compuestos orgánicos por los carbones activos de las cuatro series serán estudiados, tanto en condiciones estáticas como dinámicas. A partir de las isotermas de adsorción se determinará la capacidad de adsorción de los carbones, a la vez que se obtendrá cierta información acerca de las interacciones existentes entre el adsorbente y el adsorbato. Mediante el estudio de los procesos de adsorción, en régimen dinámico, se conocerán las características de cada una de las columnas de los lechos de carbón. Todos estos resultados se relacionarán con las características de los carbones.

Como es sabido, un determinado proceso de adsorción viene influenciado por diferentes parámetros experimentales, así, en el presente trabajo, se estudiarán las variaciones que experimentan los diferentes procesos de adsorción en función de:

- a) Tamaño de partícula del carbón.
- b) pH de la disolución.
- c) Concentración de adsorbato en la disolución de entrada en la columna.
- d) Altura del lecho de carbón.
- e) Compuestos metálicos soportados en el carbón.
- f) Presencia de diferentes electrolitos en la disolución.

BIBLIOGRAFIA

1. H. Marsh, M. Iky, J. Berger y T.S. Iewska, Carbon, **13**, 103 (1975).
2. D.J. McCarthy, Carbon, **15**, 95 (1977).
3. H. Marsh y C.S. Latham, en "Petroleum Derived Carbons" Eds. J.D. Bacha, J.W. Newman y J.L. White), No. 303 Symposium Series, pag. 1, American Carbon Society, Washington (1986).
4. M.A. Ferro García, J. Rivera Utrilla, J. Rodríguez Gordillo e I. Bautista Toledo, Carbon, **26**, 363 (1988).
5. M.A. Ferro García, F. Carrasco Marín, J. Rivera Utrilla, E. Utrera Hidalgo y C. Moreno Castilla. "The use of activated carbon columns for the removal of ortophosphate ions from aqueous solutions". Carbon (en prensa).
6. A. Linares Solano, J.D. López González, M. Molina Sabio y F. Rodríguez Reinoso, J. Chem. Tech. Biotechnol., **30**, 65 (1980).
7. J. Rivera Utrilla, M.A. Ferro García, A. Mata Arjona y C. González Gómez, J. Chem. Technol. and Biotechnol **34A**, 243 (1984).

8. J. Rivera Utrilla, M.A. Ferro García, M. D. Mingorance e I. Bautista Toledo, *J. Chem. Tech. Biotechnol*, **36**, 47 (1986).
9. J. Rivera Utrilla y M.A. Ferro García, *Carbon*, **25** (5), 645 (1987).
10. J.D. López González, F. Martínez Vilchez y F. Rodríguez Reinoso, *Carbon* **18**, 413 (1978).
11. F. Rodríguez Reinoso, J.D. López González y C. Berenguer, *Carbon*, **20** (6), 513 (1982).
12. F. Carrasco Marín, "Gasificación de carbones activos y minerales en aire seco y dióxido de carbono catalizada por Cr_2O_3 y MoO_2 ", Tesis Doctoral, Universidad de Granada, 1988.
13. J.T. Cookson, Jr., "Adsorption Mechanisms: The Chemistry of Organic Adsorption on Activated Carbon", en *Carbon Adsorption Handbook* (P.N. Cheremisinoff and F. Ellerbusch, Eds.), Ann Arbor Science Publishers, Inc. (1978).
14. R.C. Bansal, J.B. Donnet y F. Stoeckly, "Active Carbon" Ed. Marcel Dekker, Inc, New York, (1988).
15. J.S. Mattson y H.B. Mark, Jr., "Activated Carbon: Surface Chemistry and Adsorption from Solution. Marcel Dekker, Inc., New York (1971).
16. W.M. Kalback, L.F. Brown y R.E. Wert, *Carbon*, **8**, 117 (1970).
17. H. March y B. Rand, *Carbon*, **9**, 47 (1971).

18. B. Steenberg, "Adsorption and Exchange of Ions on Activated Charcoal", Almquist y Wiksells, Uppsala, Sweden, 1944.
19. M.O. Corapcioglu y C.P. Huang, Carbon, **25** (4), 569 (1987).
20. C. Ishizaki e I. Marti, "Surface Oxides Structures on a Commercial Activated Carbon", Carbon, **19** (9), 409 (1981).
21. S. Neffe, Carbon, **25** (3), 441 (1987).
22. L. Forni, "Compararison of the methods for the Determination of Surface Acidity of Solid Catalysts, "Catalysis Review", **8** (1), 65 (1973).
23. D.P. Mahajan, C. Moreno Castilla y P.L. Walker, Jr., Sep. Sci. Technol, **15** (10), 1733 (1980).
24. J. Rivera Utrilla y M.A. Ferro García, Carbon, **25** (5), 645 (1987).
25. A. Seidel, E. Tzscheutschler, K.H. Radeke y D. Gelbin, Chemical Engineering Science, **40** (2), 215 (1985).
26. W.J. Lyman "Applicability of Carbon Adsorption to the treatment of Hazardous Industrial Wastes", en Carbon Adsorption Handbook (P.N. Cheremisinoff and F. Ellerbusch, Eds.), Ann Arbor Science Publishers, Inc. (1978).

27. J.R. Perrich (ed), en "Activated Carbon Adsorption from Wastewater Treatment", CRC Press, Boca Raton, FL (1981).
28. A. Charma y A. Meisen, Carbon, **27** (4), 573 (1989).
29. R.H. Zanitsch y M.H. Stenzel, "Economics of Granular Activated Carbon Water and Wastewater Treatment Systems", en Carbon Adsorption Handbook (P.N. Cheremisinoff and F. Ellerbusch, Eds.), Ann Arbor Science Publishers, Inc. (1978).
30. D.L. Ford, Prog. Water Technology, **10** (5/6), 1-16 (1978).
31. P.N. Cheremisinoff y A.C. Morresi, "Carbon Adsorption Applications", en Carbon Adsorption Handbook (P.N. Cheremisinoff and F. Ellerbusch, Eds.), Ann Arbor Science Publishers, Inc. (1978).
32. S. Sircar y A.L. Myers, Sep. Sci. and Tech., **21** (6 y 7), 535 (1986).
33. J. Rivera Utrilla, M.A. Ferro García, A. Mata Arjona, Ext. Abstr. 16th Carbon Conf., San Diego, California (1983).
34. J. Rivera Utrilla y M.A. Ferro García, Adsorption Science and Technology, **3**, 293 (1986).
35. S.J. Gregg y K.S.W. Sing, "Adsorption Surface Area and Porosity", 2ª Ed. Academic Press. Londres (1982).

36. K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Paul, L. Moscou, R.A. Pierotti, R. Rouquerol y T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.*, **37**, 603 (1985).
37. H. Marsh, *Carbon*, **25** (1), 49 (1987).
38. M. Jaroniec y R. Madey, *Carbon* **25** (4), 579 (1987).
39. B. McEnaney, *Carbon*, **25**(1), 69 (1987).
40. F. Rodríguez Reinoso, J. Garrido, J.M. Martín Martínez, M. Molina Sabio y P. Torregrosa, *Carbon* **27** (1), 23 (1989).
41. A.J. Groszek, *Carbon* **27** (1), 33 (1989).
42. M. Jaroniec, R. Madey, J. Choma, B. McEnaney y T.J. Mays, *Carbon* **27** (1), 77 (1989).
43. J.W. Patrick y A. Walker, *Carbon* **27** (1), 117 (1989).
42. S. Kenneth y W. Sing, *Carbon*, **27** (1), 5 (1989).
43. E.J. Bottani, J.L. Llanos y L.E. Cascarini De Torre, *Carbon*, **27** (4), 531 (1989).
44. K. Urano, Y. Koichi y Y.II Nakazawa, *J. of Colloid and Interface Sci.*, **81** (2), 477 (1981).
45. I. Abe, K. Hayashi, T. Hirashima y M. Kitagawa, *Journal of Colloid and Interface Science*, **94** (1), 201 (1983).
46. H. Oda, M. Kishida y C. Yokokawa, *Carbon*, **19** (4), 243 (1981).

47. I. Abe, K. Hayashi, M. Kitgawa y T. Hashima, Bull. Chem. Soc. Jpn., **56**, 1002 (1983).
48. M. Greenbank y M. Mane, J. Phys. Chem., **86**, 4216 (1982).
49. T. Gu y M. Mane, J. Coll. and Interf. Sci., **91** (2), 591 (1983).
50. B.M. Van Vliet y W.J. Weber, Jr., J. Water Pollution Control, pag. 1585, Nev. 1981.
51. M. Pirbazari y W.J. Weber, Jr., "Adsorption of Benzene from Water by Activated Carbon", Pag. 285, Reprinted from Chemistry in Water Reuse, Vol. 2, ed. W.J. Cooper (1981).
52. I. Zwiebel, F.R. Myers y D.A. Neusch, Carbon, **25** (1), 85 (1987).
53. G. Müller, C.J. Radke y J.M. Pirausnitz, J. Coll. and Interface Sci., **103** (2), 466 (1985).
54. G.A. McFeters, A.K. Camper, M.W. Lechevallier, S.C. Broadaway y D.G. Davies, "Environmental Research Brief", Research and Development EPA/600/M87/003, 1987.
55. B.R. Puri, J.N. Singh, y L.R. Sharma, Ind. Eng. Chem., **50**, 1071 (1958).
56. B.R. Puri y O.P. Mahajan, J. Indian Chem. Soc., **42**, 427 (1965).

57. V.L. Snoeyink y W.T. Weber, Jr., "Reaction of the Hidrated Proton with Active Carbon", Advances in Chemistry Series NO79:112 (Washington D.C.: American Chemical Society, 1968).
58. C. Ishizaki y J.T. Cookson. "Influence of Surface Oxides on Adsorption and Catalysis with Activated Carbon", Chemistry of Water Supply Treatment and Distribution, A.J. Rubin, Ed., Chapter 10.
59. P.T. Pan, "Adsorption of Glycine on Activated Carbon", M.S. Thesis, University of Mariland (1974).
60. C.H. Huang y F. Ostovic, J. American Society of Civil Engineering, Environmental Engineering Division, (1975).
61. W. Leithe, "La Química y la Protección del Medio Ambiente", ed. Paraninfo, Madrid, 1981.
62. R.L. Jolley, "Clorination Effects on Organic Constituents in Effluent from Sanitary Sewage Treatment Plants", PhD Dissertation, The University of Tennessee, Knoxville, TN (1973).
63. W.J. Weber, Jr., M. Pirbazari y M.D. Herbert, "Removal of Halogenated Organic and THM Precursor Compounds from Water by Activated Carbon", Proceedings of the Annual American Water Works Association Conference, Atlantic City, NJ (1878).
64. J. Zawadzki, Carbon 26 (5), 603 (1988).

65. V.A. Kompanets, "Adsorption of aniline y phenol of coals in an oxygen-free medium", Khim. Tuerd. Topl. N^o 1, 99 (1989).
66. Tanada Seiki, "Preparation of nitrogen containing activated carbon and their characteristics for phenol adsorption", Chem. Express, 3 (12), 759 (1988).
67. W.G. Schuliger, "Purification of Industrial liquids with Granular Activated Carbon: Techniques for Obtaining and Interpreting Data and Selecting the Type of Commercial System", en Carbon Adsorption Handbook (P.N. Cheremisinoff and F. Ellerbusch, Eds.), Ann Arbor Science Publishers, Inc. (1978).
68. J.C. Crittenden y W.J. Weber, Jr., Journal of The Environmental Engineering Division, ASCE, 104 (EE2), Proc. Paper 13685, pp. 185 (1978).
69. J.C. Crittenden y W.J. Weber, Jr., Journal of The Environmental Engineering Division, ASCE, 104 (EE3), Proc. Paper 13816, pp. 433 (1978).
70. H. Yoshida, T. Kataoka y D.M. Ruthven, Chem. Engineerig Science, 39 (10), 1489 (1984).
71. A. Rasmuson, Chem. Engineering Science, 40 (4), 621 (1985).
72. J.C. Crittenden, D.W. Hand, G. Friendman, S. Kato, J.K. Berrigan y P.J. Luft, "Design of Fixed-Beds to Remove Multicomponent Mixtures of Volatile Organic Chemicals". Presented at the 1985 AWWA Meeting, at Washington, D.C. (1985).

73. J.C. Crittenden, J.K. Berrigan y D.W. Hand, J. Water Pollution Control Federation, Washington. D.C. 20037, pp. 312, Abril 1986.
74. J.C. Crittenden, N.J. Hutzler, D.G. Geyer, J.L. Oravitz y G. Friedman, Water Resources Research, **22** (3), 271 (1986).
75. J.W. Weber, Jr., y C.K. Wang, Environ. Sci. Technol, **21** (11), 1906 (1987).
76. F. Helfferich, J. of Chemical Education, **59**, 646 (1982).
77. J.C. Crittenden, D.W. Hand, H. Aroca y B.W. Lykins, Jr, Research and Technology, **79** (1), 74 (1987).
78. M.A. Ferro García, J. Rivera Utrilla, I. Bautista Toledo y M.D. Mingorance, "Removal of Lead From Water by Activated Carbons", Carbon, en prensa.
79. A.S. Michaels, Ind. Eng. Chem. **44**, 1922 (1952).
80. W.J. Weber, Jr., Physiochemical Processes for Water Quality Control (New York: Wiley-Interscience, 1972).
81. G.M. Lukchis, Chem. Eng. **80** (6), 111 (1973).
82. F. Galisteo González. "Estudio del comportamiento electroforético del poliestireno catiónico mediante técnicas de "Laser Scattering"", Tesis de Licenciatura, 1988. Granada.
83. Th.J.J. Van den Hoven, Tesis Doctoral: "Electrokinetic Properties and Conductance Relaxation of Polystyrene

and Silver Iodide Plugs", Wageningen, Paises Bajos, 1984.

84. H. Von Helmholtz, *Ann. Phys. Chem.*, **7**, 337 (1879).
85. M. Smoluchowsky, *Bull. Acad. Sci. Cracovie*, 182 (1903).
86. G. Gouy, *J. Phys. Radium*, **9**, 457 (1910).
87. D.L. Chapman, *Philos. Mag.*, **25** (6), 475 (1913).
88. O. Stern, *Z. Elektrochem.*, **30**, 508 (1924).
89. J. Lyklema y J.Th.G. Overbeek. *J. of Colloid Sci.*, **16**, 501-12 (1961).
90. F. Booth. *Trans. Faraday Soc.*, **44**, 955-63 (1948).
91. E. Hückel. *Physik Z.*, **25**, 204 (1924).
92. D.C. Henry. *Proc. Royal Soc.*, **A 133**, 106-9 (1931).
93. J.Th.G. Overbeek. *Advanc. Colloid Sc.*, **3**, 97-114 (1950).
94. J. Salcedo. "Fenómenos eléctricos en la interfase sólido-líquido: Aplicación al sistema colesterol / disolución acuosa de componentes biliares", Tesis Doctoral, 1988. Granada.
95. P.H. Wiersema, A.L. Loeb y J.Th.G. Overbeek. *J. of Colloid and Interface Sci.*, **22**, 78-96 (1966).

96. R.W. O'Brien y L.R. White. J. of the Chem. Society,
Faraday Trans II, 74, 1607-26 (1978).

ADSORCION DE ORTO Y META CLOROFENOL POR CARBONES ACTIVOS

Capítulo Segundo

2. ADSORCION DE ORTO Y META CLOROFENOL POR CARBONES ACTIVOS.

2.1.- Introducción

Es un hecho conocido que el fenol y los fenoles sustituidos son contaminantes frecuentes de las aguas (1-5). Las técnicas de tratamiento con carbón activo son efectivas para la eliminación de estos contaminantes de aguas de bebida o aguas contaminadas, lo que es debido a su gran área superficial y porosidad.

En este capítulo se estudia la adsorción, por diferentes carbones activos, de orto-clorofenol y meta-clorofenol disueltos en agua, bajo condiciones estáticas y dinámicas. Ambos isómeros han sido escogidos debido a que son moléculas tipo de contaminantes fenólicos que pueden estar presentes en el agua después de su cloración.

Por otra parte, si bien hay muchos estudios en relación con los procesos de adsorción de compuestos orgánicos en condiciones estáticas, son pocos los que relacionan las características de los carbones activos con su habilidad para separar compuestos orgánicos en condiciones dinámicas mediante el uso de lechos de carbón activo. Estos últimos resultados son interesantes desde el punto de vista del diseño industrial.

2.2.- Experimental

Los carbones activos usados se prepararon a partir de diferentes materiales de partida como cáscaras de almendras, huesos de aceitunas y lignitos españoles.

El procedimiento usado para preparar carbones activos de cáscaras de almendras y huesos de aceitunas ha sido descrito ampliamente en trabajos previos (6,7). La activación de las muestras se realizó sobre la cáscara y el hueso totalmente limpios (lavados con una disolución diluída de ácido sulfúrico, y enjuagados con agua destilada hasta total eliminación de los sulfatos), por el método denominado de activación directa. Para ello se utilizó un horno tubular Heraeus. El proceso se llevó a cabo colocando, aproximadamente, 300 g de muestra en una navecilla de 25 cm de longitud que se situaba en la zona de temperatura constante del horno (que es de unos 30 cm) y elevando la temperatura 5K por minuto hasta alcanzar 1113K, temperatura que manteníamos durante 2, 13, 24 o 30 horas con una corriente de CO₂ cuyo flujo era de 300 cm³/min. Así se obtienen las muestras que se denominarán en el texto como C ó H (según procedan de cáscara de almendra o de hueso de aceituna) seguida por un número que indica el tiempo de activación.

Los carbones minerales usados para obtener carbones activos fueron los lignitos B1 y B2, procedentes de Teruel y Asturias, respectivamente. Estas muestras fueron desmineralizadas, por el procedimiento de Bishop y Ward (9), con HCl y HF, y pirolizadas a 1113K, en una corriente de nitrógeno, durante 30 minutos. Las muestras así obtenidas aparecen en el texto como B1DP y B2DP, respectivamente. A continuación, ambos lignitos pirolizados fueron activados en atmósfera de CO₂ a 1073K

durante diferentes períodos de tiempo. Los carbones activos así obtenidos, aparecen en el texto con el nombre del pirolizado seguido de un número que significa el porcentaje de quemado (BO). Finalmente, también se ha usado un carbón activo comercial, muestra N, suministrado por Norit.

Todos los carbones activos fueron triturados y tamizados para obtener fracciones de diferentes tamaños de partícula, siendo seleccionado el comprendido entre 0.15 y 0.25 mm para llevar a cabo la mayor parte de las experiencias de adsorción.

La caracterización textural de los carbones activos se realizó mediante las siguientes técnicas: adsorción de N_2 y CO_2 a 77K y 298K, respectivamente, usando como área molecular para estos adsorbatos los valores de 0.162 nm^2 (N_2) y 0.250 nm^2 (CO_2), (10-14). Las superficies aparentes fueron determinadas aplicando las ecuaciones de BET y DR a los datos de las isothermas de adsorción de N_2 y CO_2 , respectivamente; las porosimetrías de mercurio, obtenidas hasta 2000 Kg/cm^2 (196.1 MPa), en un porosímetro Carlo Erba, modelo 200, nos han permitido conocer el volumen de poros con diámetro superior a 7.5 nm, así como la distribución del tamaño de estos poros (15). También se midieron las densidades con mercurio y con agua de las muestras de carbón. A partir de los valores de estas densidades se determinó el volumen de poros accesible al agua, $V(H_2O)$, (12). Los valores de los parámetros texturales de estos carbones se exponen en la Tabla 2.1, y la distribución del tamaño de poros de diámetro superior a 7.5 nm en las Figuras A.1 a A.18 del apéndice.

La adsorción de 2-clorofenol y 3-clorofenol sobre las muestras de carbón activo, en disoluciones acuosas,

a 298K, se llevó a cabo en condiciones estáticas (16,17) y dinámicas (8). En el primer caso, previamente a la obtención de las isotermas de adsorción, se llevaron a cabo una serie de experiencias con objeto de determinar el tiempo de equilibrio. Para ello se usaron diferentes matraces que contenían 0.1 g de carbón/100 cm³ de disolución de diferentes concentraciones de clorofenol; estos matraces se termostataron a 298K y se mantenían en continua agitación durante el tiempo que duraba la experiencia. Periódicamente se medía la concentración de clorofenol hasta que se ésta se mantenía constante. El tiempo máximo necesario para alcanzar el equilibrio fué inferior a una semana; sin embargo, todos los puntos de la isoterma se mantuvieron durante una semana en las condiciones expuestas anteriormente antes de ser medidos, para tener la seguridad de que en todos los casos se conseguía el equilibrio.

Las isotermas de adsorción se determinaron mediante experiencias similares a las descritas anteriormente, utilizando la misma relación de masa de carbón - volumen de disolución, y concentraciones de clorofenol comprendidas en un rango de 0 - 700 ppm. La concentración de la disolución fué determinada espectrofotométricamente, mediante un equipo Hitachi, modelo U2000, a una longitud de onda de 263 nm para ambos isómeros.

Para estudiar el proceso de adsorción en condiciones dinámicas, se usaron columnas de vidrio de 8 mm de diámetro interno. Estas columnas fueron empaquetadas con 0.5 g de carbón activo (excepto en aquellos casos en que se especifique), y en los extremos se colocaba una pequeña cantidad de lana de vidrio para que el lecho de carbón permaneciera inmóvil. Previamente, los adsorbentes fueron tratados con agua destilada durante 3 días, con

Tabla 2.1

Características texturales de los carbones activos.

Muestra	S(N ₂) (m ² /g)	S(CO ₂)	ρ(H ₂ O) (g/cm ³)	(Hg)	V ₂	V ₃ (cm ³ /g)	V(H ₂ O)
C-2	550	840	1.705	1.007	-	-	0.406
C-13	701	1080	1.677	0.997	0.066	0.180	0.407
C-24	861	1284	1.676	0.942	0.082	0.213	0.465
C-30	968	1308	1.670	0.892	0.095	0.236	0.522
H-2	526	1000	1.707	1.030	0.060	0.157	0.385
H-13	727	1127	1.648	0.911	0.103	0.180	0.491
H-24	925	1313	1.574	0.814	0.115	0.203	0.593
H-30	1030	1350	1.531	0.749	0.123	0.206	0.682
B1DP	119	620	1.766	1.191	0.020	0.158	0.273
" 10 B.O	357	670	1.790	1.126	0.031	0.192	0.329
" 14 "	407	710	1.908	1.126	0.035	0.213	0.364
" 18 "	414	744	1.888	1.077	0.039	0.243	0.393
" 22 "	449	766	1.827	1.058	0.045	0.245	0.398
" 32 "	550	918	1.839	1.000	0.059	0.269	0.450
B2DP	0.5	640	1.795	1.391	0.012	0.034	0.162
" 7 %B.O	310	717	1.802	1.370	0.014	0.041	0.175
" 14 "	432	853	1.999	1.310	0.016	0.045	0.263
" 23 "	540	885	1.951	1.247	0.023	0.069	0.289
" 32 "	700	1067	1.869	1.160	0.025	0.059	0.327
N	1276	1071	1.906	0.670	0.108	0.491	0.968

V₂=Volumen de poros correspondiente a poros con diámetro comprendido entre 7.5 y 50 nm.

V₃=Volumen correspondiente a poros de diámetro mayor de 50 nm.

V₃(H₂O)=Volumen de poros accesible al agua.

objeto de desairearlos. Con una bomba peristáltica, se bombeaba una solución de clorofenol de 10 mg.l^{-1} , que atravesaba los lechos de carbón con una velocidad constante de 2 ml.min^{-1} . De estas experiencias se obtuvieron las curvas de rotura de las columnas, al representar la relación entre la concentración de la disolución de salida y de entrada de la columna en función del volumen de disolución que ha atravesado el lecho de carbón.

2.3.- Resultados y discusión

2.3.1. Caracterización de los carbones activos.

Las características texturales de los carbones activos usados se muestran en la Tabla 2.1. En el caso de los carbones activos de las series C y H, la superficie aparente y la porosidad incrementan con el tiempo de activación dado al material de partida, decreciendo al mismo tiempo las diferencias entre $S(\text{N}_2)$ y $S(\text{CO}_2)$, debido a la apertura de porosidad que hace que en las muestras más activadas las moléculas de N_2 tengan menos problemas de difusión para acceder al interior de los poros (12-14). Además, los carbones activos de la serie H son más macro y mesoporosos y presentan mayor volumen accesible al agua que los de la serie C, si los comparamos al mismo tiempo de activación.

En el caso de las muestras de las series B1DP y B2DP, los valores de superficie aparente obtenidos con N_2 y CO_2 , $S(\text{N}_2)$ y $S(\text{CO}_2)$ incrementan con la activación, pero estos valores no se aproximan uno al otro como en caso de las otras series. Por otra parte, si comparamos carbones activos con área superficial similar, las muestras de las

series B1DP son mucho más meso y macroporosas y presentan valores mayores de $V(H_2O)$ que los de la serie B2DP.

2.3.2. Adsorción de orto y meta clorofenol en condiciones estáticas.

Las isothermas de adsorción en disoluciones acuosas de orto y meta clorofenol (OCP y MCP, respectivamente) sobre carbones activos de las series C y H, a 298K, resultaron ser del tipo L de la Clasificación de Giles (18). Como ejemplo, en la Figura 2.1 aparecen las isothermas obtenidas con las muestras C-13 y C-24. Las restantes isothermas se exponen en las figuras A.24 - A.27. Todas las isothermas se ajustaron muy bien a la ecuación de Langmuir, de la cual se obtuvo la capacidad de adsorción de cada uno de los carbones, X_m , y la constante B del proceso de adsorción. Los resultados se muestran en la Tabla 2.2. Se observa que, para un determinado carbón activo, las capacidades de adsorción para OCP y MCP son prácticamente iguales; sin embargo, los valores de B para el MCP son siempre más altos que los correspondientes al OCP. Este último resultado indica que las interacciones del MCP con la superficie del carbón son más fuertes que las del OCP. Este hecho también se pone de manifiesto en la Figura 2.1, donde se observa que las isothermas de adsorción del MCP presentan un codo más pronunciado que las del OCP (15,19).

Es sabido que a bajas concentraciones estos fenoles sustituidos se adsorben en posición plana sobre la superficie del carbón (1). Por tanto, la alta interacción del MCP con la superficie del carbón puede ser debida al más alto momento dipolar y ligeramente más elevada

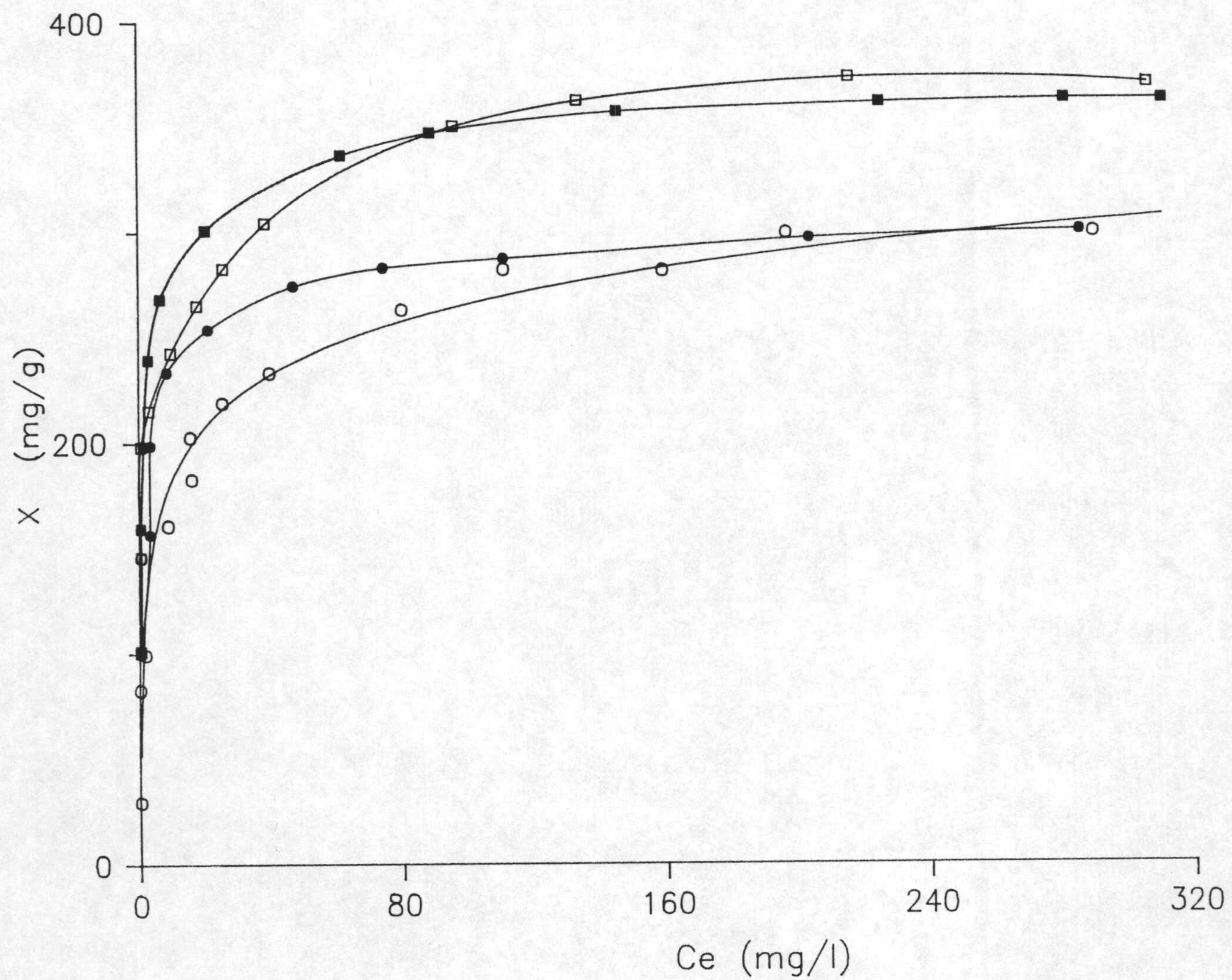


Figura 2.1. Isothermas de adsorción de 2-clorofenol sobre carbones activos:
 \circ C-13 (OCP); \bullet C-13 (MCP); \square C-24 (OCP); \blacksquare C-24 (MCP).

Tabla 2.2

Datos obtenidos de la aplicación de la ecuación de Langmuir.

Muestra	OCP		MCP	
	Xm mg.g ⁻¹	B g ⁻¹ .l	Xm mg.g ⁻¹	B g ⁻¹ .l
C-2	218	148	218	296
C-13	307	114	303	202
C-24	374	270	365	324
C-30	387	278	379	367
H-13	320	125	308	203
H-24	401	178	394	230
H-30	396	158	392	203

densidad electrónica en el anillo bencénico de este compuesto en relación con el OCP.

Finalmente, en general, los valores de Xm incrementan con el tiempo de activiación dado al material de partida y, como pone de manifiesto la Figura 2.2, estos valores están directamente relacionados con la superficie aparente de los carbones obtenida con CO₂ a 273K, y a que esta es una medida más real de la misma. También se obtienen resultados similares en el caso del isómero MCP.

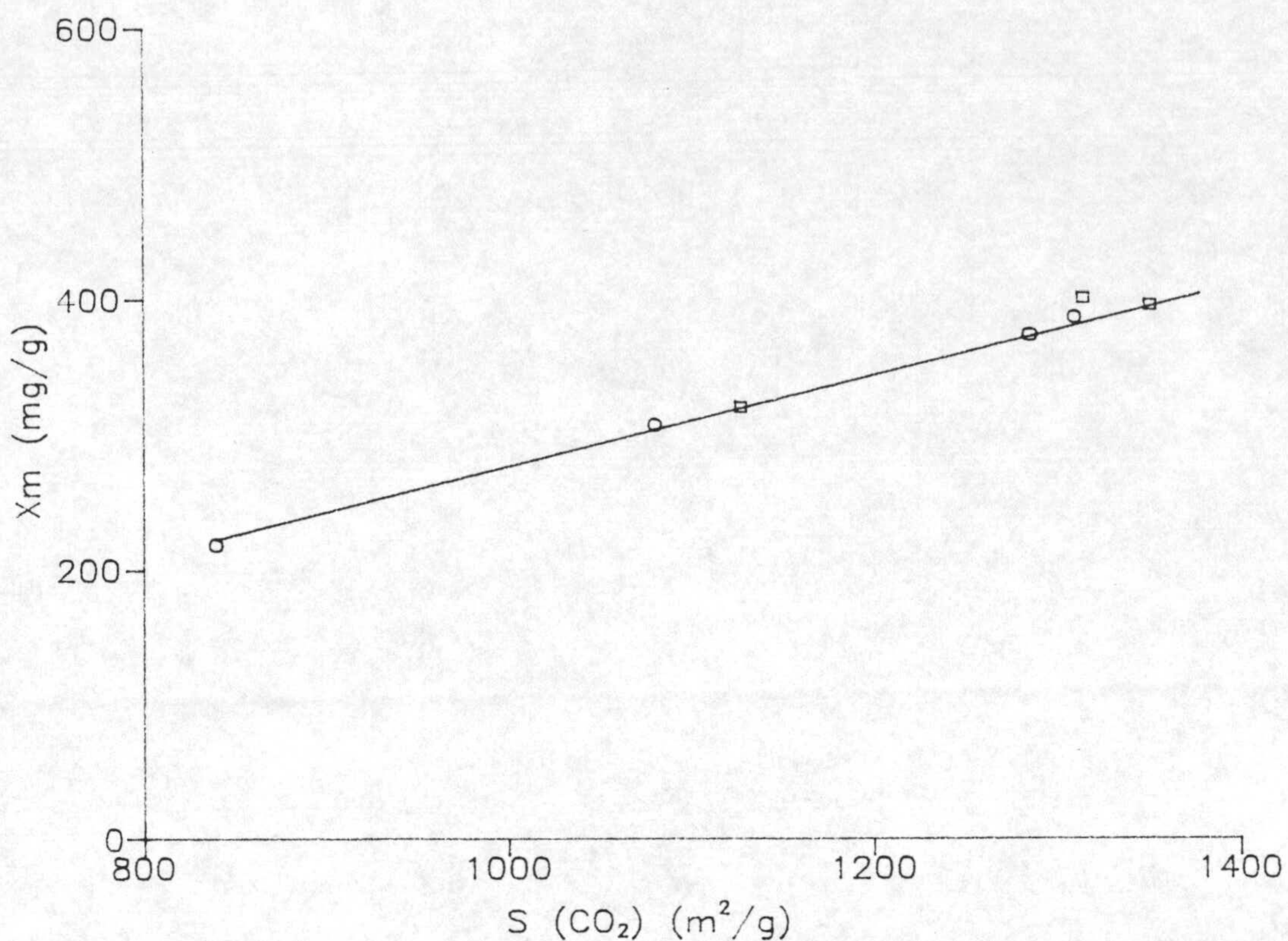


Figura 2.2. Representación de la capacidad de adsorción de OCP en función de la superficie específica con CO₂.

2.3.3. Adsorción de orto y meta clorofenol en condiciones dinámicas.

Según se dijo anteriormente, la adsorción de OCP y MCP se llevó a cabo también en condiciones dinámicas. La Figura 2.3 muestra, como ejemplo, las curvas de rotura de OCP obtenidas con muestras de la serie B1DP. En las Figuras A.28 y A.32 del apéndice se exponen dichas curvas de rotura, correspondientes al resto de las experiencias. De estas curvas, y siguiendo el método ya descrito (2,8), se calcularon varias características de los lechos de carbón activo, como son: 1) V_B , volumen de rotura a una concentración relativa de 0,02. 2) X_B y $X_{0,6}$, cantidades de clorofenol adsorbidas a V_B y a una concentración relativa de 0,6, respectivamente. 3) H_{MTZ} ,

altura de la zona de transferencia de masas. 4) R_{MTZ} , velocidad de movimiento de H_{MTZ} y 5) t , tiempo necesario para saturar una longitud unidad de columna. Para el cálculo de H_{MTZ} y R_{MTZ} se ha usado una concentración relativa de 0,60 en vez de 0,90, ya que algunos procesos eran extremadamente lentos.

Puesto que el proceso de difusión en los poros es el mayor contribuyente a la velocidad de difusión global, es fundamental la selección del tamaño de partícula. Por consiguiente, y con objeto de seleccionar el tamaño de partícula adecuado, se realizaron varias experiencias con dos carbones activos seleccionados y con diferente tamaño de partícula. En las Figuras A.33 y A.34 se exponen las correspondientes curvas de rotura, y en la Tabla 2.3 se recogen las características de las columnas obtenidas en el caso del OCP. En todos los casos, V_B experimenta un gran aumento cuando disminuye el tamaño de partícula del carbón; en la misma proporción aumenta la capacidad de adsorción en el punto de rotura (X_B). Sin embargo, las cantidades de OCP adsorbidas en el punto de concentración relativa 0.6 no experimentan gran variación al pasar de un tamaño de partícula a otro. Estos resultados indican que aunque la capacidad total de adsorción de un carbón no viene especialmente determinada por su tamaño de partícula, la difusión de las moléculas de adsorbato para alcanzar los centros de adsorción del carbón aumenta al disminuir el tamaño de partícula y, por tanto, hace que el proceso de extracción sea más rápido. Este hecho se traduce en una disminución en la altura de la zona de transferencia de masa, (Tabla 2.3), y por tanto en una mayor efectividad de la columna, en el sentido que se va saturando más homogéneamente. A la vista de estos resultados, se escogió el tamaño de partícula compren-

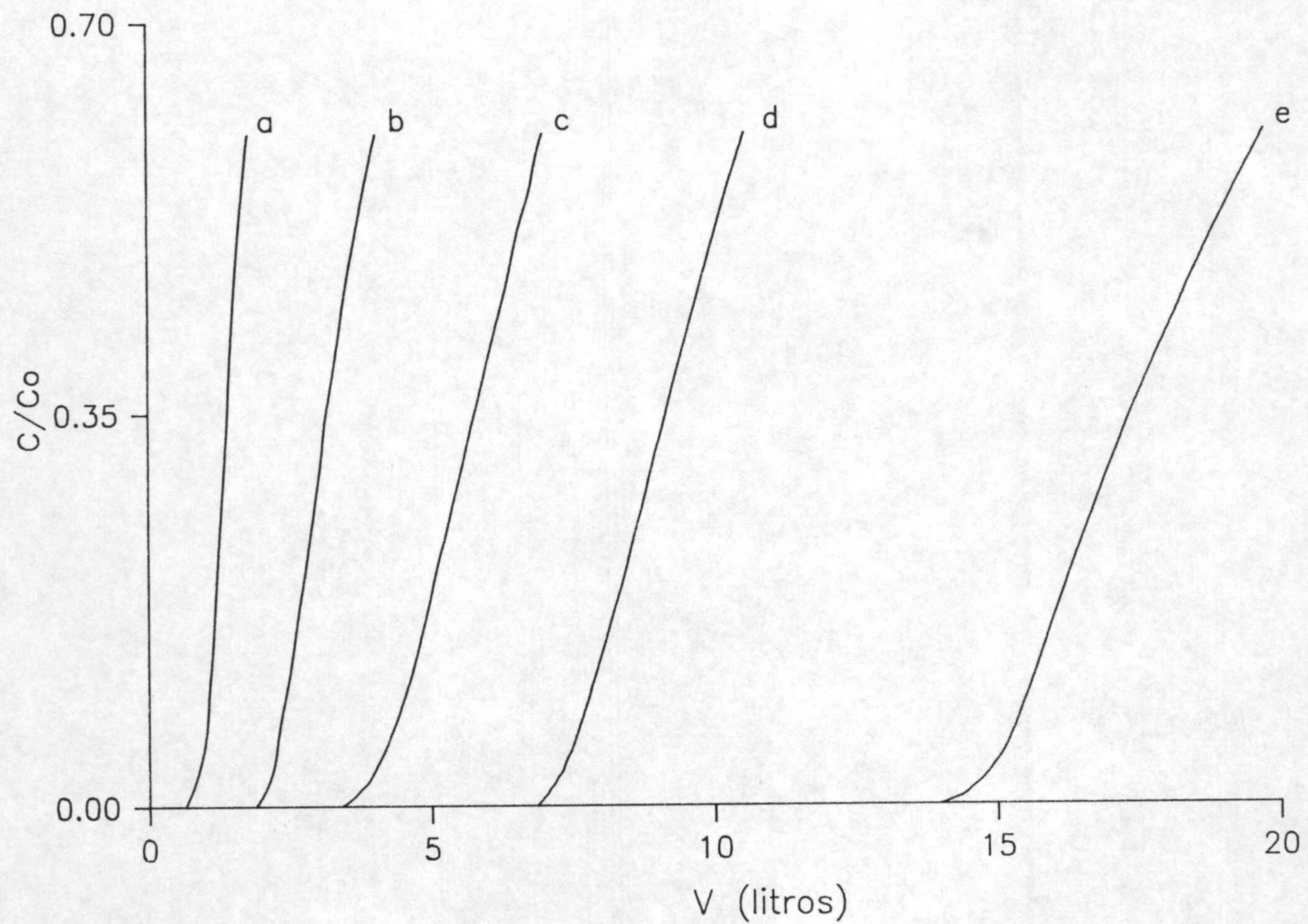


Figura 2.3. Curvas de rotura de diferentes lechos de carbón en la extracción de OCP. (a, B1DP 10 B.O; b, B1DP 14 B.O; c, BDP 18 B.O; d, BDP 23 B.O; e B1DP 32 B.O).

Tabla 2.3

Variación en las características del lecho con el tamaño de partícula del carbón.

Muestra	Tamaño de Partícula (mm)	V_{B_3} (cm ³)	X_B (mg/g)	$X_{0.6}$	H_{MTZ} (cm)	$R_{MTZ} 10^4$ (cm/min)	t (min/cm)
C-24	0.15 - 0.25	10750	173.1	232.4	0.74	2.92	3425
	0.25 - 0.63	5300	88.0	237.3	1.55	2.70	3704
	0.63 - 0.80	500	8.0	205.7	2.22	2.81	3559
H-24	0.15 - 0.25	11200	184.6	243.1	0.80	3.30	3030
	0.25 - 0.63	9400	152.3	255.2	1.22	2.98	3356
	0.63 - 0.80	-	-	242.0	2.36	2.46	4065

Tabla 2.4

Variación de las características del lecho cuando se adsorbe OCP. Tamaño de partícula 0.15-0.25 mm. W=0.5g.

Muestra	V_{B_3} (cm ³)	X_B (mg/g)	$X_{0.6}$	H_{MTZ} (cm)	$R_{MTZ} 10^4$ (cm/min)	t (min/cm)
C-2	3350	54.1	129.2	1.50	4.46	2242
C-13	7202	113.9	178.1	0.85	3.01	3322
C-24	10750	173.1	232.4	0.74	2.92	3425
C-30	11300	189.8	251.8	0.62	2.54	3932
H-2	900	14.5	61.7	1.87	9.40	1064
H-13	8850	141.4	194.9	0.86	3.45	2899
H-24	11200	184.6	243.2	0.80	3.30	3030
H-30	11100	182.9	239.4	0.91	3.88	2577
N	13475	232.9	280.9	0.71	3.71	2695

Tabla 2.5

Variación en las características del lecho cuando se adsorbe OCP. Tamaño de partícula 0.15-0.25. W = 1 g.

Muestra	V_{B_3} (cm ³)	X_B (mg/g)	$X_{0.6}$	H_{MTZ} (cm)	$R_{MTZ} 10^3$ (cm/min)	t (min/cm)
B1DP	10	0.1	0.3	2.77	181.20	6
" 10 B.O	900	7.5	12.6	1.84	4.08	245
" 14 "	2100	17.4	28.4	1.76	1.81	552
" 18 "	3850	31.5	49.7	1.76	1.10	906
" 22 "	7175	58.2	76.9	1.21	0.73	1370
" 32 "	14655	121.6	149.3	1.12	0.46	2174
B2DP	-	-	-	-	-	-
" 7 %B.O	90	0.7	3.7	2.81	9.22	108
" 14 "	850	7.0	16.4	2.32	2.52	397
" 23 "	7720	64.5	90.0	1.06	0.50	2000
" 32 "	14550	120.8	168.9	1.25	0.31	3226

dido entre 0.15-0.25 mm para llevar a cabo el resto de las experiencias.

A partir de las curvas de rotura de las Figuras 2.3 y A.28 - A.32 se determinaron las características de los lechos de carbón activo de las series C, H, B1DP y B2DP, así como del Norit, que se recogen en las Tablas 2.4 a 2.6. De estos resultados se pueden extraer los siguientes puntos. Primero, los valores de V_B , X_B y $X_{0.6}$ incrementan con el tiempo de activación proporcionado al material de partida. Esto es consecuencia de un incremento en la superficie aparente y porosidad de los carbones activos

Tabla 2.6

Variación en las características del lecho cuando se adsorbe MCP. Tamaño de partícula 0.15-0.25. W = 0.5g.

Muestra	V_{B_3} (cm^3)	X_B (mg/g)	$X_{0.6}$	H_{MTZ} (cm)	$R_{MTZ} 10^4$ (cm/min)	t (min/cm)
C-2	4500	86.9	146.0	1.02	5.07	1972
C-13	8020	154.8	205.8	0.60	3.28	3049
C-24	10750	207.5	251.2	0.47	3.12	3205
C-30	11100	216.7	274.3	0.54	2.87	3484
H-2	1285	24.8	52.8	1.40	13.15	761
H-13	8900	172.5	240.9	0.79	3.60	2778
H-24	10500	204.8	263.8	0.65	3.25	3077
H-30	11700	226.3	269.7	0.61	3.87	2584
N	11400	213.5	243.1	0.50	4.87	2054

en este sentido. Así, la Figura 2.4a muestra la relación entre X_B y X_m en el caso del OCP. Es sabido que X_m es una medida de la superficie de los carbones activos accesible a las moléculas de adsorbato. Se ha encontrado una relación lineal entre X_B y X_m , sin embargo, la línea recta intercepta el eje de abscisas en un valor de 143 mg/g, lo cual significa que en condiciones dinámicas hay una parte de la superficie del carbón activo, accesible al OCP en condiciones estáticas, que no es alcanzada por dicho compuesto debido al poco tiempo de contacto y, por tanto, mayores problemas de difusión en la estructura porosa de las partículas. En la misma Figura 2.4a, puede verse que la fracción de superficie accesible al OCP

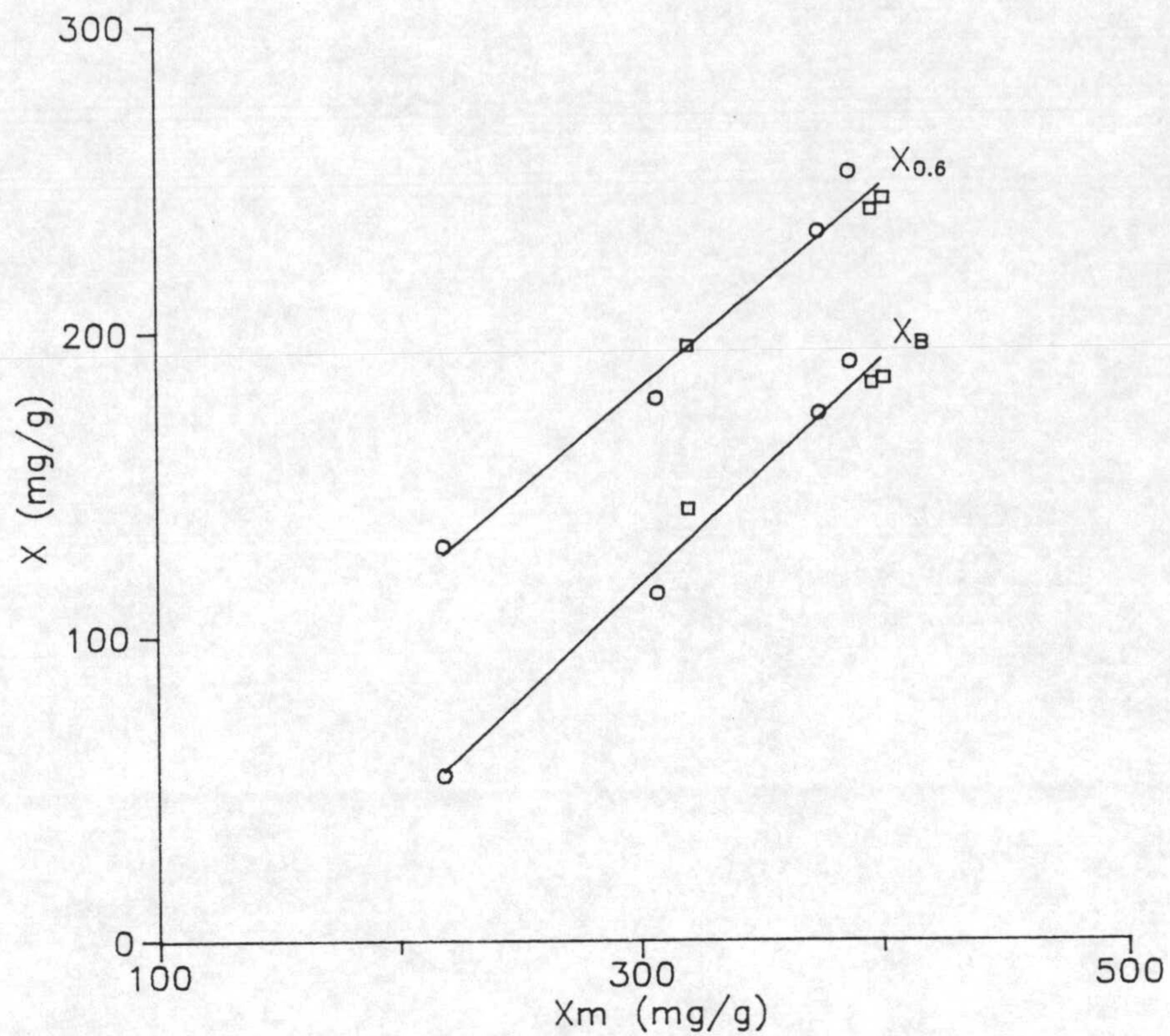


Figura 2.4 a) Representación de las capacidades de adsorción X_B y $X_{0.6}$ frente a la capacidad de adsorción de la monocapa para el OCP.

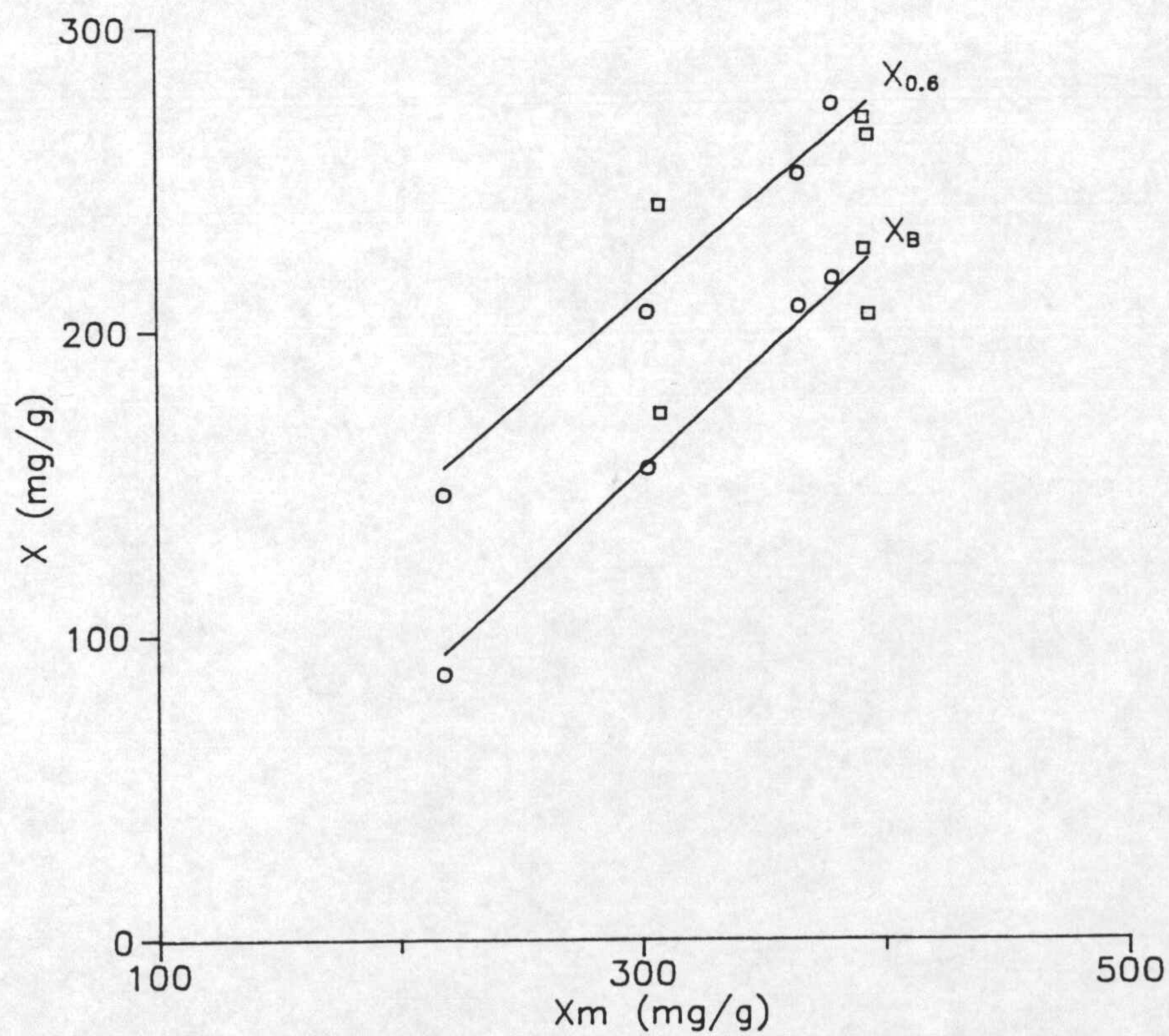


Figura 2.4 b) Representación de las capacidades de adsorción X_B y $X_{0.6}$ frente a la capacidad de adsorción de la monocapa para el MCP.

incrementa con el volumen de disolución que atraviesa el lecho. Así, la línea recta encontrada cuando se representa $X_{0,60}$ frente a X_m intercepta el eje de abscisas a 27 mg/g, indicando que al aumentar el tiempo de contacto la fracción de superficie accesible al OCP se aproxima a la correspondiente al proceso de adsorción en condiciones dinámicas. En el caso del otro isómero, MCP, se encontraron resultados similares (Figura 2.4b) con la única diferencia de que la intersección con el eje tiene lugar a valores más bajos. Así, para X_B y $X_{0,60}$ igual a cero, X_m fué de 105 y 5 mg/g, respectivamente. Estos resultados muestran que la fracción superficial accesible al MCP es mayor que en el caso del OCP, probablemente como consecuencia de su mayor interacción según se dedujo de las experiencias de adsorción en régimen estático.

Por otro lado, es de esperar que X_B pueda relacionarse con la porosidad de los carbones activos. Así, la Figura 2.5 muestra la relación entre la capacidad de adsorción, X_B , y el volumen de poros accesible al agua, $V(H_2O)$. Cuando el volumen varía entre 0.3 y 0.4 $cm^3.g^{-1}$ se produce un gran incremento en X_B , poniendo de manifiesto que entre estos límites la porosidad de los carbones está abierta apropiadamente para eliminar eficientemente tanto el OCP como el MCP del agua. Resultados similares se encuentran cuando se representa $X_{0,6}$ frente a $V(H_2O)$.

Segundo, en la Figura 2.6 puede verse como H_{MTZ} decrece rápidamente con $V(H_2O)$ hasta que este último parámetro alcanza un valor comprendido entre 0.4 y 0.5 $cm^3.g^{-1}$; a partir de este valor H_{MTZ} permanece prácticamente constante, lo que significa que la velocidad del proceso de adsorción, así como la eficiencia del lecho de carbón activo incrementa en este

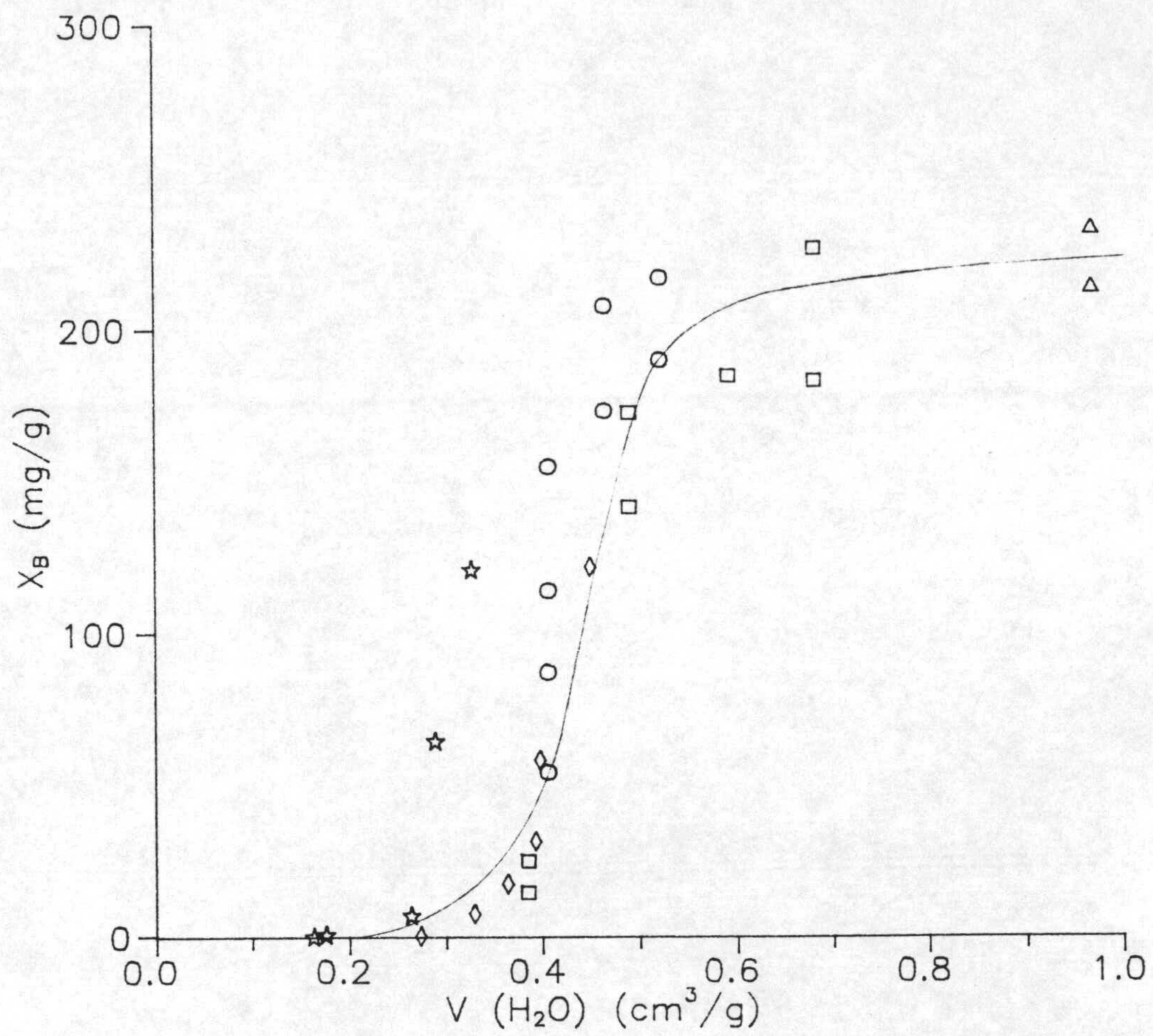


Figura 2.5. Relación entre X_B (para OCP y MCP) y V_{H_2O} en todas las muestras estudiadas.

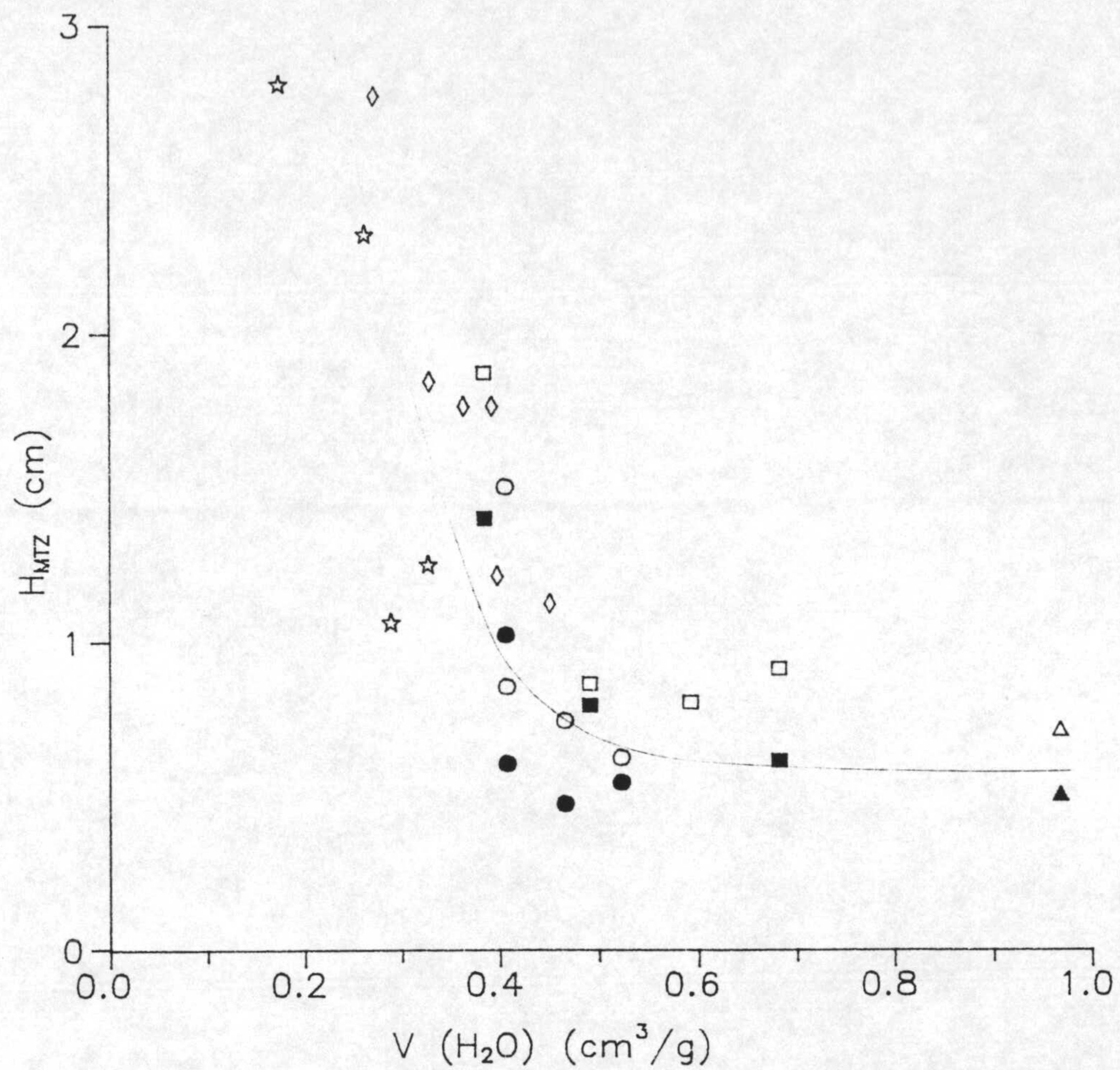


Figura 2.6. Representación de la altura de la zona de transferencia de masa en función del volumen de poros accesible al agua. OCP (○, CASCARA; □, HUESO; ◇, B1DP; ☆, B2DP; △, Norit). MCP (●, CASCARA; ■, HUESO; ▲, Norit).

sentido. Los parámetros R_{MTZ} y t dados en las tablas 2.4 a 2.6 están relacionados también con la eficiencia del lecho, y su variación muestra la misma tendencia. Este incremento en la velocidad del proceso de extracción es una consecuencia de la apertura en porosidad de las muestras de carbón y, por tanto, de un incremento en la velocidad de difusión de las moléculas de adsorbato al interior de los poros.

El efecto de la altura del lecho de carbón sobre sus características ha sido estudiado con los carbones C2 y H2 en el caso del OCP. Las curvas de rotura obtenidas se exponen en las Figuras A.35 y A.36, respectivamente, y las características de las columnas se muestran en la Tabla 2.7. En ambos casos, el volumen de rotura, V_B , puede relacionarse con la altura de la columna mediante las siguientes ecuaciones

$$\text{Muestra C2: } V_B(l) = -6.62 + 5.43h(\text{cm}) \quad (r^2 = 0.999)$$

$$\text{Muestra H2: } V_B(l) = -5.43 + 3.23h(\text{cm}) \quad (r^2 = 0.996)$$

Con objeto de comparar la eficiencia de ambos carbones activos en la eliminación de OCP en condiciones estáticas y dinámicas se representó la dosis de carbón necesaria, en ambos regímenes, para eliminar la cantidad de clorofenol presente en un litro de disolución en función del tiempo de contacto. Los resultados obtenidos se exponen en la Figura 2.7. Esta Figura se obtuvo de los datos de la Tabla 2.7 (dinámico) y de la Tabla 2.2 (estático). Así, en el caso de la muestra C2, para eliminar 10 mg OCP/l, sería necesario en condiciones dinámicas unos 0,06 g de carbón/l y esta dosis no se reduce aunque el tiempo de contacto aumente más de 2 min, mientras en condiciones estáticas sólo se necesitan 0,05 g carbón/l. Estos resultados indican que la eficiencia

Tabla 2.7

Variación en las características de las columnas con la altura del lecho cuando se adsorbe OCP. Tamaño de partícula 0.15-0.25 mm.

Muestra	Altura (cm)	V_B (cm ³)	X_B (mg/g)	$X_{0.6}$	H_{MTZ} (cm)	$R_{MTZ} 10^4$ (cm/min)	t (min/cm)
C-2	1.8	3350	54.1	129.2	1.50	4.46	2242
	3.7	12650	105.8	147.2	1.47	4.09	2445
	5.4	23150	129.0	157.0	1.39	3.76	2660
	7.3	32600	135.8	157.6	1.46	3.81	2625
H-2	1.8	900	14.5	61.7	1.87	9.40	1064
	3.5	5050	43.0	73.1	2.04	8.32	1202
	5.2	11000	64.5	89.3	1.98	6.75	1481
	7.1	17850	76.3	95.5	2.10	6.20	1613

del carbón en condiciones estáticas es ligeramente superior a la máxima obtenida en condiciones dinámicas. Una vez más se pone de manifiesto que las moléculas de clorofenol tienen mayores problemas de difusión para acceder al interior de los poros del carbón cuando éste se extrae en régimen dinámico.

El efecto de la concentración inicial de clorofenol, C_0 , sobre las características de las columnas de carbón activo se ha estudiado en el caso de la muestra C13 y el OCP; las correspondientes curvas de rotura se recogen en la Figura A.37, y las características de las columnas se muestran en la Tabla 2.8. Como es de esperar, V_B disminuye cuando incrementa C_0 , si bien los valores de X_B prácticamente no varían. La relación encontrada entre el volumen de rotura y la concentración inicial es exponencial:

$$V_B(1) = 48.0 Co^{-0,93} (\text{mg/l})$$

Los valores de H_{MTZ} y R_{MTZ} incrementan ligeramente con la concentración inicial Co , sugiriendo que la velocidad de adsorción de OCP es más rápida cuando la disolución es más diluída.

Se ha estudiado también el efecto del pH de la disolución sobre las características de las columnas, para lo cual se escogieron varios carbones activos y dos valores de pH: 2,1 y 10,2, que se ajustaron por adición de disoluciones de HCl y NaOH, respectivamente. Las curvas de rotura obtenidas se exponen en las Figuras A.38 - A.41, y las características de las columnas en las Tablas 2.9 a 2.12. La adsorción, tanto de OCP como de MCP, está favorecida a pH 2.1, según se desprende de los valores más altos de V_B , X_B y $X_{0,6}$ y los más bajos de H_{MTZ} encontrados a este pH para un mismo carbón activo. Sin embargo, los valores de estos parámetros obtenidos a pH ácido (2,1) son, en general, similares a los obtenidos cuando no se adicionaba ningún electrolito (pH ~ 6,2), Tablas 2.9 - 2.12. La menor adsorción a pH básico es, probablemente, debida a la repulsión entre la superficie del carbón, cargada negativamente como consecuencia de la adsorción de grupos hidroxilo, y el adsorbato completamente dissociado como consecuencia del pH básico.

Para comprobar experimentalmente este razonamiento, se determinó la carga superficial de los carbones C-13 y C-24 mediante medidas de la movilidad electroforética de las partículas del carbón en función del pH de la disolución, de acuerdo con la técnica descrita en la introducción (20). Para ello, se usaron suspensiones de los carbones activos (0,01 g, con tamaño de partícula <

0,04 mm) en 50 cm³ de disoluciones de HCl o NaOH de diferente pH. Las medidas de pH se llevaron a cabo en un micropHmetro 2002 de Crison Instruments. Los resultados se exponen en la Figura 2.8, en donde se puede apreciar que, efectivamente, un incremento en el pH de la disolución lleva consigo un incremento en la carga negativa de la superficie del carbón. Como se observa en la Figura, el pH del punto cero de carga, para el cual la superficie del carbón tiene densidad de carga cero, es muy ácido en ambos carbones (C-13 ~ 2.5 y C-24 ~ 3.5), con lo cual a pH = 2,1 estos carbones presentan densidad de carga positiva.

Tabla 2.8

Variación de las características del lecho de carbón activo con la concentración inicial de OCP. Tamaño de partícula 0.15-0.25 mm. W = 0.5 g.

Muestra	Co (mg/l)	VB ₃ (cm ³)	X _B (mg/g)	X _{0.6}	H _{MTZ} (cm)	R _{MTZ} 10 ⁴ (cm/min)	t (min/cm)
	8.1	7020	113.9	178.0	0.85	3.01	3322
C-13	17.4	3350	116.6	196.5	0.91	5.96	1678
	25.7	2400	123.3	213.4	0.92	8.10	1235
	42.0	1475	123.8	211.2	1.02	12.80	781

Tabla 2.9

Características de las columnas de carbón activo frente a la adsorción de OCP a pH 2.1. W = 0.5 g de carbon activo. Tamaño de partícula 0.15 - 0.25 mm.

Muestra	V_{B_3} (cm ³)	X_B (mg/g)	$X_{0.6}$	H_{MTZ} (cm)	$R_{MTZ} 10^4$ (cm/min)	t (min/cm)
C-2	4450	77.1	130.9	1.02	4.64	2155
C-13	6500	116.6	189.5	0.95	3.33	3003
C-24	10650	191.8	229.1	0.48	3.37	2970
C-30	10700	177.9	230.3	0.62	3.29	3040
H-2	1250	23.9	71.3	1.66	9.30	1075
N	10075	185.9	221.7	0.68	4.92	2033

Tabla 2.10

Características de las columnas de carbón activo frente a la adsorción de OCP a pH 10.2. W = 0.5 g de carbón activo. Tamaño de partícula 0.15 - 0.25 mm.

Muestra	V_{B_3} (cm ³)	X_B (mg/g)	$X_{0.6}$	H_{MTZ} (cm)	$R_{MTZ} 10^4$ (cm/min)	t (min/cm)
C-2	550	12.2	52.1	2.02	14.80	676
C-13	1820	40.1	96.3	1.54	8.61	1162
C-24	2800	61.6	111.8	1.32	7.98	1253
C-30	3550	78.1	120.8	1.06	7.78	1285
H-2	200	4.4	23.6	2.12	3.21	311
N	3700	81.0	115.3	1.28	1.10	909

Tabla 2.11

Características de las columnas de carbón activo frente a la adsorción de MCP a pH 2.1. W = 0.5 g de carbón activo. Tamaño de partícula 0.15 - 0.25 mm.

Muestra	V_{B_3} (cm ³)	X_B (mg/g)	$X_{0.6}$	H_{MTZ} (cm)	$R_{MTZ} 10^4$ (cm/min)	t (min/cm)
C-2	3900	76.1	131.0	1.03	4.21	2374
C-13	6280	123.5	188.0	0.87	3.33	3003
C-24	9520	185.8	237.7	0.62	3.21	3117
C-30	10750	209.8	254.1	0.50	3.08	3245
H-2	1015	18.5	45.7	1.56	15.80	633
N	8475	162.6	205.0	0.87	5.53	1809

Tabla 2.12

Características de las columnas de carbón activo frente a la adsorción de MCP a pH 10.2. W = 0.5 g de carbón activo. Tamaño de partícula 0.15 - 0.25 mm.

Muestra	V_{B_3} (cm ³)	X_B (mg/g)	$X_{0.6}$	H_{MTZ} (cm)	$R_{MTZ} 10^4$ (cm/min)	t (min/cm)
C-2	960	19.2	61.2	1.80	11.79	848
C-13	2975	59.2	118.3	1.25	6.54	1530
C-24	5012	100.6	155.2	0.96	5.21	1918
C-30	5041	99.8	155.0	0.98	5.39	1855
H-2	190	3.9	13.0	1.43	54.34	184
N	5375	109.0	133.8	0.75	9.32	1073

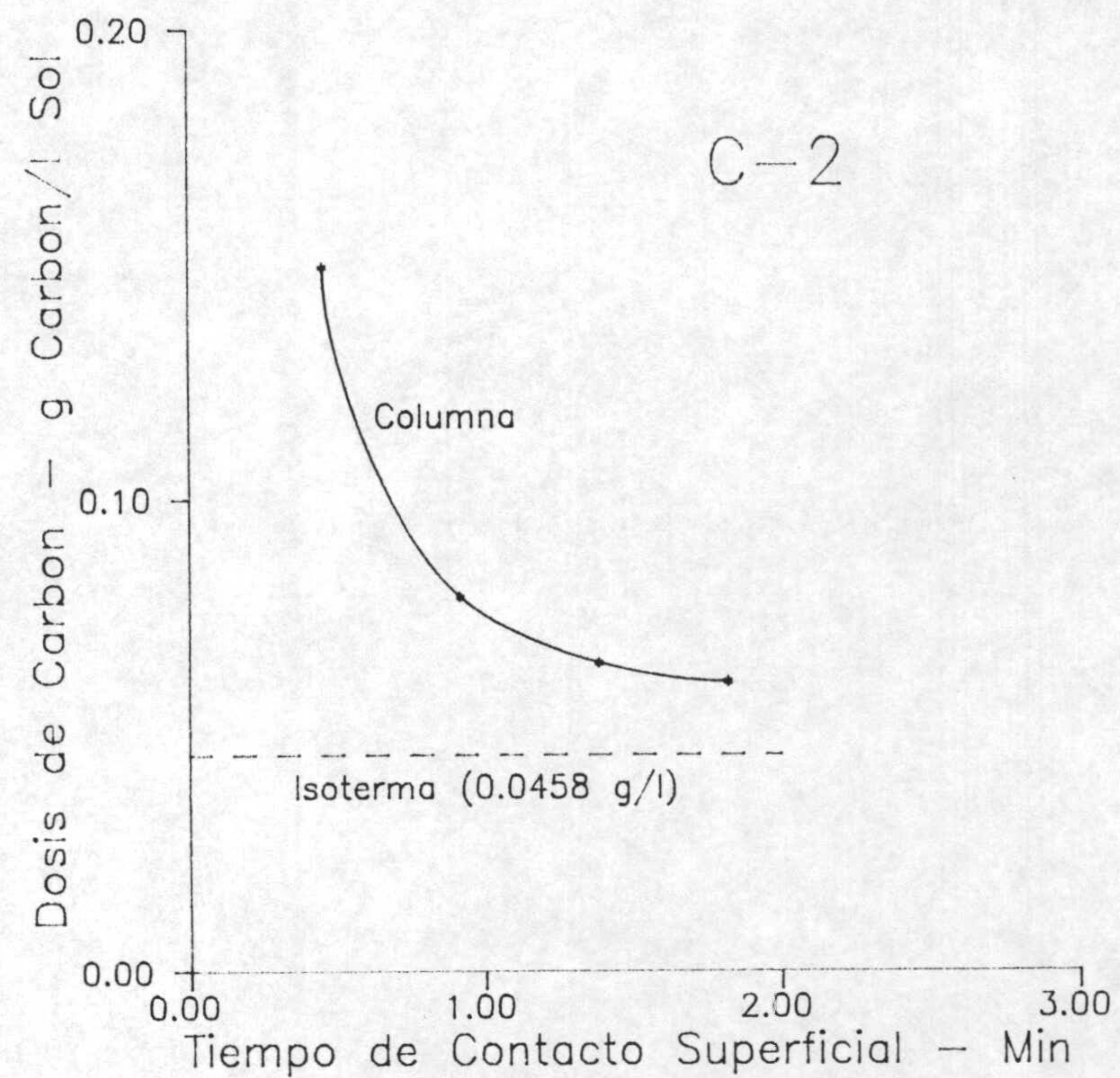
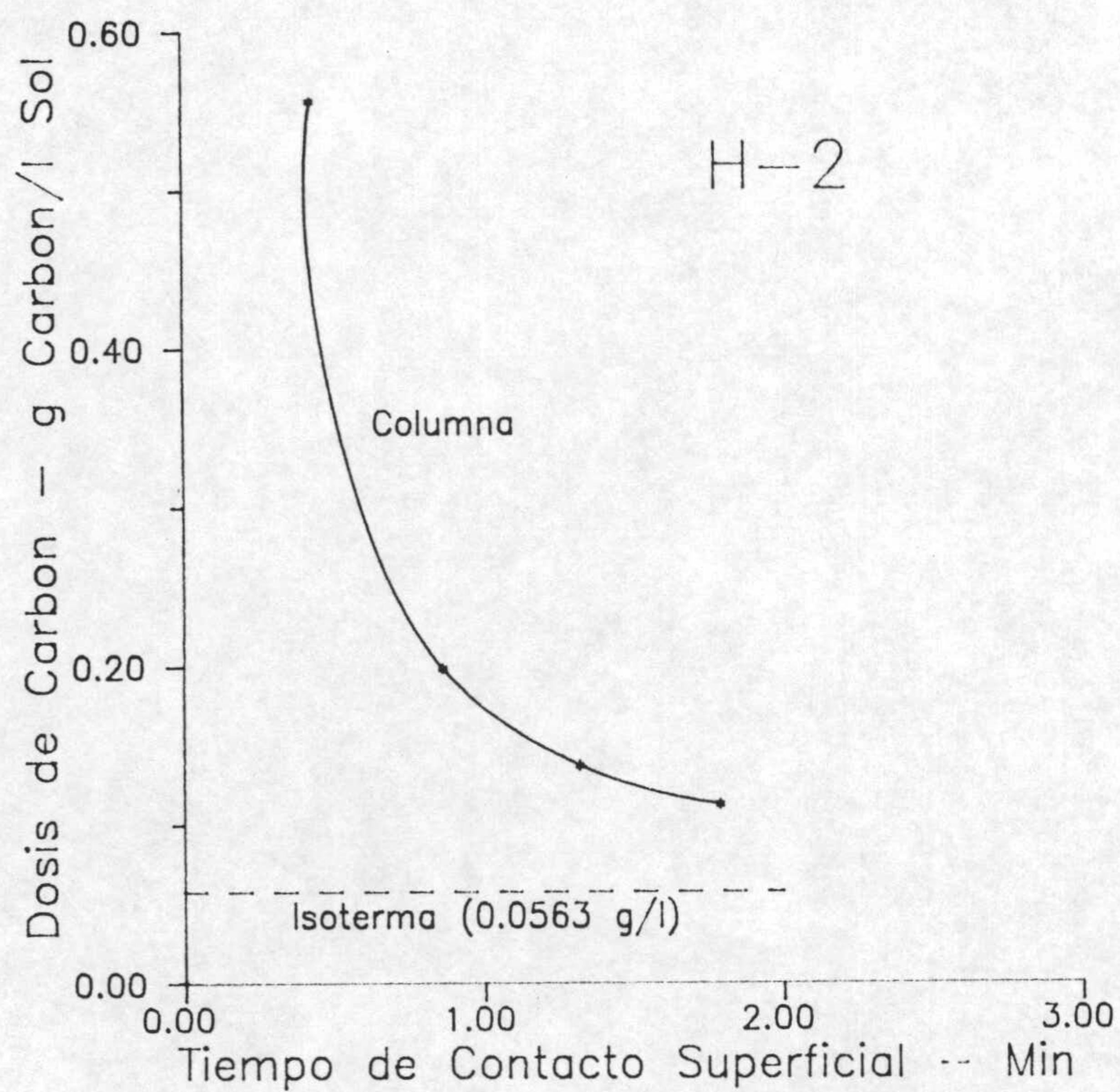


Figura 2.7. Relación entre la cantidad de carbón necesaria para eliminar todo el OCP de 1 l. de disolución de 10 ppm de concentración y el tiempo superficial de contacto para OCP.

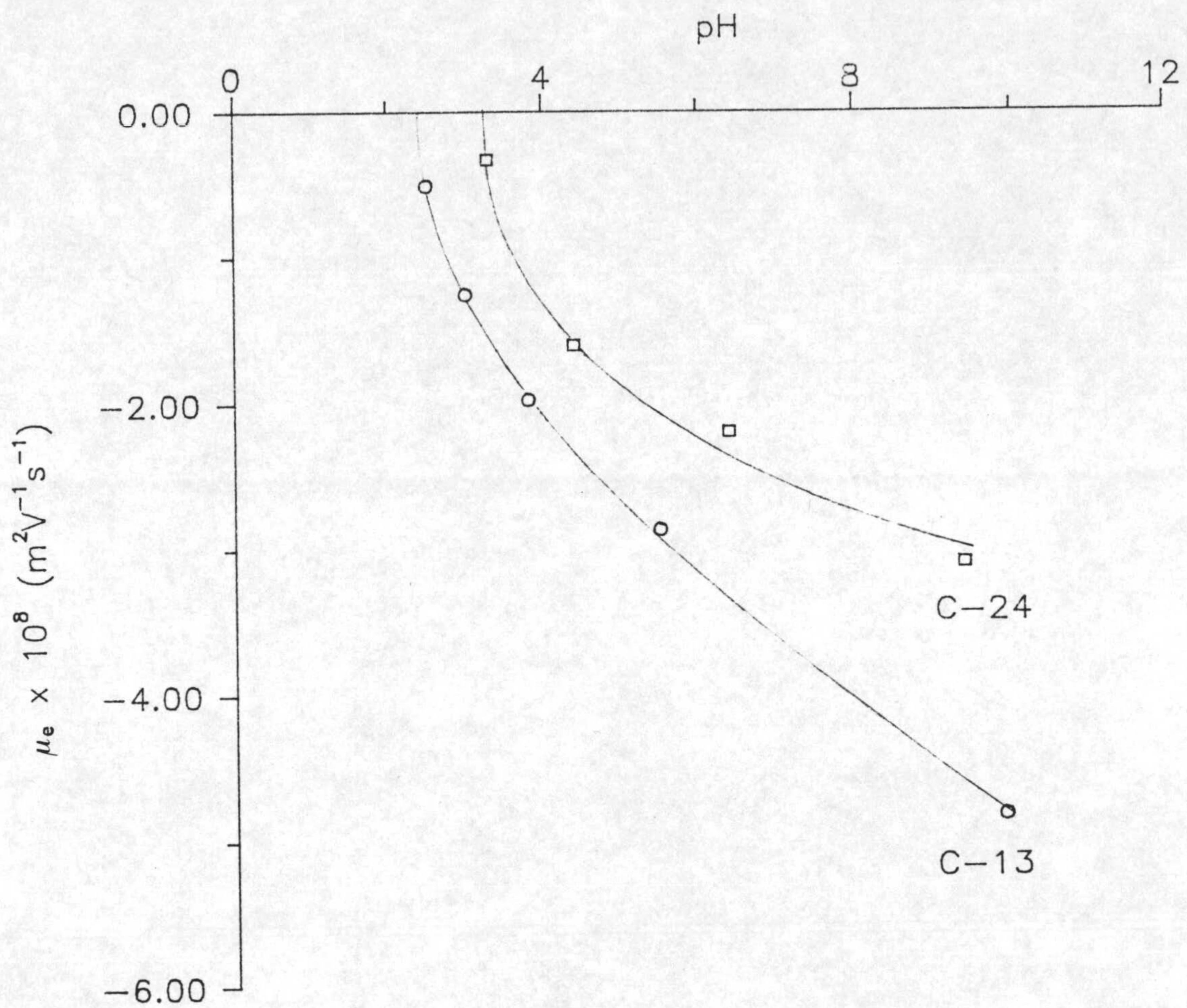


Figura 2.8. Representación de la movilidad electroforética de los carbones activos en función del pH.

BIBLIOGRAFIA

1. J.S. Mattson y H.B. Mark, Jr., "Activated Carbon Surface Chemistry and adsorption from solution", Marcel Dekker, Inc., New York, 1971.
2. "Carbon Adsorption Handbook" (P.N. Cheremisinoff and F. Ellerbusch, Eds.) Ann Arbor Science Publishers, Michigan (1978).
3. O.P. Mahajan, C. Moreno Castilla y P.L. Walker, Jr., Sep. Sci. Technol. **15** (10), 1733 (1980).
4. E. Utrera Hidalgo, C. Moreno Castilla, J. Rivera Utrilla y M.A. Ferro García, en Carbon'88. (B. McEnaney and T.J. Mays, Eds.), p. 176. IOP Publishing Ltd. Bristol (1988).
5. E. Utrera Hidalgo, J. Rivera Utrilla, C. Moreno Castilla y M.A. Ferro García, Ext. Abstr. 29th Biennial Conference on Carbon. P. 62. University Park, P.A. USA. (1989).
6. A. Linares Solano, J.D. López González, M. Molina Sabio y F. Rodríguez Reinoso, J. Chem. Tech. Biotechnol. **30**, 65 (1980).
7. F. Rodríguez Reinoso, J.D. López González y C. Berenguer, Carbon **20**, 513 (1982).
8. M.A. Ferro García, F. Carrasco Marín, J. Rivera Utrilla, E. Utrera Hidalgo y C. Moreno Castilla, Carbon, en prensa.

9. I. Fernandez Morales, F.J. López Garzón, A. López Peinado, C. Moreno Castilla y J. Rivera Utrilla, *Fuel* **64**, 666 (1985).
10. P.L. Walker, Jr. y K.A. Kini, *Fuel* **44**, 453 (1965).
11. A.L. McClellan y H.F. Harnsberger, *J. Colloid Interface Sci.* **23**, 557 (1967).
12. M.M. Dubinin, "Chemistry and Phisycs of Carbon", vol. 2, p. 51 Ed. P.L. Walker, Academic Press. New York (1968).
13. H. Marsh y B. Rand, *J. Colloid Interface Sci.*, **33**, 101 (1970).
14. F. Rodríguez Reinoso, J.M. Martín Martínez, M. Molina Sabio, R. Torregrosa Maciá y J. Garrido Segovia, *J. Colloid Interface Sci.*, **106**, 315 (1985).
15. S.J. Gregg y K.SW. Sing, "Adsorption Surface Area and Porosity". 2ª ed. Academic Press. Londres (1982).
16. J. Rivera Utrilla, M.A. Ferro García, A. Mata Arjona y C. González Gómez, *J. Chem. Tech. Biotechnol*, **34A**, 243 (1984).
17. J. Rivera Utrilla y M.A. Ferro García, *Carbon* **25**, 645 (1987).
18. C.H. Giles, T.H. MacEwan, S.N. Nakhwa y D. Smith, *J. Chem. Soc.*, **786**, 3973 (1960).

19. O.P. Mahajan y P.L. Walker, Jr., en "Analytical Methods for Coal and Coal Products" (C. Karr, Jr., Eds.), 1, p. 125. Academic Press, New York, 1978.
20. Galisteo González, F., de las Nieves, F.J., Cabrerizo M. and Hidalgo Alvarez, R., Progress in Colloid and Polymer Science 81, "Surfactants and Macromolecules: Self Assembly at Interfaces and in Bulk", in press.

ADSORCION DE ACIDOS GALICO Y TANICO POR CARBONES ACTIVOS

Capítulo Tercero

3. ADSORCION DE ACIDOS GALICO Y TANICO POR CARBONES ACTIVOS

3.1.- Introducción

Las sustancias húmicas se encuentran en la mayor parte de las aguas superficiales del planeta, debido a la caída de vegetación procedente de la foresta que puebla las riberas de ræos, lagos, etc. Estos productos orgánicos son complejos, siendo normalmente aromáticos, de naturaleza ácida; y se considera al ácido gálico como la estructura básica de estos productos. Así, la materia orgánica que se encuentra en las aguas superficiales se encuentra formada esencialmente por productos de polimerización del ácido gálico tales como los ácidos tánico, fúlvico y húmico (1). Estos compuestos generalmente dan coloración a las aguas. También pueden reaccionar con el cloro, añadido al agua como desinfectante, produciendo compuestos orgánicos nocivos. Debido a ésto, desde un punto de vista medioambiental resulta de gran interés la eliminación de los productos arriba mencionados de las aguas.

Como se ha comentado en un capítulo anterior, los carbones activos se pueden utilizar para eliminar contaminantes del agua debido, esencialmente, a su gran área superficial y porosidad (2-8) que, mediante tratamientos oportunos, se pueden desarrollar adecuadamente para incrementar su eficiencia en la eliminación de una molécula concreta de contaminante.

Así pues, el objetivo primordial de este trabajo es estudiar la eliminación de ácidos gálico y tánico de disoluciones acuosas mediante lechos de carbón activo. Estos carbones activos proceden de lignitos españoles, cáscara de almendra y hueso de aceituna. También se utilizó un carbón activo comercial.

3.2.- Experimental

Los carbones activos empleados como adsorbentes en este estudio se obtuvieron de diferentes materiales de partida, tales como: cáscaras de almendras, huesos de aceitunas y lignitos españoles. La mayoría de estos carbones fueron ya usados en un trabajo anterior, presentado en el segundo capítulo de esta Memoria, que trata de la eliminación de orto y meta clorofenol, en disoluciones acuosas; y en el cual se encuentran descritos los detalles de las condiciones experimentales usadas para preparar los, así como, los métodos seguidos para caracterizarlos. Se empleará la misma nomenclatura para los carbones que en el trabajo citado. También se ha estudiado un carbón activo comercial (muestra M) suministrado por Merck, cuyas características texturales son: $S(\text{CO}_2) = 802 \text{ m}^2/\text{g}$, $S(\text{N}_2) = 1089 \text{ m}^2/\text{g}$, $(\text{H}_2\text{O}) = 1.741 \text{ g}/\text{cm}^3$, $(\text{Hg}) = 0.814 \text{ g}/\text{cm}^3$, $V_2 = 0.110 \text{ cm}^3/\text{g}$, $V_3 = 0.216 \text{ cm}^3/\text{g}$, $V(\text{H}_2\text{O}) = 0.654 \text{ cm}^3/\text{g}$ y $\text{pH} = 7$. El tamaño de partícula utilizado en todas las experiencias estuvo comprendido entre 0.15 y 0.25 mm, excepto en aquellos casos en que se especifica otro diferente.

Las cinéticas de adsorción de ácido gálico sobre los carbones activos se llevaron a cabo por adición de 100 cm^3 de disolución acuosa de ácido gálico, de la misma concentración, a matraces con 0.1 g de carbón cada uno.

Posteriormente, se introducían en un baño con agitación termostaticado a 298K, y se medía la concentración de cada a diferentes períodos de tiempo. Los resultados obtenidos mostraron que el tiempo de equilibrio, en todos los casos estudiados, era próximo a 24 h.

Las isotermas de adsorción de ácido gálico, sobre los diferentes carbones activos, se obtuvieron por adición de 100 cm³ de disoluciones de ácido gálico, de diferentes concentraciones, a matraces que contenían 0.1 g de carbón; el resto de las condiciones experimentales fueron idénticas a las mantenidas en las experiencias de las cinéticas de adsorción. La concentración de ácido gálico se medía a las 24 h de la puesta en contacto de la disolución con el carbón y, por diferencia con la concentración original, se determinó la cantidad adsorbida. Las isotermas de adsorción correspondientes se obtuvieron representando la cantidad adsorbida, X (mg/g), en función de la concentración de equilibrio.

La eliminación de ácidos gálico y tánico por los carbones activos también se estudió en condiciones dinámicas, utilizando lechos de carbones activos (0.5 g de carbón) en columnas de vidrio de 8 mm de diámetro interno; siguiendo la misma técnica y condiciones experimentales explicadas en el capítulo 2.

La concentraciones de los ácidos gálico y tánico se determinaron por espectrofotometría, a longitudes de onda de 262 y 272 nm, respectivamente. Para ello se utilizó un espectrofotómetro Hitachi, modelo U2000.

3.3.-Resultados y discusión

Las isothermas de adsorción de ácido gálico sobre carbones activos de las series C y H se pueden incluir en el tipo L de la clasificación de Giles (9), lo que indica que a medida que se van ocupando más lugares activos en el sustrato, se va haciendo más difícil para las moléculas de soluto encontrar un sitio vacante disponible para su adsorción. Esto implica que la adsorción de las moléculas de ácido gálico se adsorben, fundamentalmente, en forma plana, o que no hay fuerte competición con el disolvente (10). La Figura 3.1 muestra, como un ejemplo, las isothermas de adsorción obtenidas para la serie de carbones H. El resto de las isothermas se exponen en la Figura A.42.

Todas las isothermas se ajustan a la ecuación de Langmuir, y aplicando esta ecuación se determinaron las capacidades de adsorción y las constantes B. Los resultados obtenidos se exponen en la Tabla 3.1. En las dos series de carbones activos, la capacidad de adsorción aumenta con el tiempo de activación del material de partida, debido a que, en este sentido, incrementa la superficie específica y porosidad de los carbones. Comparando estos valores de B con aquellos correspondientes a los procesos de adsorción de clorofenoles sobre los mismos carbones activos, se aprecia que estos últimos son mucho más altos, (114 - 367 g⁻¹.l), que aquellos correspondientes al ácido gálico. Estos resultados indican que las interacciones de los clorofenoles con la superficie del carbón son más fuertes, lo cual puede ser debido al mayor momento dipolar de los clorofenoles, principalmente orto-clorofenol, con relación al ácido gálico (11).

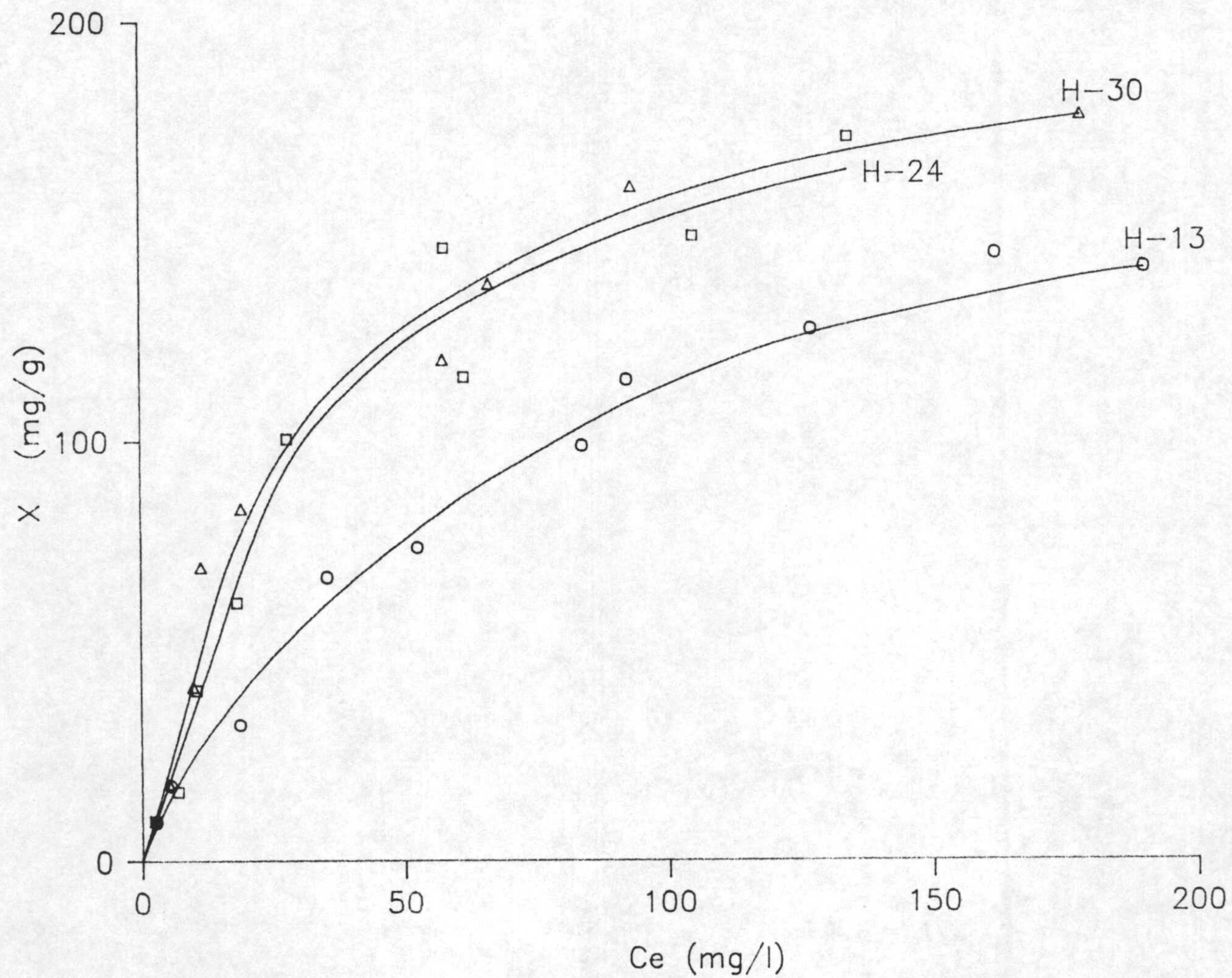


Figura 3.1. Isothermas de adsorción de ácido gálico sobre carbones activos de la serie H.

Tabla 3.1

Datos obtenidos por aplicación de la ecuación de Langmuir a las isotermas de adsorción del ácido gálico.

Muestra	Xm mg.g ⁻¹	B g ⁻¹ .l
C-13	200	18.1
C-24	231	19.2
C-30	245	19.0
H-13	189	15.1
H-24	223	22.3
H-30	223	23.2

Con respecto a la eliminación de ácidos gálico y tánico bajo condiciones dinámicas, se obtuvieron las curvas de rotura correspondientes a los lechos de los diferentes carbones activos. Aquellas correspondientes a la serie de carbones H aparecen representadas en la Figura 3.2, y las restantes en las Figuras A.43 - A.45. A partir de las citadas curvas de rotura, y siguiendo el método ya descrito en el primer capítulo (12), se determinaron las características de cada columna.

En el caso del ácido gálico, la Tabla 3.2 recoge las características de los carbones activos de las series C y H, así como del carbón Merck; y la Tabla 3.3 aquellas correspondientes a los carbones activos preparados a partir de lignitos.

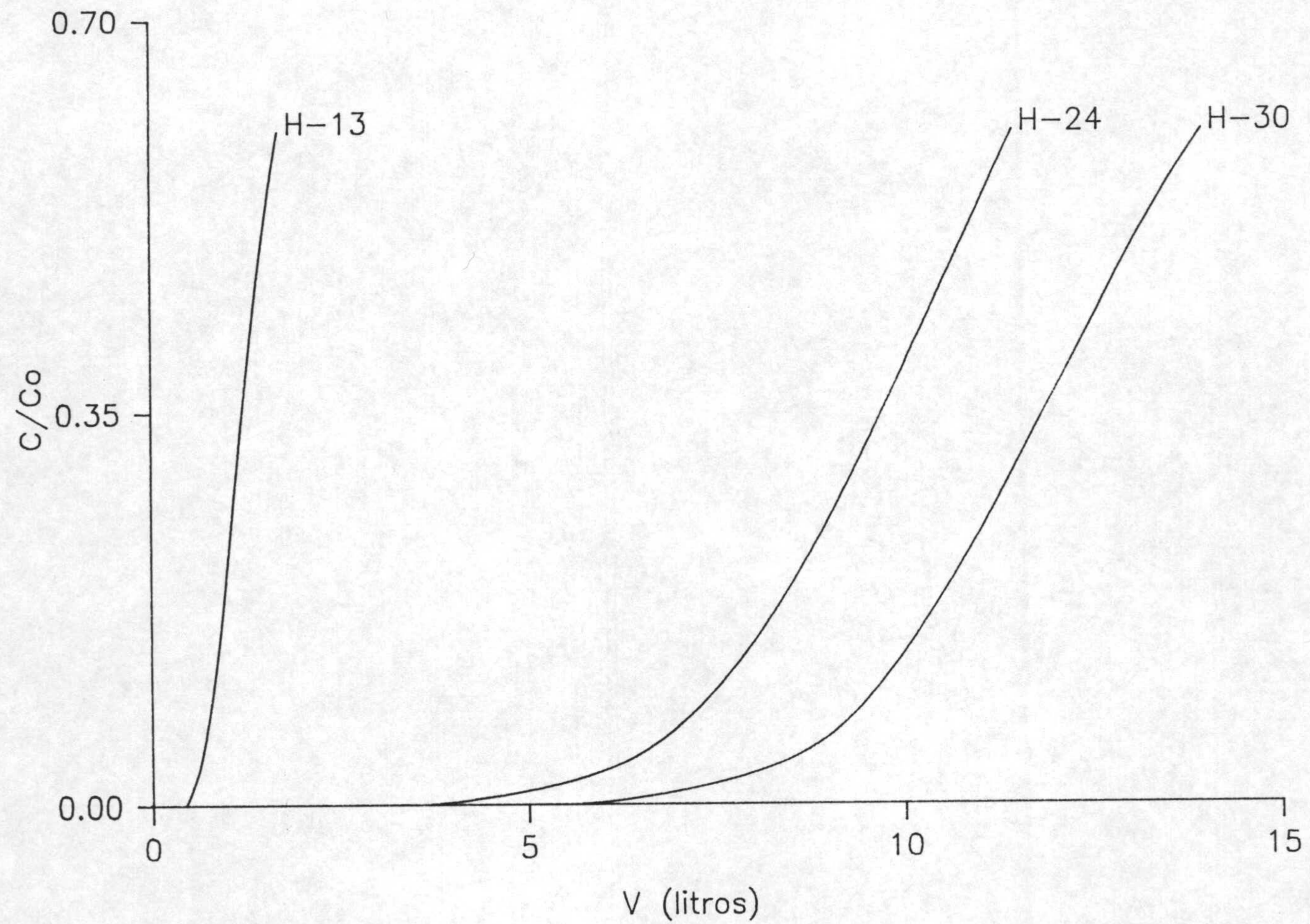


Figura 3.2. Curvas de rotura de diferentes lechos de carbón en la extracción de ácido gálico.

En general, en todas las series de carbones activos, algunas características de las columnas tales como: V_B , X_B , $X_{0.1}$ y $X_{0.6}$ incrementan con la activación dada a los carbones, debido a que en este sentido incrementan la superficie específica y porosidad de los carbones activos.

Como en el caso de los clorofenoles, la capacidad de adsorción de los lechos de carbón parece estar relacionada con el volumen de poros accesible al agua. Así, la Figura 3.3, donde se representa X_B en función de $V(H_2O)$, muestra que la cantidad de ácido gálico eliminado cuando se produce la rotura inicial de la columna, X_B , incrementa progresivamente con el volumen de poros del carbón accesible al agua. Este incremento se hace mayor para $V(H_2O) \geq 0.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Comparando estos resultados con aquellos obtenidos para los clorofenoles (Figura 2.5), se observa que el valor crítico de $V(H_2O)$ en el presente caso ($\sim 0.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) es mayor que el encontrado para los clorofenoles ($0.3 - 0.4 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$). Esta diferencia podría explicarse sobre la base de un menor tamaño molecular para el caso de los clorofenoles; por otra parte, estos fenoles podrían mostrar interacciones electrostáticas menores con las paredes de los poros del carbón. De la Figura 3.3 se deduce que la eliminación de este compuesto se ve favorecida por carbones con alta macroporosidad.

La altura de la zona de transferencia de masas, H_{MTZ} , de las columnas de los carbones activos preparados a partir de subproductos agrícolas, Tabla 3.2, decrece, en ambas series, cuando se aumenta la activación de los carbones desde 13 a 24 horas; sin embargo, un incremento posterior en el tiempo de activación no hace disminuir este parámetro. Puesto que la velocidad del proceso de adsorción sigue una tendencia opuesta a la de los valores

de H_{MTZ} , los resultados anteriores ponen de manifiesto que la apertura en porosidad que se produce en el carbón, cuando este se activa de 13 a 24 horas, tiene lugar en poros de tamaño tal que presentan problemas de difusión a la accesibilidad del ácido gálico a los poros internos. Así, la velocidad de eliminación de ácido gálico que presentan los carbones activados durante 24 y 30 horas es mayor que la velocidad correspondiente a los carbones activados durante 13 horas.

Tabla 3.2

Variación en las características del lecho cuando se adsorbe ácido gálico. Tamaño de partícula 0.15-0.25 mm. $W=0.5$ g.

Muestra	V_{B_3} (cm^3)	X_B	$X_{0.6}$ (mg/g)	H_{MTZ} (cm)	$R_{MTZ} 10^4$ (cm/min)	t (min/cm)
C-13	669	12.2	42.6	2.29	17.36	576
C-24	3550	65.0	170.2	1.71	4.70	2128
C-30	3275	59.7	161.0	1.81	5.13	1949
H-13	584	10.6	25.0	1.90	36.10	277
H-24	5450	100.0	183.2	1.42	5.00	2000
H-30	7500	142.0	232.3	1.42	4.50	2222
M	4325	43.6	229.4	2.26	4.90	2041

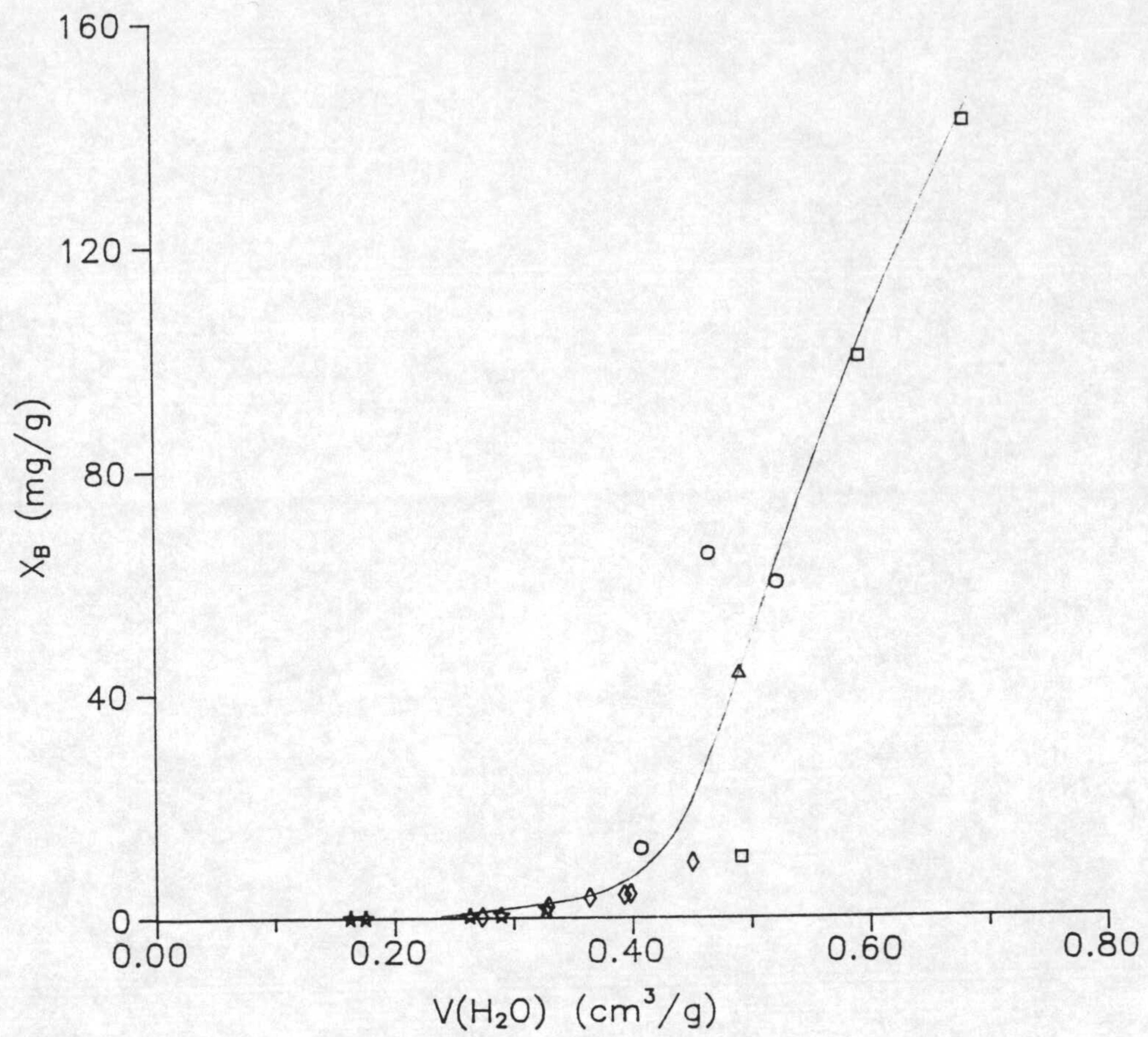


Figura 3.3. Representación de la cantidad de ácido gálico adsorbida, cuando se produce la rotura de la columna, en función del volumen de poros accesible al agua. (○, CASCARA; □, HUESO; ◇, B2DP; △, M).

En el caso de columnas de carbones activos preparados a partir de lignitos, Tabla 3.3, los valores de la zona de transferencia de masas aumentan con la activación de las muestras, esto es, con el porcentaje de quemado. De acuerdo con las observaciones anteriormente expuestas, se debe pensar que los problemas de difusión, para que acceda el ácido gálico al interior de los poros, deben aumentar en este sentido, debido al desarrollo de poros de tamaño crítico. La eficiencia de una columna viene expresada tanto por su capacidad de adsorción como por la velocidad a la que ésta se produce; por esto, los mejores carbones que se pueden usar en estos lechos como adsorbentes son aquellos que poseen gran superficie específica accesible al ácido gálico sin presentar problemas de difusión; es decir, con una altura de zona de transferencia de masas pequeña. Por otra parte, estos lechos de carbón muestran valores de H_{MTZ} mucho menores que los encontrados para algunos carbones activos comerciales usados para la eliminación de fenoles, los cuales, en determinadas condiciones experimentales, presentan una altura de zona de transferencia de masas mayor de 30 cm (12). Los bajos valores de H_{MTZ} que presentan las columnas estudiadas suponen una gran ventaja de nuestros carbones activos desde el punto de vista del diseño y operación de unidades de carbón activo en plantas de extracción.

Tabla 3.3

Variación en las características del lecho cuando se adsorbe ácido gálico. Tamaño de partícula 0.15 - 0.25 mm. W=1.0 g.

Muestra	V_{B_3} (cm ³)	X_B (mg/g)	$X_{0.6}$	H_{MTZ} (cm)	$R_{MTZ} 10^3$ (cm/min)	t (min/cm)
B1DP	5	<0.1	0.2	2.85	286.20	4
" 10 B.O	210	1.9	5.5	2.92	10.50	95
" 11 "	255	2.4	6.6	2.89	8.63	116
" 14 "	375	3.4	13.0	3.85	4.89	204
" 18 "	425	3.9	16.8	4.32	3.70	270
" 22 "	440	4.1	21.4	5.13	2.99	334
" 32 "	1050	9.7	38.2	5.09	1.90	526
B2DP	-	-	-	-	-	-
" 7 %B.O	2	<0.1	0.8	3.12	56.30	18
" 14 "	30	0.3	6.0	3.83	7.08	141
" 23 "	42	0.4	6.1	5.01	8.40	119
" 32 "	160	1.5	14.9	5.30	4.40	227

Por otra parte, se ha estudiado el efecto que produce la presencia de diferentes metales, adicionados al carbón, sobre el proceso de adsorción de ácido gálico. Por ello, se impregnó el carbón C-13 con hierro, por una parte, y con cobre, por otra; y el carbón M con hierro. Para ello se prepararon disoluciones de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en etanol, respectivamente, en concentración de sal tal que la cantidad de metal depositado sobre la superficie del carbón fuese de un 2%, aproximadamente. La disolución se añadía sobre el carbón siguiendo la técnica de impregnación incipiente (13,14); posteriormente se mantenía durante toda la noche a 383K, y entonces se calentaba a 423K, 523K ó 773K en corriente de N_2 ($300 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) durante 1 h. En las Figuras A.46 y A.47 se exponen las curvas de rotura de estos lechos, y la Tabla 3.4 recoge las características de las columnas obtenidas con estas muestras de carbón.

Comparando estos resultados con aquellos correspondientes a las columnas de carbón C-13 y M originales (Tabla 3.2), se aprecia que en el caso del carbón C-13 ambos metales disminuyen la cantidad de ácido gálico extraída por el carbón activo, especialmente el Cu. Si bien era de esperar que ambos metales pudieran actuar como centros activos para la adsorción del compuesto estudiado, debido a su capacidad para formar complejos, los resultados obtenidos indican que esto no es así, puesto que las características texturales de los carbones activos con Fe y Cu no cambian con respecto al carbón C-13 original. La disminución de parámetros tales como V_B , X_B , $X_{0.6}$ y $X_{0.8}$, en comparación con los correspondientes al C-13 sin metal, pueden explicarse asumiendo que las especies metálicas podrían estar ocupando cierta fracción de los centros activos de la superficie del carbón disponibles para la adsorción de ácido gálico.

Tabla 3.4

Variación de las características de las columnas de carbones activos C-13 y M, a los que se le ha soportado Fe o Cu. Tamaño de partícula 0.25 - 0.63. W = 0.5 g.

Muestra	Tem. (K) tratamiento	V_{B_3} (cm^3)	X_B (mg/g)	$X_{0.6}$	H_{MTZ} (cm)	$R_{MTZ} 10^4$ (cm/min)	t (min/cm)
C-13Fe	773	430	8.0	32.0	1.87	21.20	472
C-13Fe	523	280	5.2	17.7	1.71	35.20	284
C-13Cu	523	85	1.5	9.9	2.51	57.70	173
M-Fe	773	3150	31.8	278.2	2.98	4.00	2500
M-Fe	523	2762	27.8	218.3	2.86	4.80	2083
M-Fe	423	2450	24.8	193.7	2.54	5.30	1887

Con objeto de conocer la cristalinidad de los compuestos metálicos depositados sobre el carbón C-13, se han obtenido los diagramas de difracción de rayos-X de estas muestras, los cuales se exponen en la Figura 3.4. Resulta interesante destacar que mientras en el C-13Fe773 no se detectan picos de difracción correspondientes a algún compuesto de hierro; en el caso del C-13Fe523 es posible identificar los picos correspondientes al Fe_2O_3 y Fe_3O_4 . Estos resultados pueden explicar el hecho de que el C-13Fe773 presente mayor capacidad de extracción del ácido gálico que el C-13Fe523 (Tabla 3.4), ya que, mientras que en este último el hierro se podría hallar como una película sobre la superficie del carbón (en fase no cristalina), en el C-13Fe773 las especies anteriormente citadas se

encontrarían en fase cristalina con un tamaño medio de cristal de 4.5 nm, este valor se ha obtenido al aplicar la ecuación de Scherrer (15) a los picos de difracción. Parece evidente que, la morfología de estas últimas partículas y su tamaño disminuye la capacidad de adsorción del carbón en menor extensión que la fase no cristalina. En el caso del C-13Cu523, la especie detectada fué CuO, y su tamaño medio de 5.1 nm.

Los diagramas de rayos-X correspondientes a las muestras de carbón M muestran resultados similares a los expuestos en el caso del carbón C-13. Así, sólo se detectaron picos de difracción en especies metálicas (Fe_2O_3 , Fe_3O_4) en el caso de la muestra M-Fe773. Por tanto, al igual que en el caso anterior, parece claro que la capacidad de adsorción de estos carbones aumenta con la cristalinidad de los óxidos de Fe presentes (M-Fe423 < M-Fe523 < M-Fe773), y en todos los casos la presencia de especies metálicas reduce la capacidad de extracción. Al disminuir la cristalinidad de las especies, también lo hace la altura de la zona de transferencia de masa de los lechos, indicando que el proceso de adsorción se va haciendo más rápido.

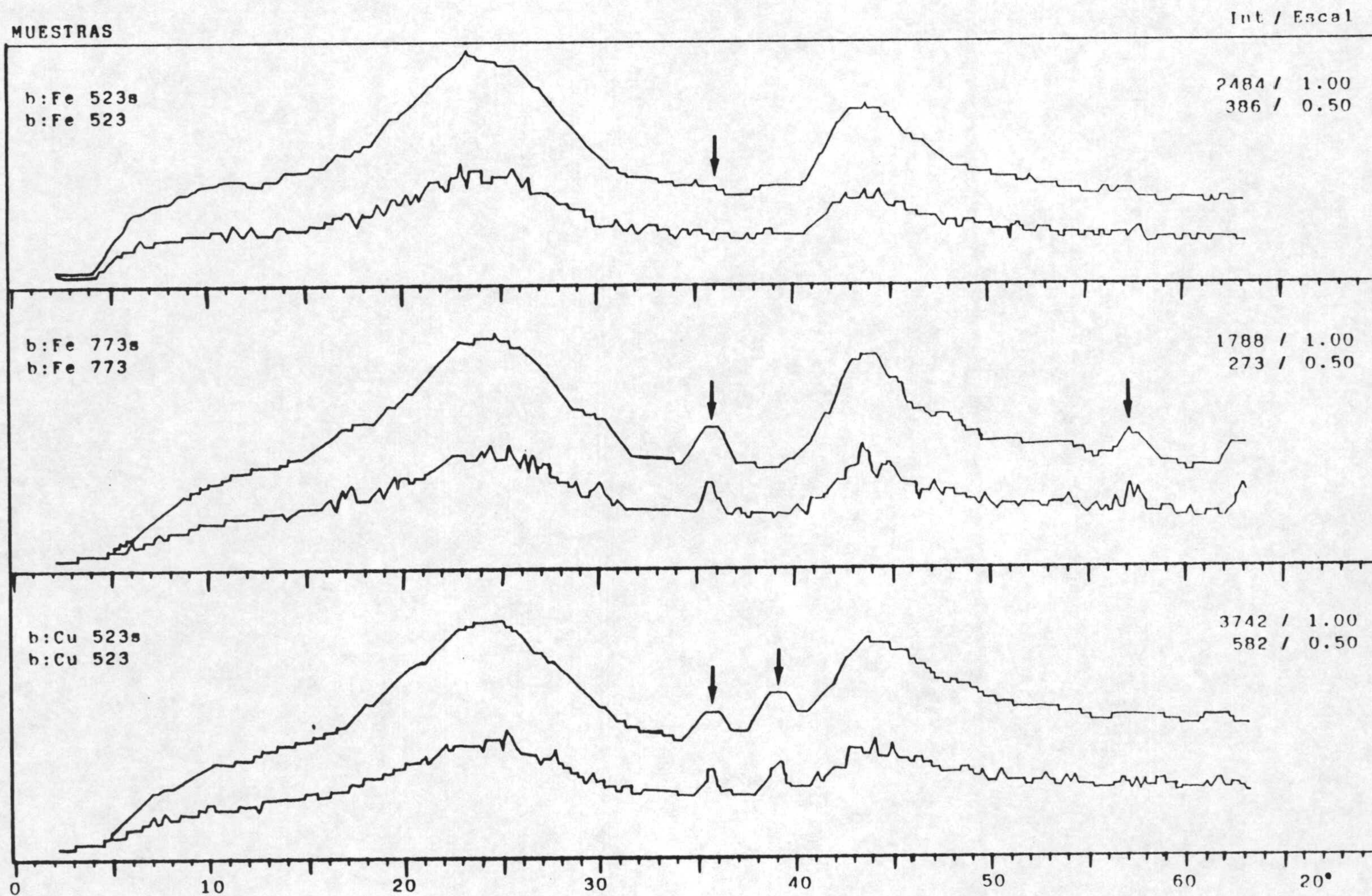


Figura 3.4. Diagramas de Difracción de Rayos X de las muestras de carbón C-13 tratadas con Fe a 523 y 773K, y Cu a 523K.

También se ha estudiado el efecto de la presencia de diferentes electrolitos inorgánicos en la disolución de ácido gálico, sobre las características de las columnas de carbón H-24. Los cationes añadidos a las disoluciones procedían de sus correspondientes cloruros y los aniones de sus sales de potasio. La cantidad de sal adicionada fué la necesaria para conseguir una disolución equimolar con respecto a la de ácido gálico ($5,9 \cdot 10^{-5}$ M). Las curvas de rotura de estos lechos se exponen en las Figuras A.48 - A.51 y las características de las diferentes columnas en la Tabla 3.5.

El tamaño de partícula de carbón utilizado en estas experiencias estaba comprendido entre 0.25 y 0.63 mm, que es mayor que el utilizado en el caso de las columnas cuyos resultados se dan en la Tabla 3.2 (0.15 - 0.25 mm). De la comparación del carbón H-24 en ambas Tablas, se observa claramente que el tamaño de partícula del carbón es un importante parámetro a considerar en la adsorción de ácido gálico, sobre carbones activos, en condiciones dinámicas. La velocidad de adsorción puede variar con el tamaño de partícula utilizado, puesto que para que ésta se produzca es necesaria la migración del adsorbato desde la superficie externa del carbón a los lugares en los cuales va a tener lugar el proceso de adsorción, siendo este el primer factor determinante de la velocidad del proceso, el cual se encuentra favorecido cuando el tamaño de partícula es menor, ya que, en este caso, el adsorbato necesita recorrer menos "distancia" para acceder a todos los lugares en los que se produce la adsorción. Este hecho queda ilustrado al comparar los resultados obtenidos para el carbón H-24 expuestos en las Tablas 3.2 y 3.5. Así, cuanto más pequeño es el tamaño de partícula, más rápida es la difusión del ácido gálico en el interior del carbón y, por tanto, parte, más pequeña es la zona

de transferencia de masas, H_{MTZ} .

Tabla 3.5

Variación de las características de las columnas de carbón activo H-24 con la presencia de diferentes electrolitos en la disolución de ácido galico. Tamaño de partícula 0.25 - 0.63. W = 0.5 g.

Electrolito	V_{B_3} (cm^3)	X_B (mg/g)	$X_{0.6}$	H_{MTZ} (cm)	$R_{MTZ} 10^4$ (cm/min)	t (min/cm)
-	550	10.1	66.0	2.39	11.90	840
LiCl	250	4.5	139.0	3.03	5.67	1764
NaCl	500	9.0	77.4	2.86	10.50	952
KCl	900	16.9	79.5	2.62	10.60	943
KBr	1175	21.2	94.7	2.49	8.57	1167
KI	1250	23.2	102.3	2.45	8.30	1205
K_2SO_4	1000	18.2	134.4	2.80	6.11	1637
KNO_3	1450	27.2	101.1	2.42	7.70	1299
KSCN	250	4.7	109.2	3.14	8.02	1247
$MgCl_2$	1100	19.9	150.9	2.64	5.36	1866
$CaCl_2$	1800	32.3	154.7	2.51	5.58	1792
$BaCl_2$	450	7.9	89.2	2.91	8.83	1133

Los electrolitos añadidos a la disolución incrementan el valor de $X_{0,6}$. Si bien la presencia de electrolitos hace en algunos casos que X_B se haga menor. Esto lleva consigo el que la diferencia entre $X_{0,6}$ y X_B sea mayor cuando se adicionan electrolitos a la disolución, lo que indica que el proceso de extracción se hace más lento. Este hecho se deduce también de los valores de H_{MTZ} , puesto que, en todos los casos, la presencia de un electrolito añadido a la disolución de ácido gálico incrementa éstos valores. Esta mayor lentitud en el proceso de adsorción puede deberse a la competición entre el anión del electrolito y el ácido gálico por adsorberse sobre la superficie del carbón.

Con objeto de explicar los resultados de la Tabla 3.5, fundamentalmente las diferencias en la capacidad de adsorción del carbón al adicionar diferentes electrolitos, se ha hecho un estudio de la movilidad electroforética de las partículas del carbón en presencia de disoluciones que contenían los anteriores electrolitos en concentraciones 10^{-3} M de los mismos. Las muestras a las que se les medía la movilidad electroforética contenían 0.01 g de carbón, de tamaño de partícula menor de 0.04 mm de diámetro, en contacto con 50 ml de las anteriores disoluciones 10^{-3} M, así como del correspondiente electrolito y ácido gálico, también en concentración 10^{-3} M de éste ácido. Los detalles del método experimental seguido se pueden encontrar en la referencia (82) del primer capítulo. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 3.6 y ponen de manifiesto lo siguiente:

a) En todos los casos estudiados la densidad superficial de carga de las partículas es negativa.

b) Si se considera los valores de μ_e en el caso de las disoluciones con distintos electrolitos, y en ausencia de ácido gálico, se observa que son aniones los que se adsorben específicamente en la superficie del carbón, como indican los valores negativos de la movilidad electroforética. Este hecho ha sido también observado por otros autores (15, Capítulo 1). Esta adsorción va a depender de la naturaleza del anión y del catión. Así, μ_e es más negativa al aumentar el tamaño y carga del anión, es decir, al aumentar la polarizabilidad del anión; por ejemplo, en el caso de los haluros de potasio el ioduro es el que presenta el menor valor. Encontrándose la mayor movilidad en el caso del sulfato.

La naturaleza del catión también influye en los valores de μ_e , en el sentido de disminuir este valor al aumentar el poder polarizante del catión. Por ejemplo, en el caso de los haluros de los alcalinos el de litio es el que hace que la movilidad sea menor, y en el caso de los alcalinoterreos la menor movilidad se obtiene cuando se utiliza $MgCl_2$ como electrolito.

Aunque el poder polarizante de los alcalinoterreos es mayor que el de los alcalinos, los mayores valores de μ_e obtenidos en el primer caso se deben a la naturaleza del contraión (ión que se encuentra en la doble capa), pues éstos presentan doble carga, lo que está de acuerdo con la regla de Schulze-Hardy, la cual tiene en cuenta la diferencia en valencia de los contraiones en la floculación de partículas coloidales (16).

c) Cuando en el medio además del electrolito se adiciona ácido gálico los valores de densidad superficial de carga, aunque siguen siendo negativos, son menores en valor absoluto, lo que indica que hay una competición

entre los aniones del electrolito y las moléculas de ácido gálico por adsorberse sobre la superficie del carbón.

Tabla 3.6

Movilidad electroforética de las partículas del carbón activo H-24.

	$\mu_e \cdot 10^8 \text{ (m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$		$X_{0.6}$ (mg/g)
	Electrolito	Electrolito+Ac.Gálico	
Sin electrolito	-	-1.56	66.0
LiCl	-4.84	-3.83	139.0
NaCl	-4.66	-2.66	77.4
KCl	-4.44	-2.79	79.5
KBr	-4.56	-2.47	94.7
KI	-4.82	-3.01	102.3
K_2SO_4	-5.10	-4.00	134.4
KNO_3	-4.94	-4.16	101.1
KSCN	-4.80	-3.85	109.2
MgCl_2	-2.70	-2.02	150.9
CaCl_2	-2.49	-1.89	154.7
BaCl_2	-1.84	-1.83	89.2

d) En general, la capacidad de adsorción del carbón frente al ácido gálico (representada por $X_{0,6}$) aumenta al aumentar el electrolito la densidad superficial de carga negativa del carbón. Es de destacar los altos valores que se obtienen en el caso del K_2SO_4 y $LiCl$. Con los cloruros de magnesio y calcio se obtienen los mayores valores de $X_{0,6}$ aunque los valores de μ_e son más elevados que en el caso en que se adicionó sales de metales monovalentes. Esta aparente contraposición es debida al hecho de que el contraión situado en la doble capa es divalente.

Por último, se ha estudiado el proceso de adsorción de ácido tánico, en régimen dinámico, en los carbones activos procedentes de residuos agrícolas (series C y H) y en el carbón activo comercial M. Las curvas de rotura de las diferentes columnas se exponen en las Figuras A.52 y A.53, y las características de las mismas en la Tabla 3.7. En general, el volumen de rotura y las capacidades de adsorción del carbón, a las diferentes fracciones de rotura, aumentan con el tiempo de activación al que han sido sometidos los carbones, ya que en este sentido aumenta la superficie y la porosidad de los carbones (Tabla 2.1).

La capacidad de adsorción de estos carbones hacia el ácido tánico es relativamente baja, siendo mucho más pequeña que la que presentan para el ácido gálico (Tabla 3.1). Estos resultados son lógicos si se tienen en cuenta las diferencias en tamaño entre ambos adsorbatos. Es sabido (16), que los ácidos tánicos son sustancias que químicamente no constituyen una sola unidad, sino que son mezclas de glucósidos, combinaciones de glucosa y ácido gálico, dando lugar a esteres de distintos pesos moleculares. Por tanto, estas especies químicas, debido a su gran tamaño, van a ser inaccesibles a la superficie

Tabla 3.7

Variación en las características del lecho cuando se adsorbe ácido tánico. Tamaño de partícula 0.15-0.25 mm. W=2.0 g.

Muestra	V_{B_3} (cm ³)	X_B (mg/g)	$X_{0.6}$	H_{MTZ} (cm)	$R_{MTZ} 10^2$ (cm/min)	t (min/cm)
C-13	130	0.6	3.4	11.14	2.37	42
C-24	260	1.3	6.6	11.35	1.25	80
C-30	200	1.0	4.3	10.10	1.70	59
H-13	80	0.4	1.3	9.83	6.42	16
H-24	140	0.7	2.1	9.40	3.89	26
H-30	233	1.2	3.0	10.86	3.73	27
M	152	0.8	2.5	12.30	4.24	24

del carbón, que en su mayor parte va a estar localizada en los poros de diámetro pequeño (Tabla 2.1). Por otra parte, tanto las curvas de rotura, Figuras A.52 y A.53, como los elevados valores de altura de zona de transferencia de masa, indican que este proceso de extracción es relativamente lento, posiblemente debido a los problemas de difusión que deben de presentar estos adsorbatos para acceder al interior de ciertos poros.

A la vista de estos resultados, queda claro que para mejorar el rendimiento del proceso de adsorción de ácido tánico sería imprescindible desarrollar la macroporosidad de los carbones activos.

BIBLIOGRAFIA

1. R. Kunin, "176th National Meeting of American Chemical Society", **18** (2), 207 (1978).
2. P.N. Cheremisinoff y F. Ellerbusch, "Carbon Adsorption Handbook" Ann Arbor Science Publishers, Michigan (1978).
3. D.P. Mahajan, C. Moreno Castilla y P.L. Walker, Jr., Sep. Sci. Technol., **15** (10), 1733 (1980).
4. J. Rivera Utrilla y M.A. Ferro García, Carbon, **25** (5), 645 (1987).
5. M.A. Ferro García, J. Rivera Utrilla, J. Rodríguez Gordillo e I. Bautista Toledo, Carbon, **26** (3), 363 (1988).
6. E. Utrera Hidalgo, C. Moreno Castilla, J. Rivera Utrilla y M.A. Ferro García, en Carbon'88 (B. McEnaney y T.J. Mays, Eds.), p. 176. IOP Publishing Ltd. Bristol (1988).
7. E. Utrera Hidalgo, J. Rivera Utrilla, C. Moreno Castilla y M.A. Ferro García, Ext. Abstr. 29th Biennial Conference on Carbon, p. 62. University Park, P.A. USA (1989).
8. M.A. Ferro García, F. Carrasco Marín, J. Rivera Utrilla, E. Utrera Hidalgo y C. Moreno Castilla, Carbon, en prensa.

9. C.H. Giles, T.H. MacEwan, S.N. Nakhwa y D. Smith, J. Chem. Soc., **786**, 3973 (1960).
10. O.P. Mahajan, C. Moreno Castilla y P.L. Walker, Jr., Sep. Sci. Technol. **15** (10), 1733 (1980).
11. M. Rozwadowski, J. Siedlewski y R. Wojsz, Carbon, **17**, 411 (1978).
12. J.S. Zogorski y S.D. Faust, "Operational Parameters for Optimum removal of Phenolic Compounds from Polluted Waters by columns of Activated Carbon", en "Carbon Adsorption Handbook", Ann Arbor Science Publishers, Michigan (1978).
13. M.A. Vannice, J. Catal., **37**, 449 (1975).
14. F. Rodríguez Reinoso, J.D. López González, C. Moreno Castilla, A. Guerrero Ruiz e I. Rodríguez Ramos, Fuel, **63**, 1089 (1984).
15. E.W. Washburn, Proc. National Acad. Sci., **7**, 115 (1979).
16. J.T. Cookson, Jr. "Adsorption Mechanisms: The chemistry of Organic Adsorption on Activated Carbon", en "Carbon Adsorption Handbook", Ann Arbor Science Publishers, Michigan (1978).
17. Berl - Lunge D'ans "Métodos de Analisis Químico Industrial".

CONCLUSIONES

Capítulo Cuarto

4. CONCLUSIONES

1. Tanto en los carbones procedentes de subproductos agrícolas, como en los obtenidos a partir de carbones minerales la superficie aparente aumenta con el tiempo de activación al que se somete el material de partida, llegando a alcanzar valores superiores a $1300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ cuando dichos productos se activan durante 30 h.
2. En todos los carbones activos, los valores de superficie determinados mediante la adsorción de CO_2 a 273K son mayores que los obtenidos a partir de la adsorción de N_2 a 77K, lo que indica que todos los carbones presentan una fracción de porosidad de tamaño crítico que no es accesible al N_2 en las condiciones experimentales utilizadas. Mientras que en los carbones activos procedentes de subproductos agrícolas estos dos valores de superficie, para cada muestra de carbón, se van aproximando a medida que aumenta el tiempo de activación, lo que es indicativo de una apertura de porosidad originariamente cerrada a las moléculas de N_2 , en los obtenidos a partir de carbón mineral las diferencias entre ambos valores, en general, permanecen prácticamente constantes.
3. Los carbones activos procedentes de hueso de aceituna son más meso y macroporosos, a la vez que presentan un mayor volumen de poros accesible al agua, que los obtenidos a partir de cáscara de almendra para el mismo tiempo de activación. Por otra parte, si se

comparan carbones procedentes de subproductos agrícolas con los carbones de similar superficie aparente obtenidos por activación de carbones minerales, los primeros presentan una porosidad y un volumen de poros accesible al agua mayor que los últimos.

4. Los carbones de la serie H y C presentan gran capacidad de adsorción para los clorofenoles en régimen estático, aumentando esta al aumentar el tiempo de activación del carbón. El valor de este parámetro varía entre 218 mg.g^{-1} y 401 mg.g^{-1} . Los valores del parámetro B de la ecuación de Langmuir, aplicada a estos procesos de adsorción, ponen de manifiesto que el meta-clorofenol presenta una mayor interacción con la superficie del carbón que el orto-clorofenol, posiblemente debido a su mayor momento dipolar.
5. El tamaño de partícula del carbón es un parámetro determinante del rendimiento del proceso de extracción de clorofenol en régimen dinámico, no tanto en lo que respecta a la capacidad total de adsorción, que es prácticamente independiente del tamaño de partícula, sino en relación a la velocidad de difusión de las moléculas de adsorbato para alcanzar los centros de adsorción del carbón, que aumenta al disminuir dicho tamaño; ésto hace que el proceso de extracción sea más rápido y que la saturación de la columna sea más homogénea.
6. En todas las series de carbón activo estudiadas, el rendimiento de los lechos de carbón para extraer clorofenol aumenta con el tiempo de activación del carbón, lo que es debido al incremento, en este mismo

sentido, de la superficie aparente y porosidad de las muestras.

7. Se ha detectado una estrecha relación entre el volumen de poros del carbón accesible al agua y su capacidad para adsorber clorofenol en régimen dinámico. Así, cuando dicho volumen varía entre 0.3 y 0.4 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, se produce un gran incremento en la capacidad de adsorción de los carbones, lo que indica que este debe ser el valor mínimo para extraer de las agua, eficazmente, dicho contaminante.
8. En general, los valores de las alturas de la zona de transferencia de masa de los lechos disminuyen con la activación de los carbones, debido a que se produce una apertura de la porosidad de los mismos que hace que aumente la velocidad de difusión de las moléculas de adsorbato al interior de los poros.
9. Se ha encontrado una relación lineal entre el volumen de rotura de los lechos de carbón y la altura de los mismos. Por otro lado, dicho volumen guarda una relación exponencial con la concentración inicial de clorofenol en la disolución.
10. La adsorción de clorofenol por los lechos de carbón está favorecida a valores de pH ácidos, con respecto a los básicos. Como ponen de manifiesto los valores de movilidad electroforética de las partículas de carbón a diferente pH, la menor adsorción a pH básico puede ser debida a la repulsión entre la superficie del carbón, cargada negativamente como consecuencia de la adsorción de grupos hidroxilo, y el adsorbato completamente disociado. Se ha observado que el pH correspondiente al punto cero de carga de los

carbones de la serie C es próximo a 3.

11. Se ha encontrado que la eficiencia de los carbones C-2 y H-2 para extraer clorofenol en condiciones estáticas, es ligeramente superior a la máxima obtenida en condiciones dinámicas, debido fundamentalmente, a los mayores problemas de difusión que encuentran las moléculas de este adsorbato para acceder al interior de los poros del carbón cuando se intenta eliminar en régimen dinámico.
12. La capacidad de los carbones estudiados para adsorber ácido gálico a partir de disoluciones acuosas, tanto en régimen estático como dinámico, es menor que la que presentan en la adsorción de clorofenol. Esto se debe, posiblemente, al menor tamaño y mayor momento dipolar de la molécula de este último compuesto.
13. Como en el caso de los clorofenoles, la capacidad de los lechos de carbón para adsorber ácido gálico está íntimamente relacionada con el volumen de poros del carbón accesible al agua, incrementando dicha capacidad a medida que lo hace este parámetro. Este incremento se hace muy acusado cuando las muestras de carbón presentan un volumen de poros accesible al agua próximo a $0,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.
14. Al adicionar diferentes electrolitos en la disolución de ácido gálico, el rendimiento del proceso de extracción aumenta considerablemente. Este aumento está relacionado con la diferente densidad superficial de carga negativa que presenta el carbón en presencia de los diferentes electrolitos. Se ha detectado una estrecha dependencia entre este parámetro (determinado mediante las correspondientes

medidas de la movilidad electroforética de las partículas de carbón en los diferentes medios) y la naturaleza de los aniones y cationes adicionados. Así, los valores de dicha movilidad aumentan al aumentar la polarizabilidad del anión o el poder polarizante del catión.

16. La capacidad de los carbones procedentes de subproductos agrícolas para adsorber ácido tánico de disoluciones acuosas en régimen dinámico es bastante menor que la que presenta en la adsorción de ácido gálico y clorofenol. Este comportamiento es debido al gran tamaño que tienen las unidades de ácido tánico, lo que hace que la mayor parte de la superficie de los carbones activos, que se encuentra formando poros de diámetro relativamente pequeño, sea inaccesible a las mismas.
17. Las alturas de la zona de transferencia de masa de los lechos de carbón en la extracción de los compuestos orgánicos estudiados aumentan en el orden: clorofenoles < ácido gálico < ácido tánico, aunque en todos los casos estos valores son bastante bajos. Este hecho, unido a la gran capacidad de adsorción que tienen los carbones preparados, hace que éstos presenten una gran eficiencia en el proceso de extracción de dichos compuestos orgánicos de disoluciones acuosas en régimen dinámico.

A P E N D I C E

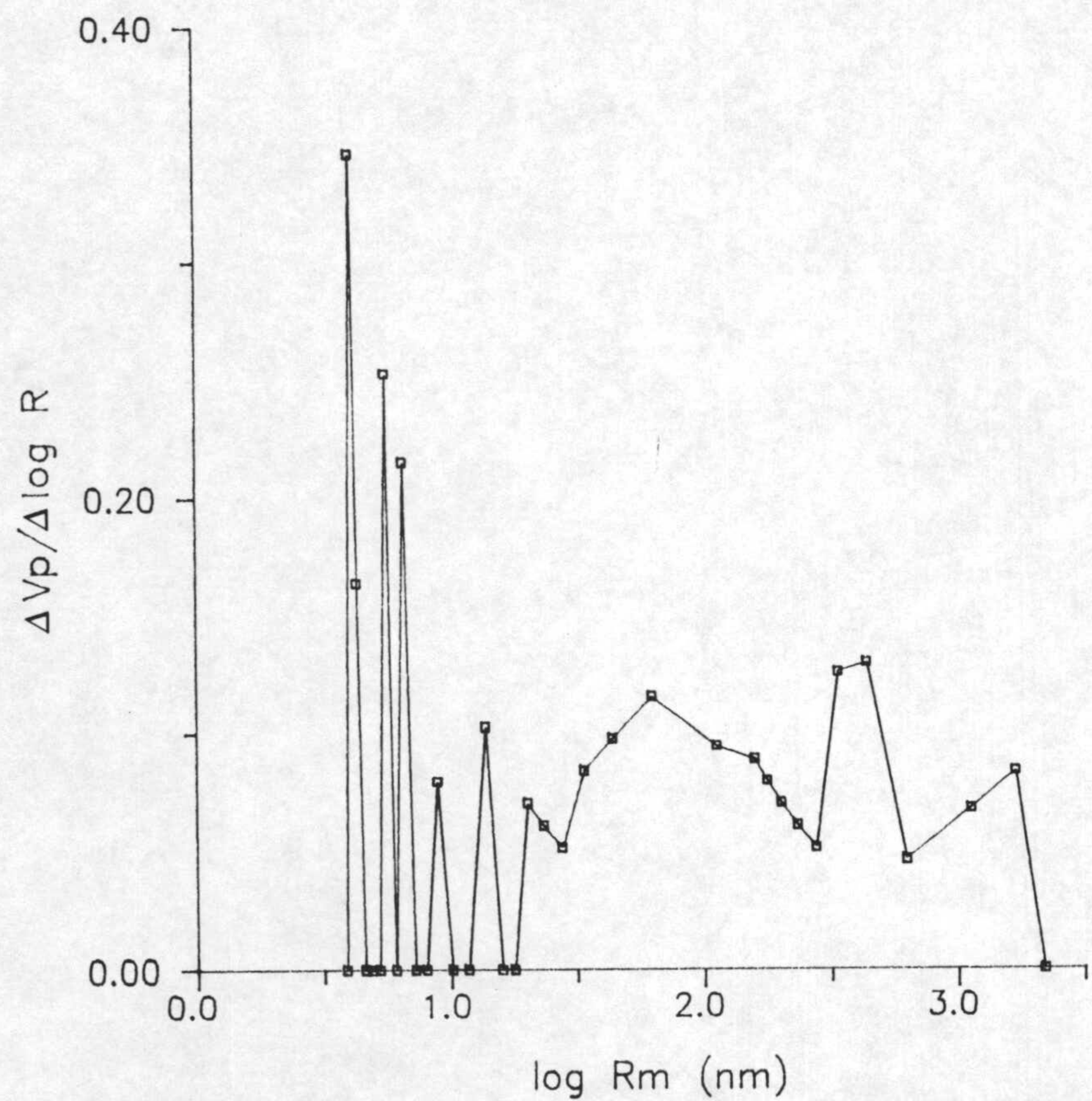


Figura A.1. Porosimetría de mercurio de la muestra B1DP.

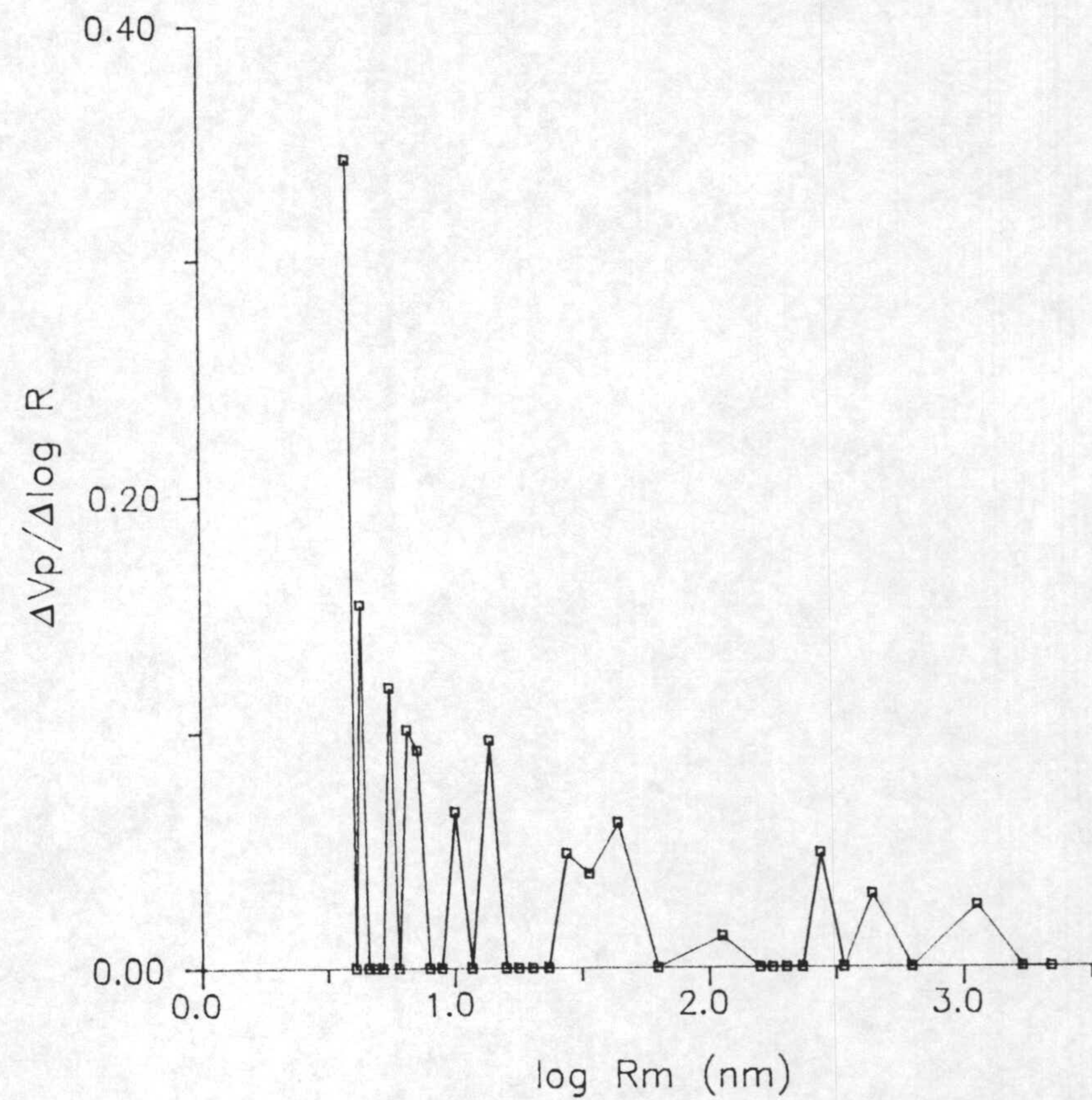


Figura A.2. Porosimetría de mercurio de la muestra B2DP.

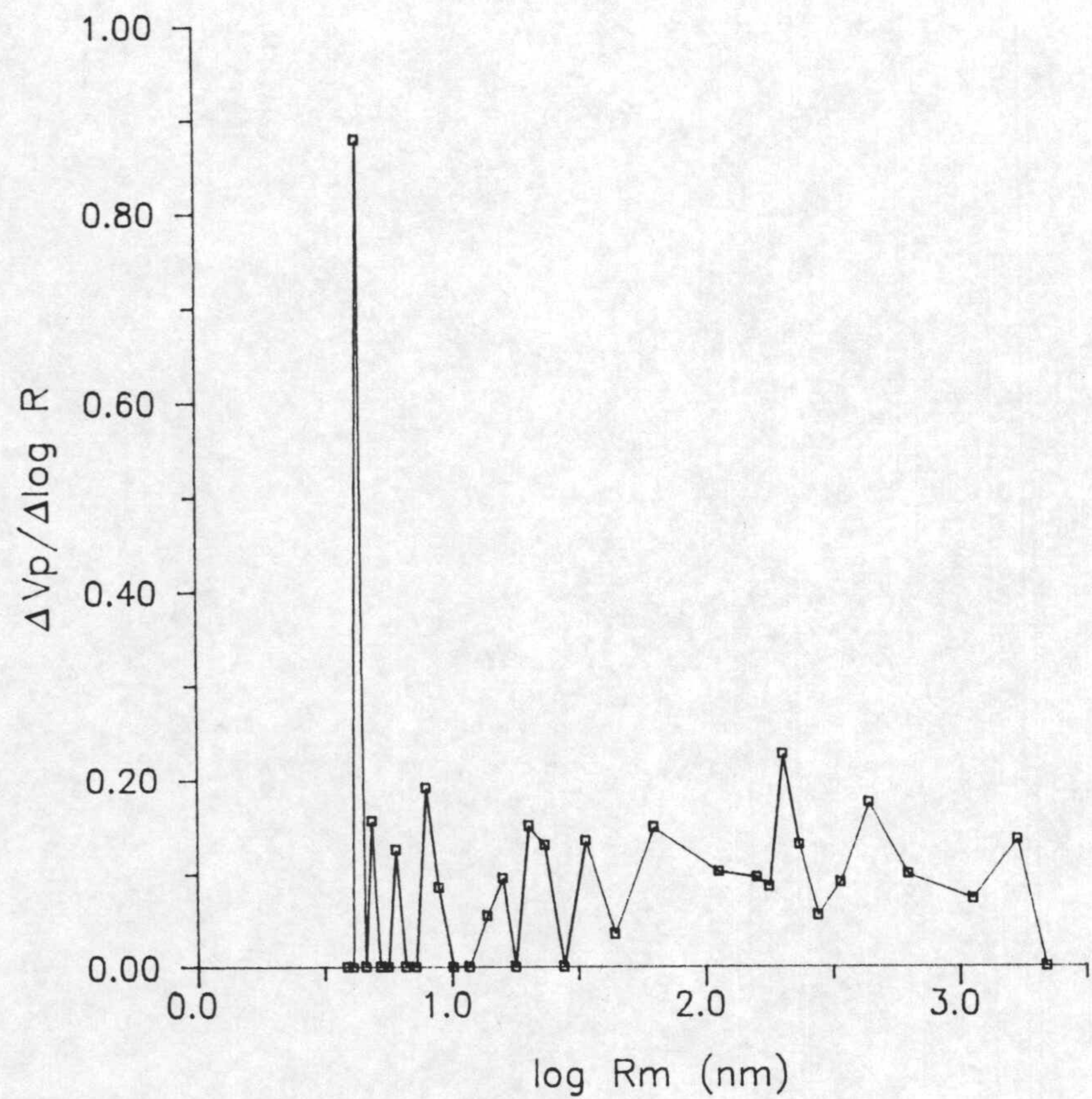


Figura A.3. Porosimetría de mercurio de la muestra B1DP 9 B.O.

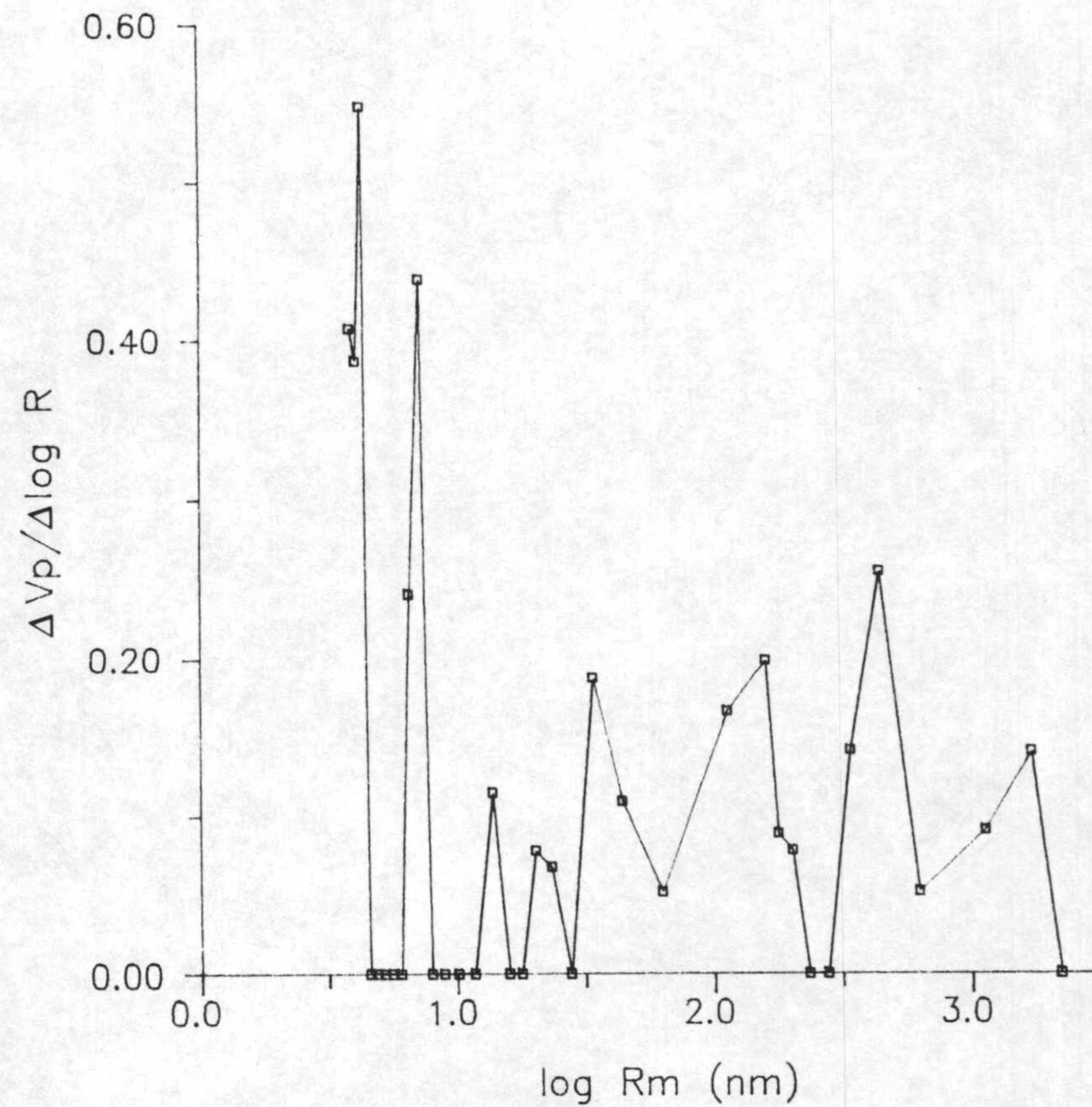


Figura A.4. Porosimetría de mercurio de la muestra B1DP 10 B.O.

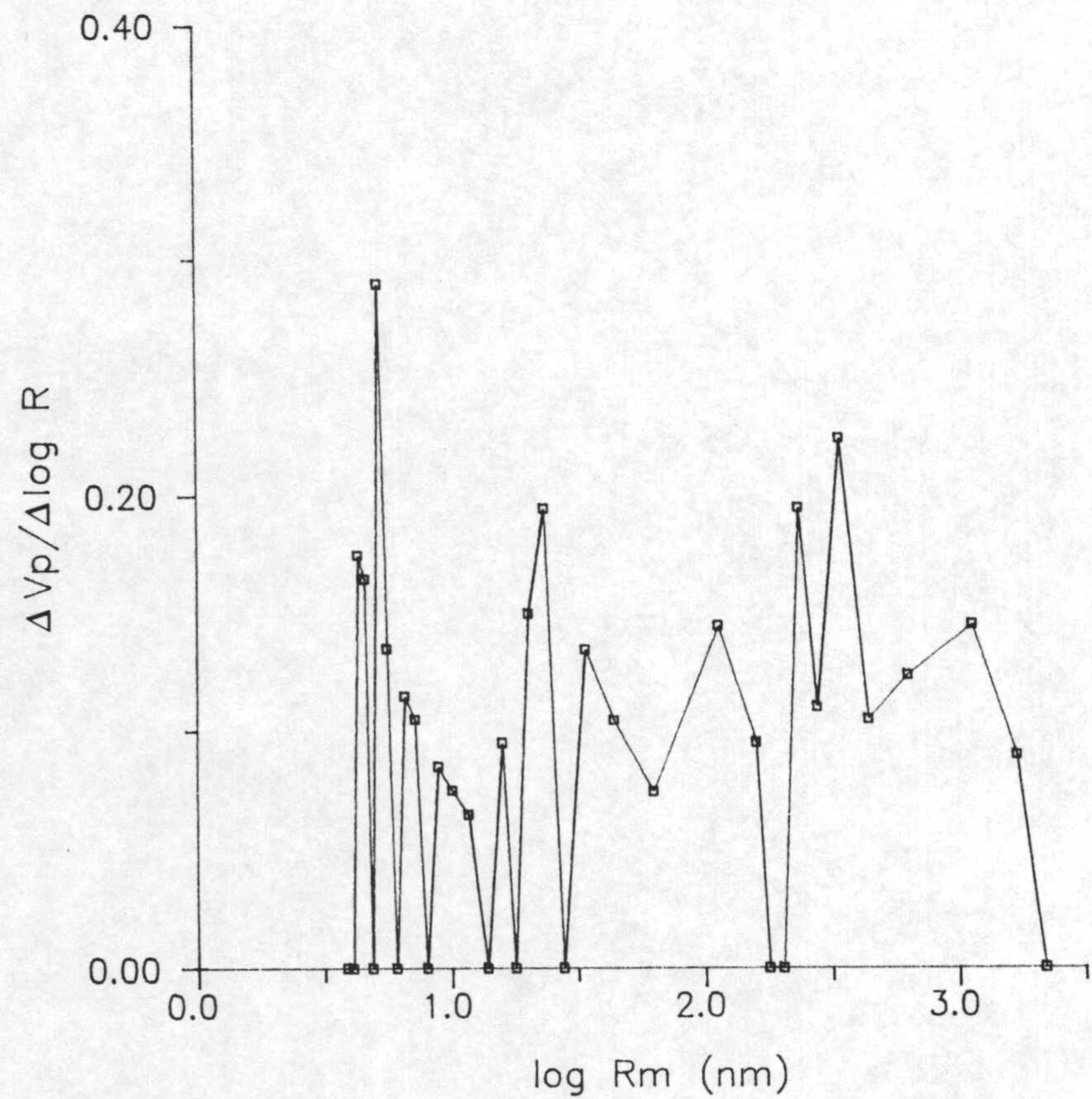


Figura A.5. Porosimetría de mercurio de la muestra B1DP 14 B.O.

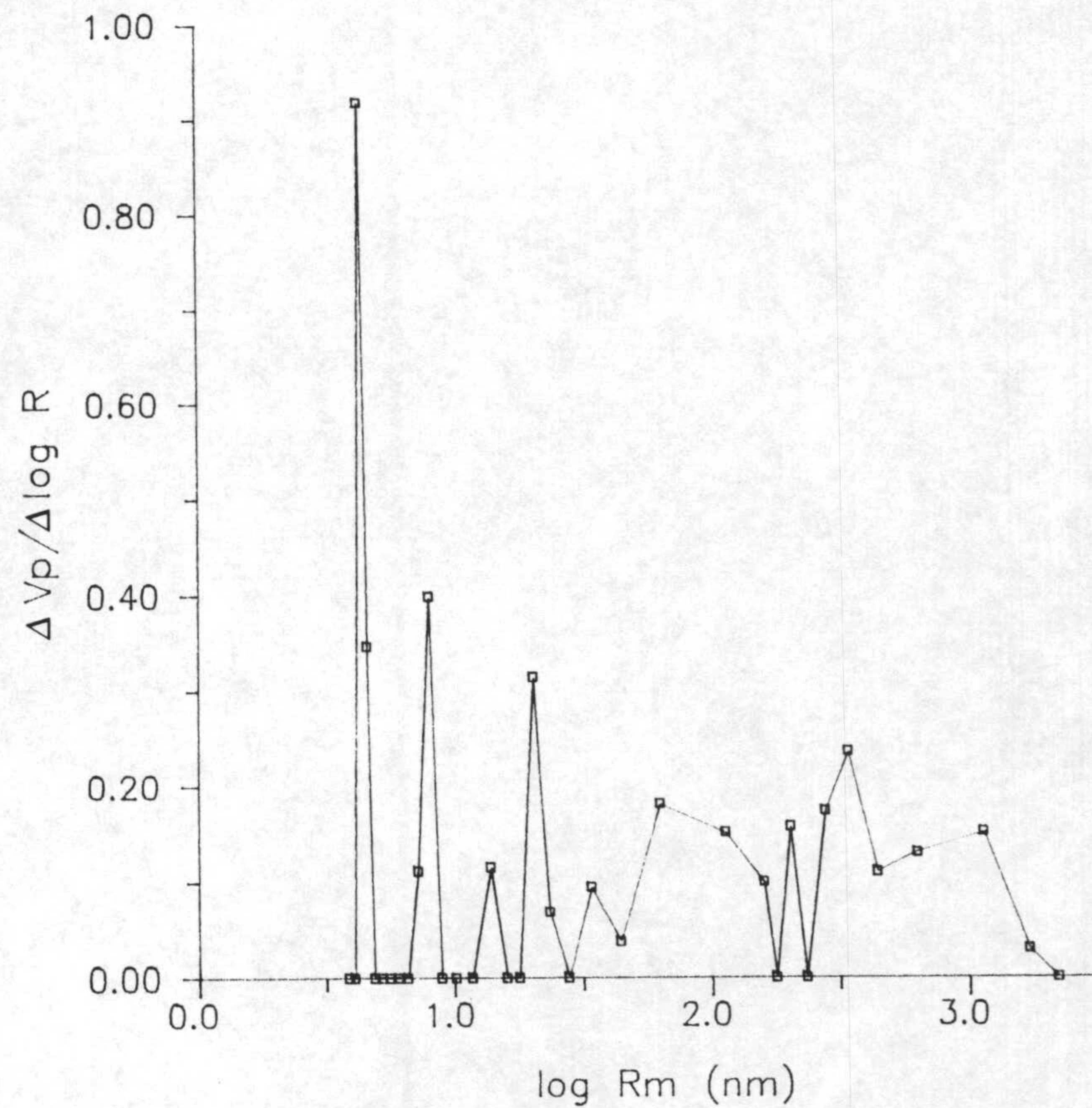


Figura A.6. Porosimetría de mercurio de la muestra B1DP 18 B.O.

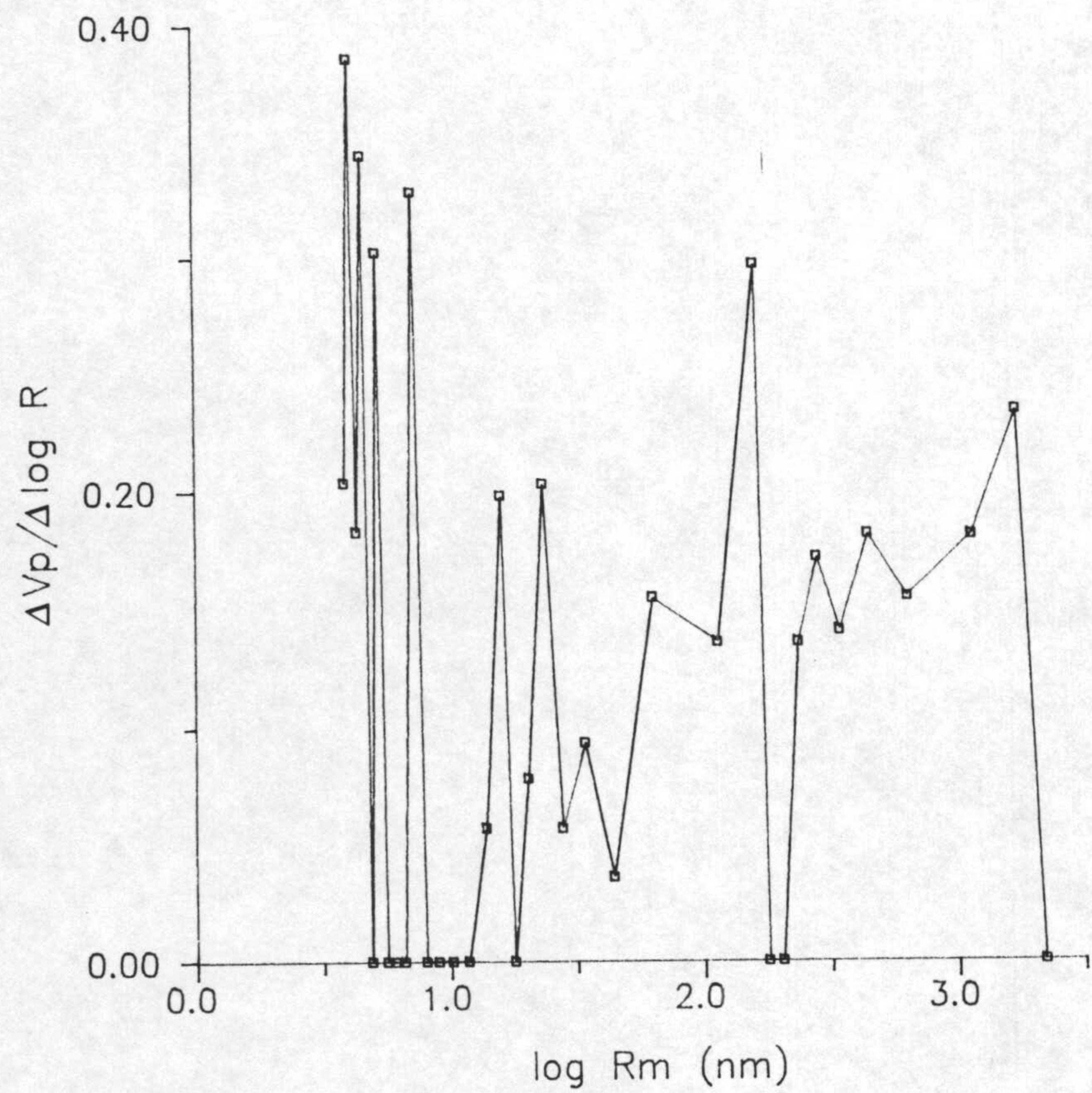


Figura A.7. Porosimetría de mercurio de la muestra B1DP 22 B.0.

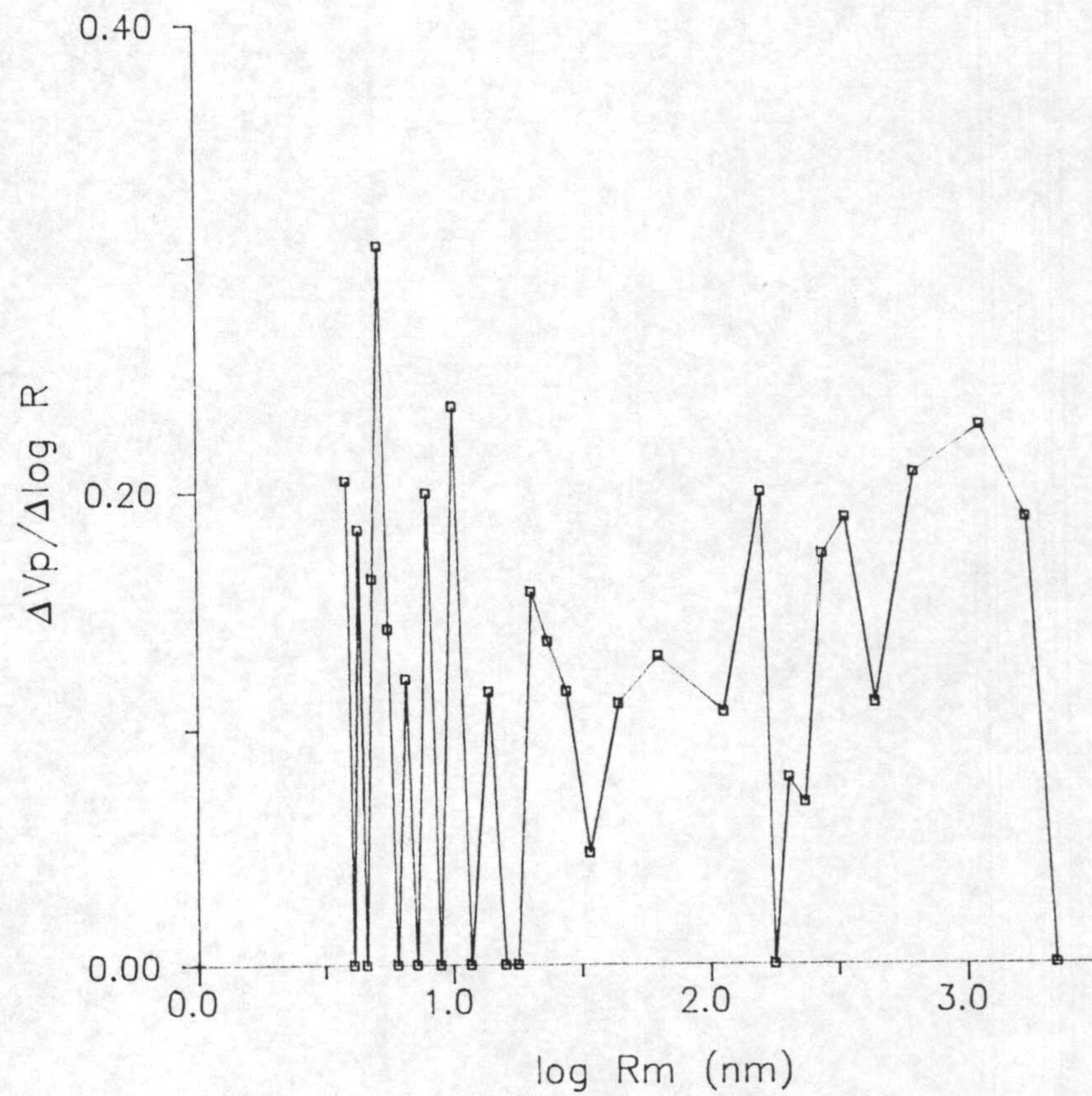


Figura A.8. Porosimetría de mercurio de la muestra B1DP 32 B.0.

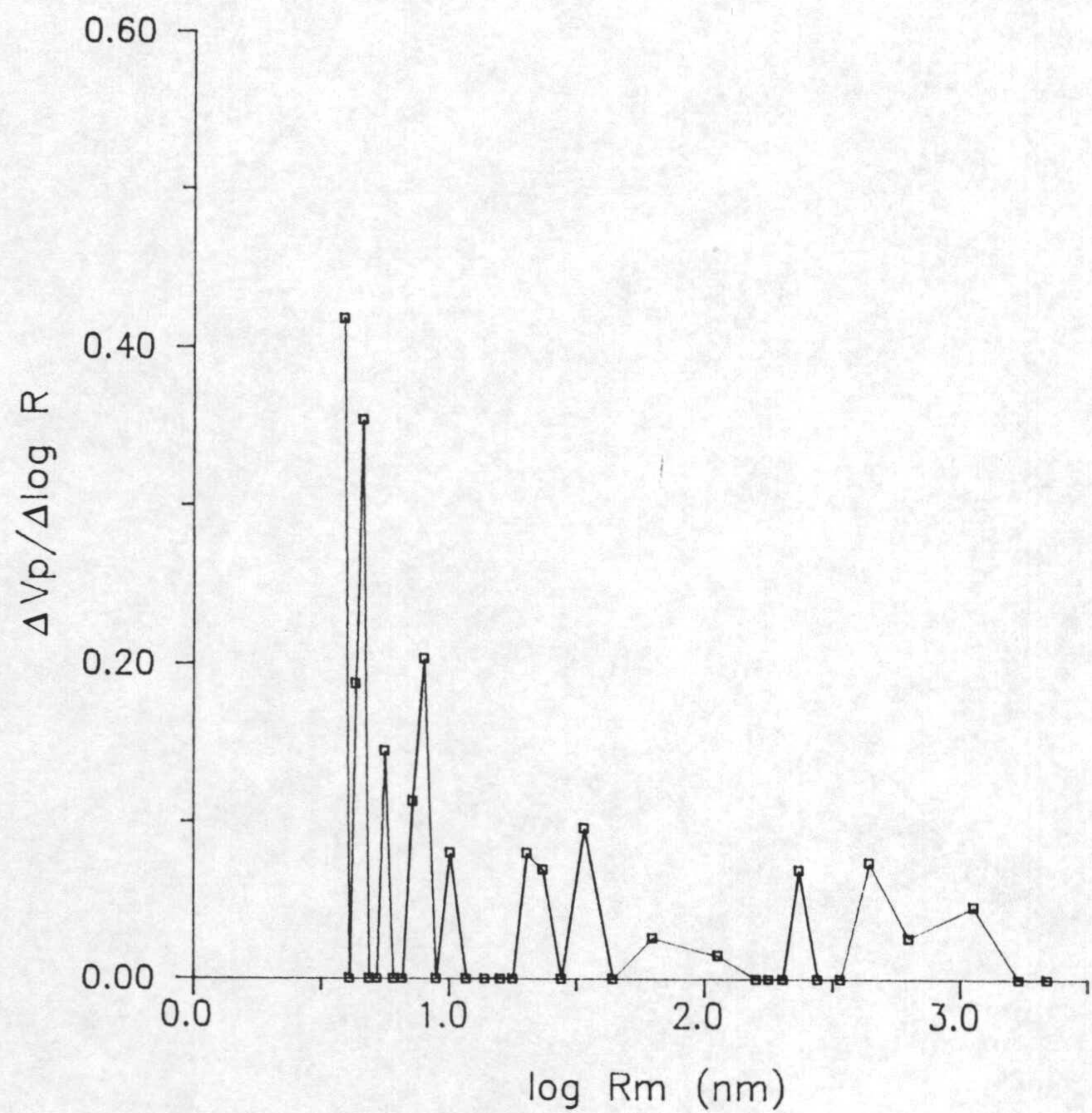


Figura A.9. Porosimetría de mercurio de la muestra B2DP 7 B.O.

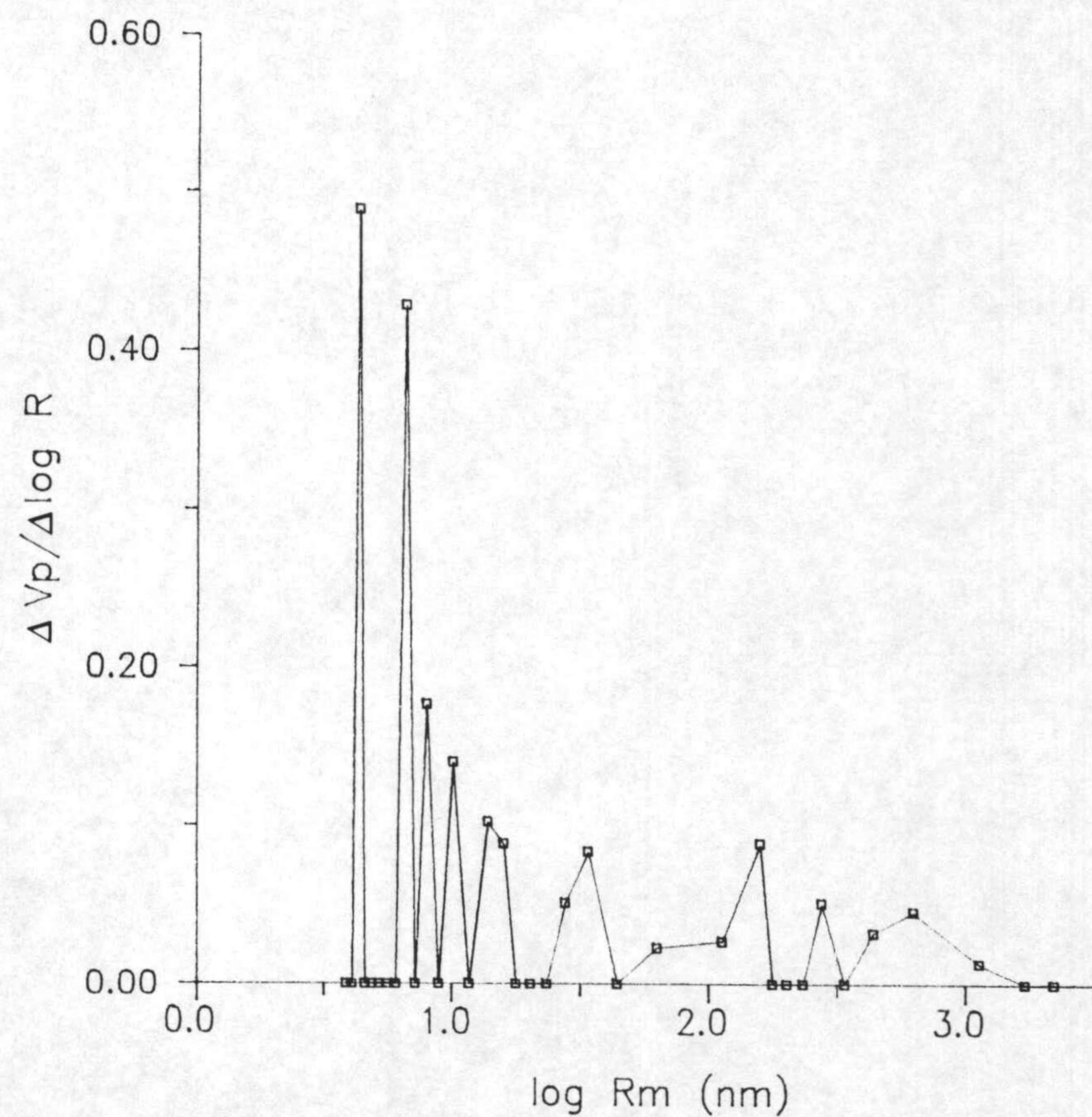


Figura A.10. Porosimetría de mercurio de la muestra B2DP 14 B.O.

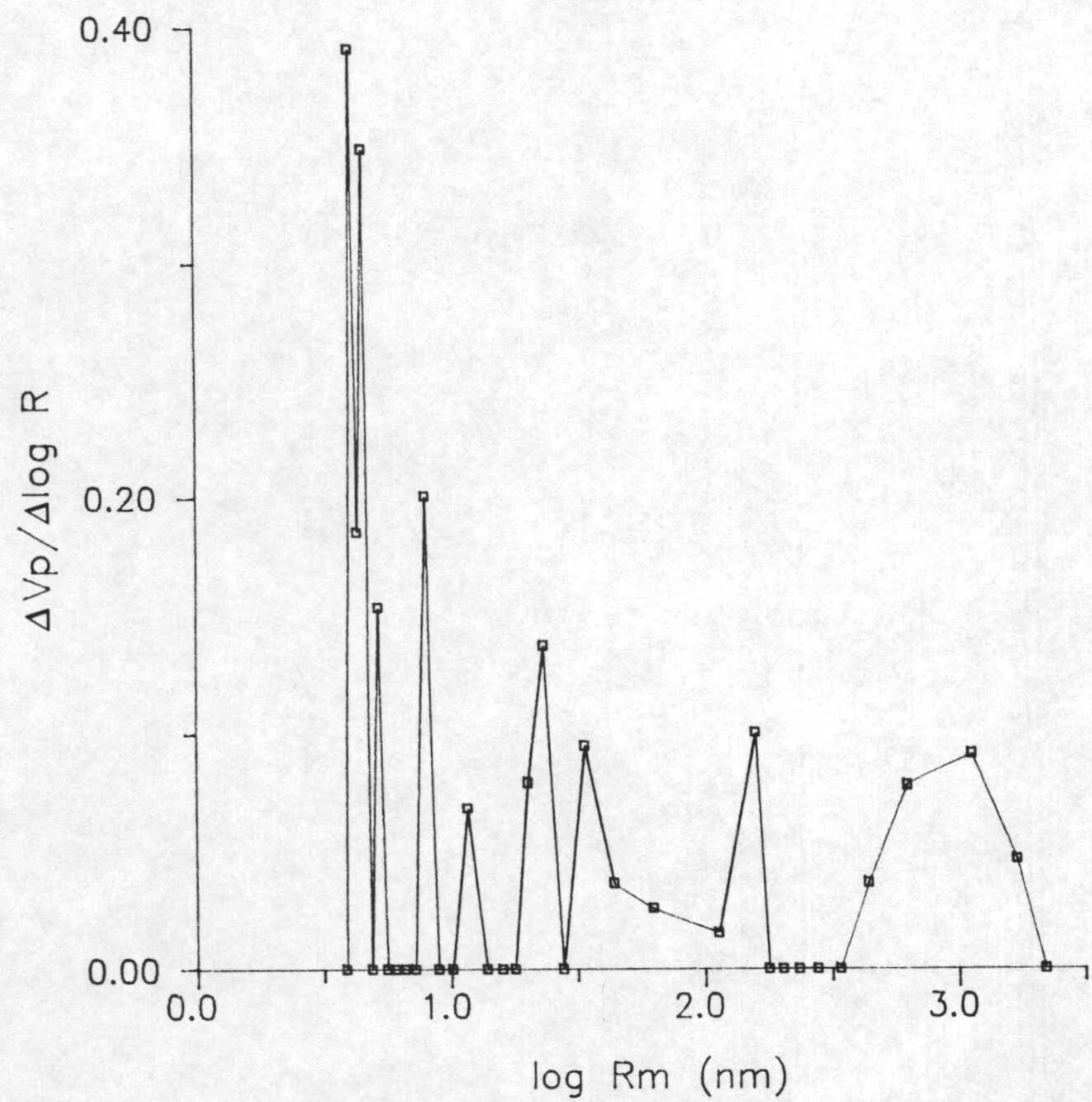


Figura A.11. Porosimetría de mercurio de la muestra B2DP 23 B.O.

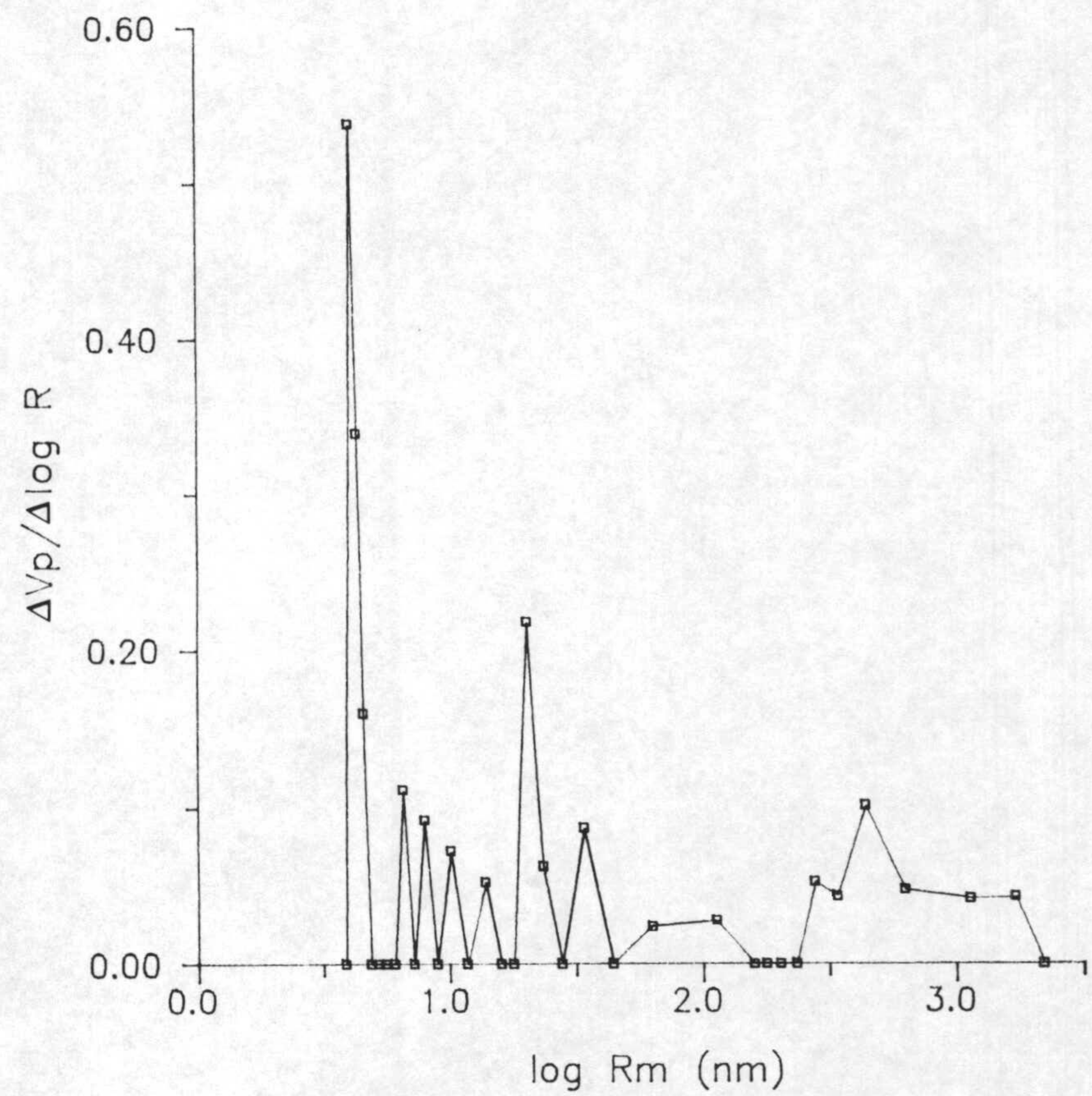


Figura A.12. Porosimetría de mercurio de la muestra B2DP 32 B.O.

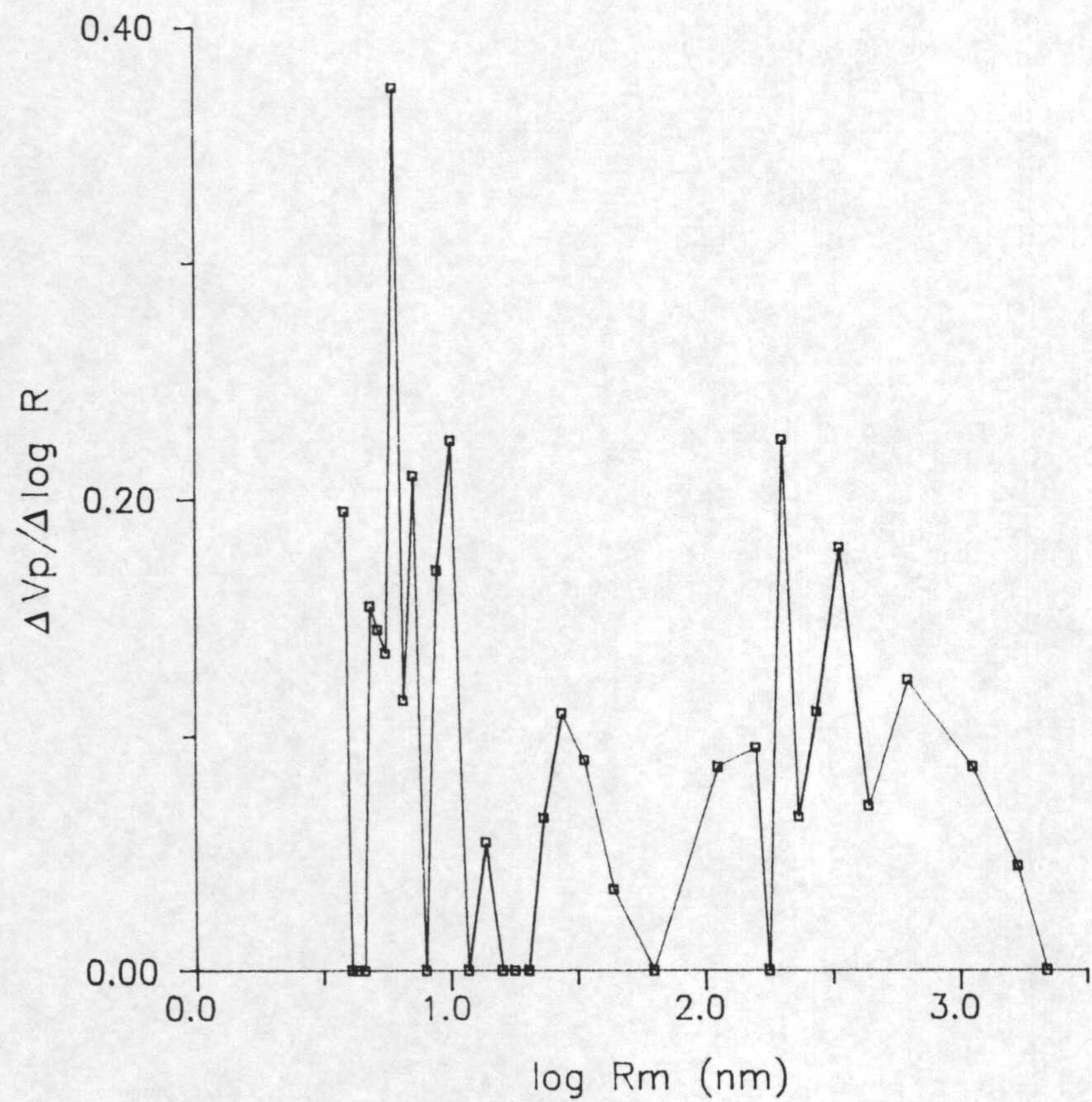


Figura A.13. Porosimetría de mercurio de la muestra H-2.

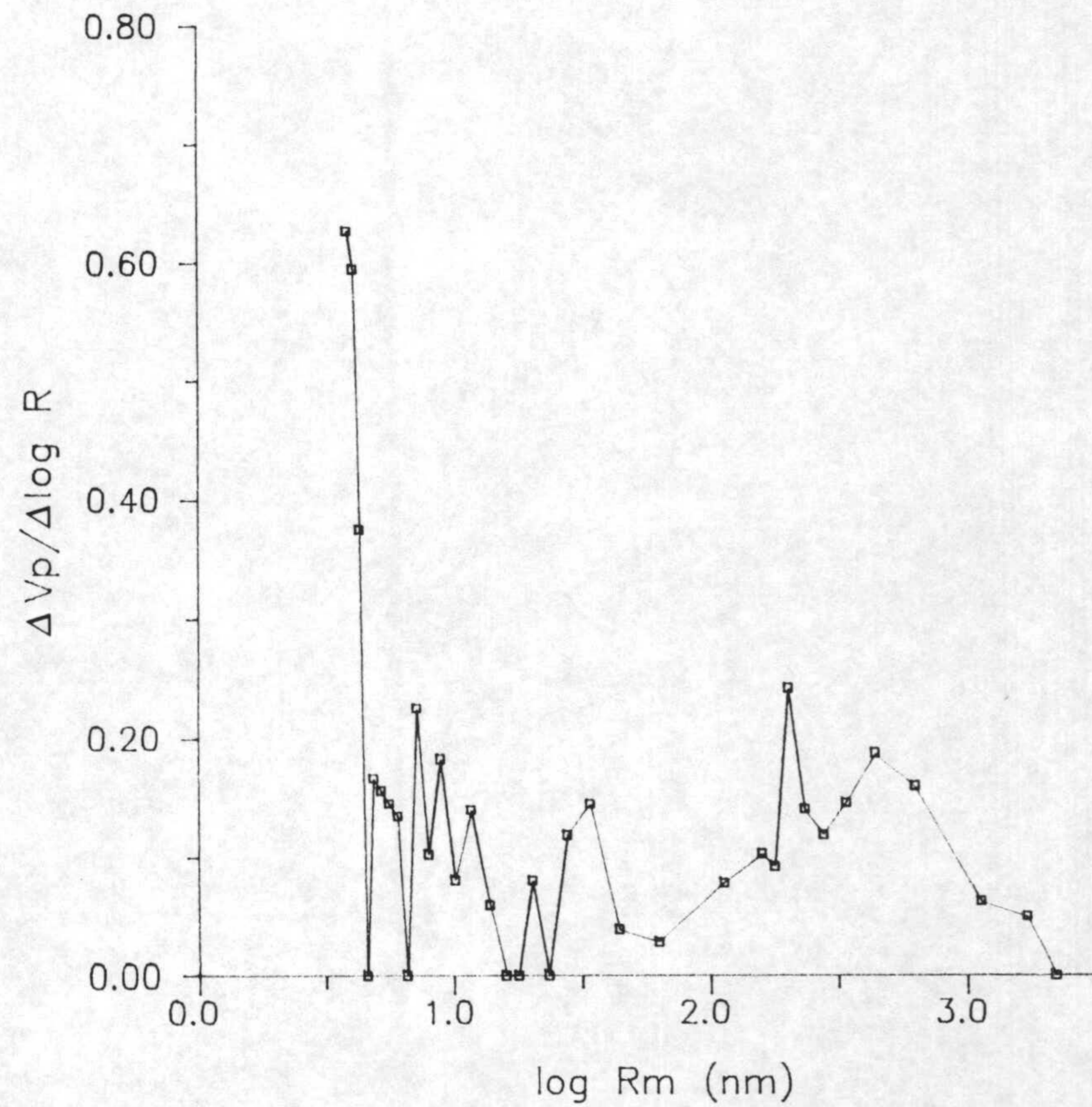


Figura A.14. Porosimetría de mercurio de la muestra H-13.

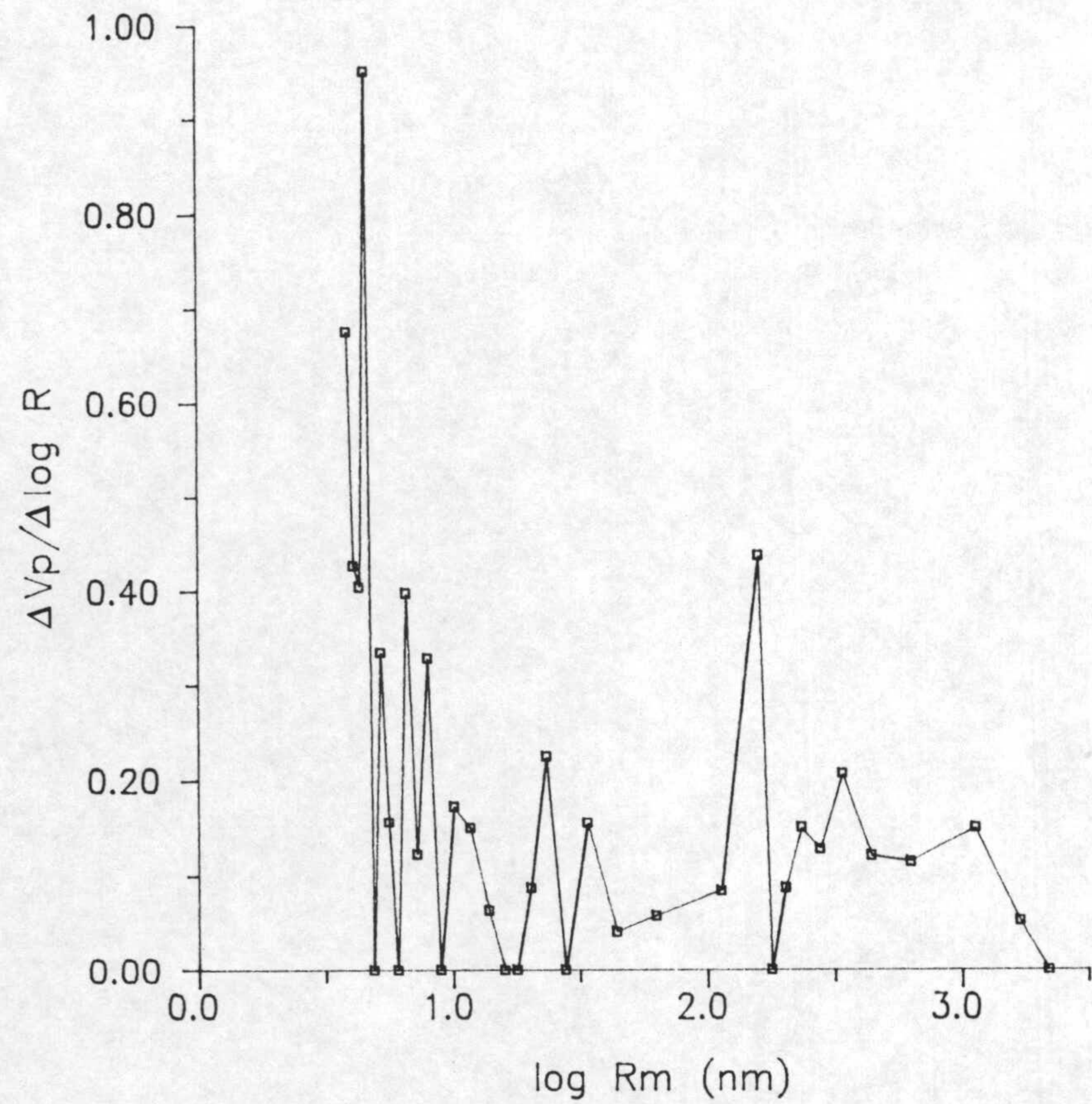


Figura A.15. Porosimetría de mercurio de la muestra H-24.

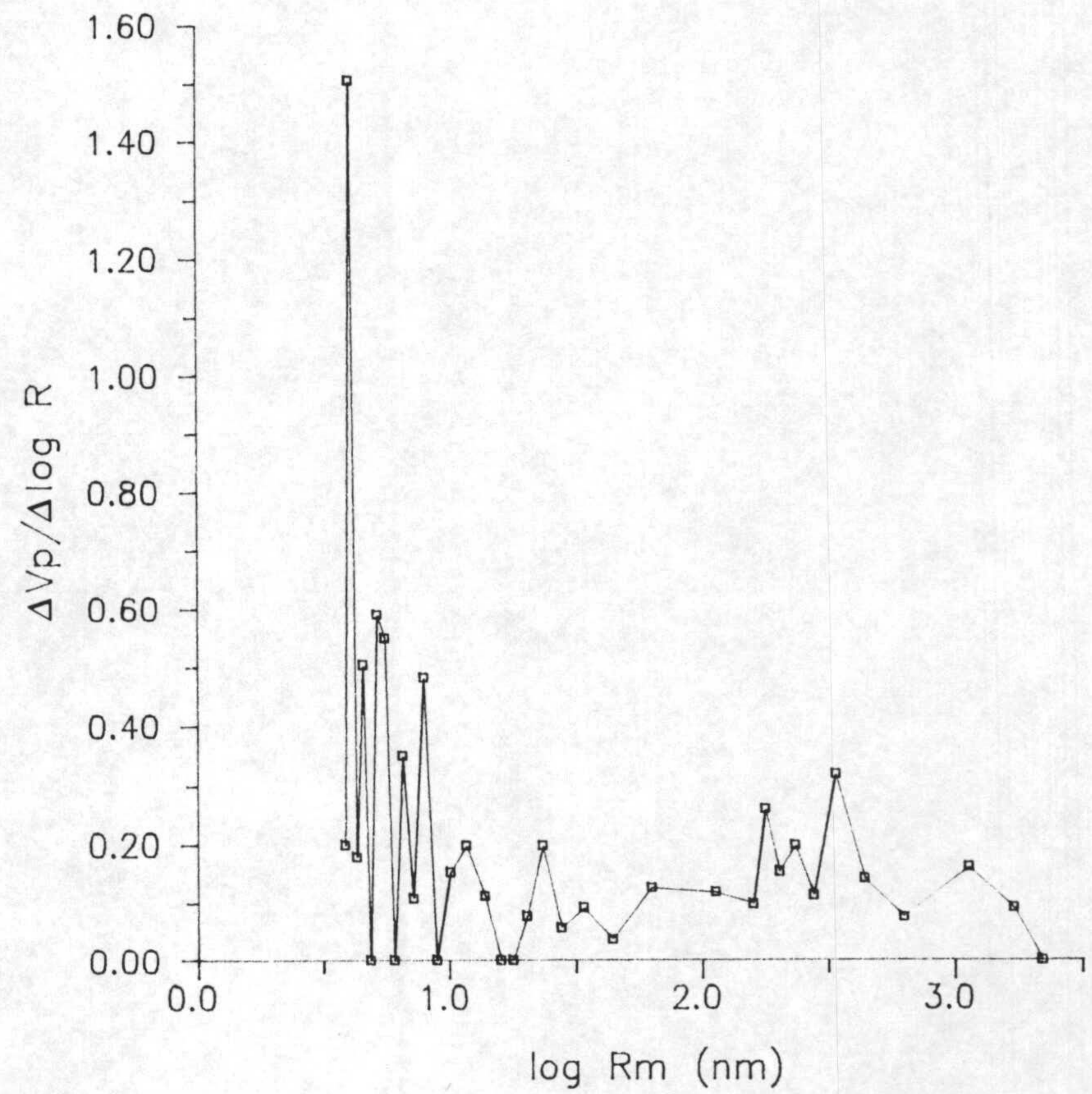


Figura A.16. Porosimetría de mercurio de la muestra H-30.

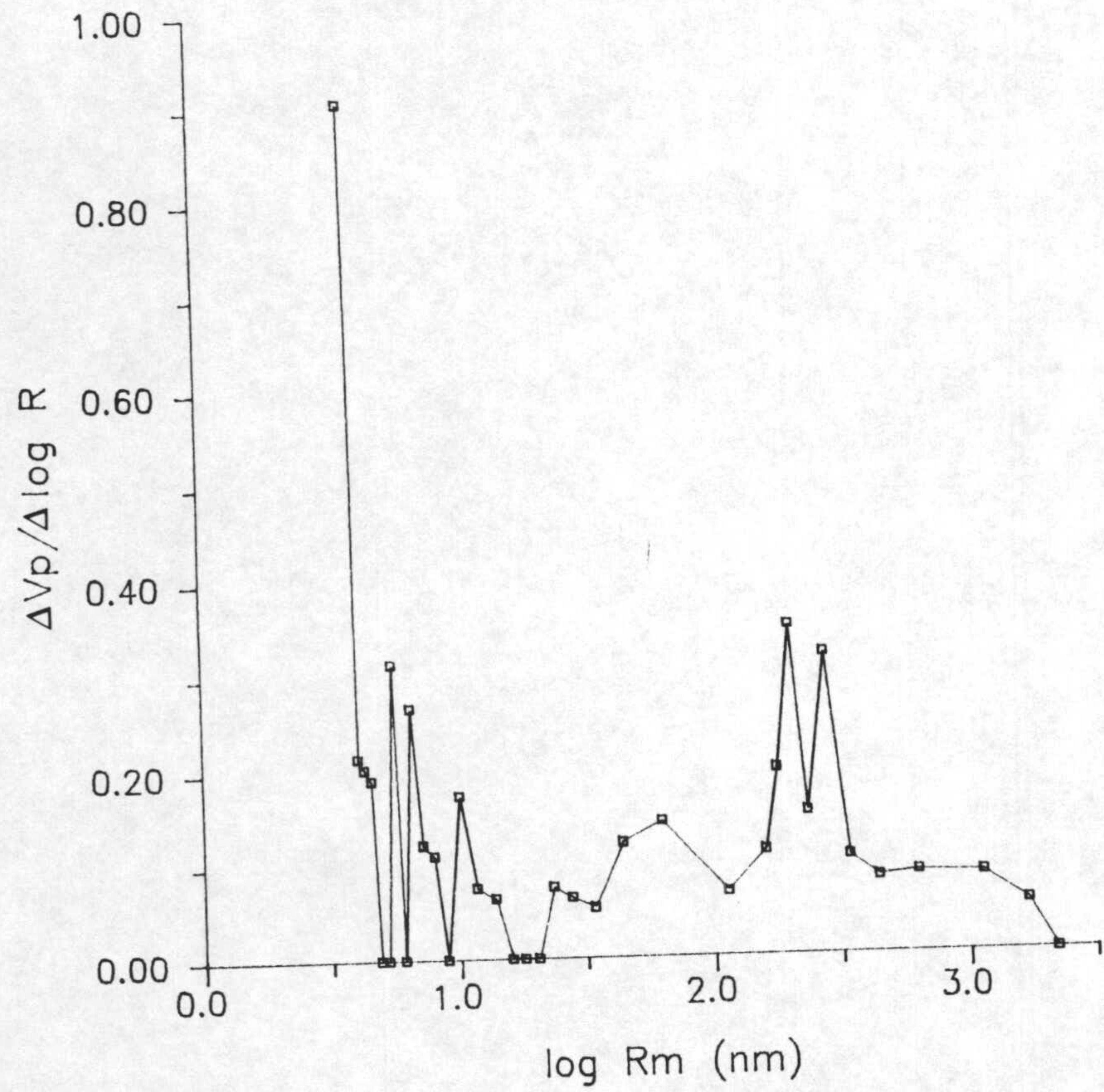


Figura A.17. Porosimetría de mercurio de la muestra C-24.

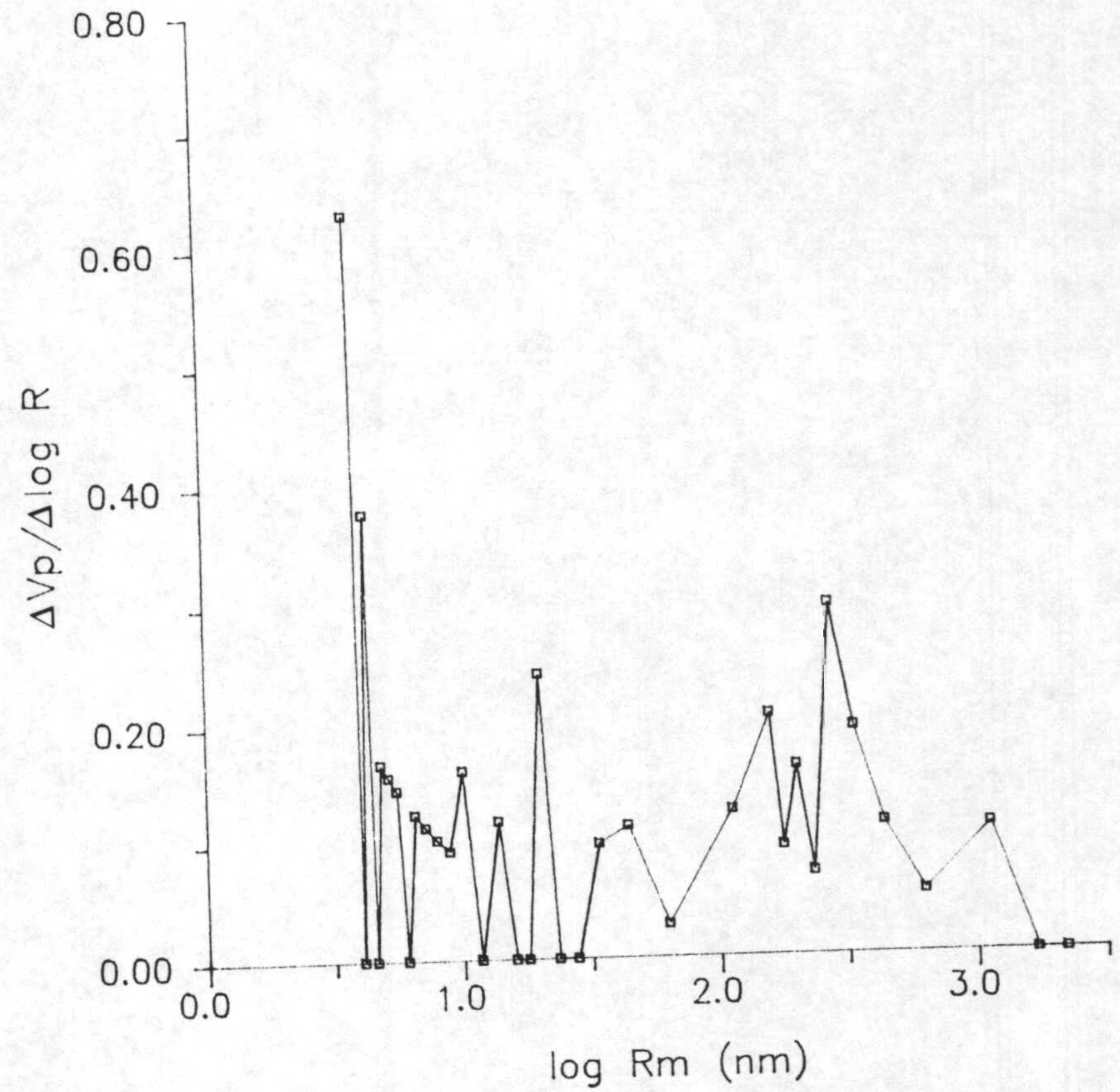


Figura A.18. Porosimetría de mercurio de la muestra C-30.

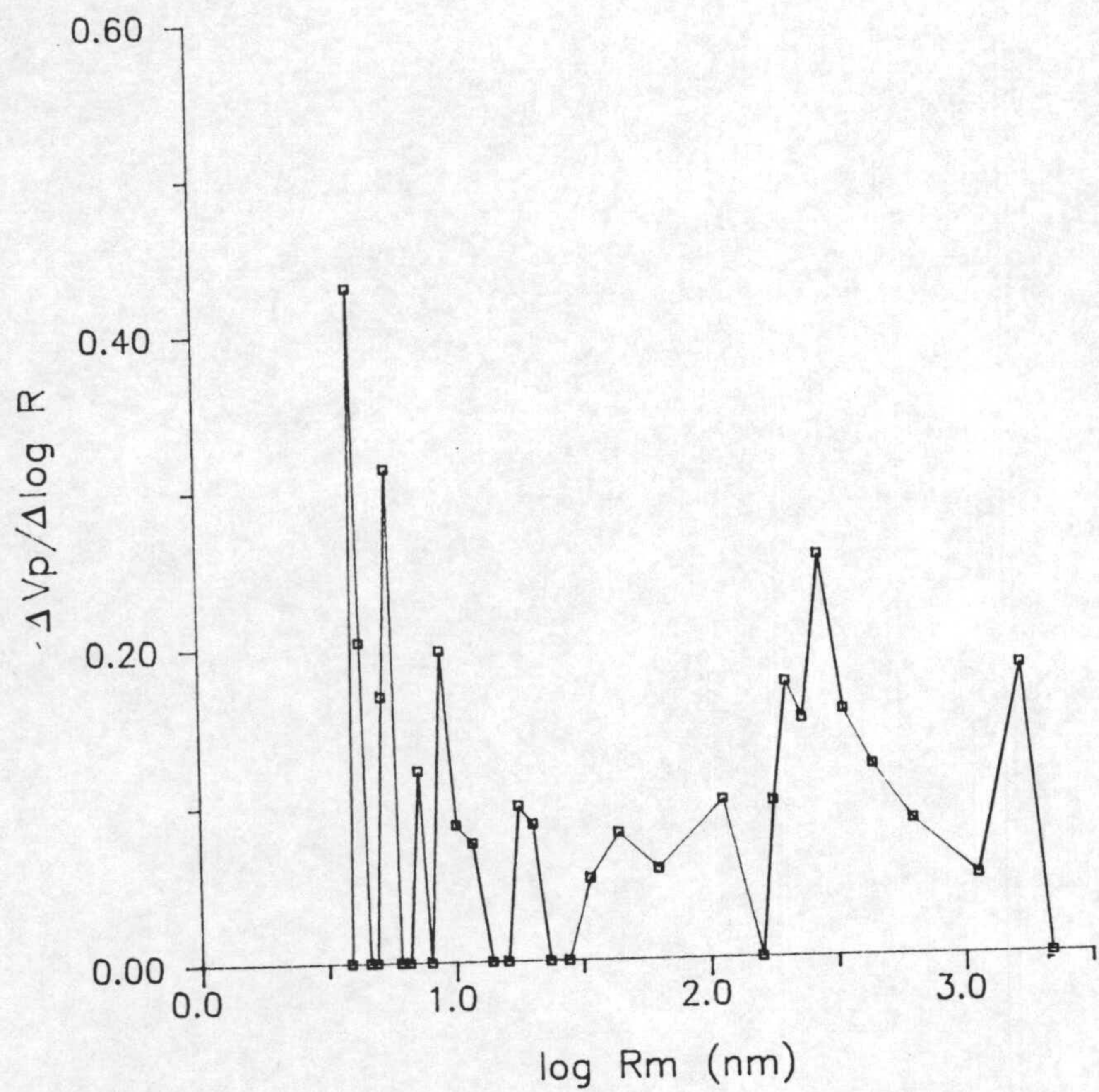


Figura A.19. Porosimetría de mercurio de la muestra C-13.

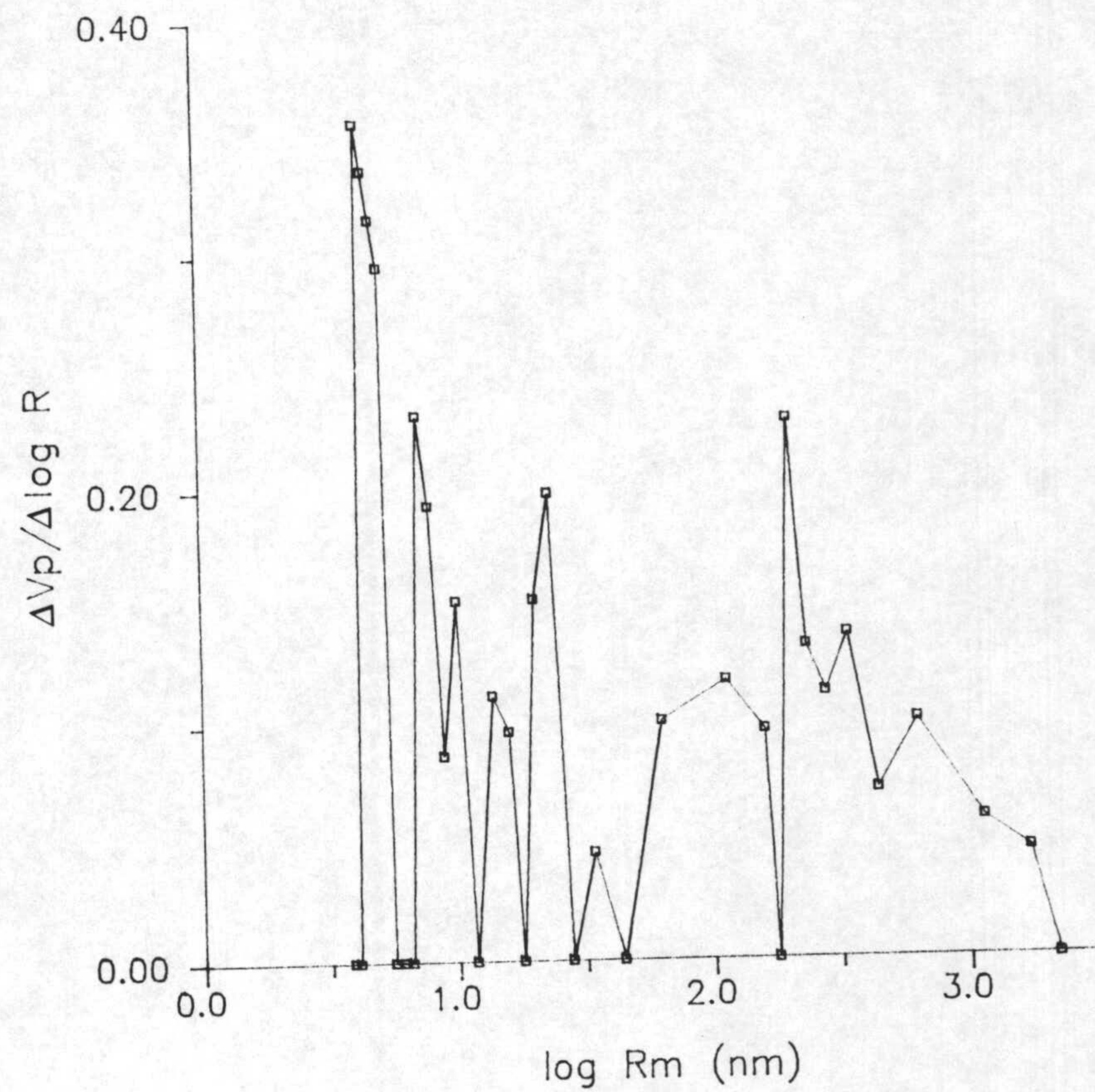


Figura A.20. Porosimetría de mercurio de la muestra C-13 Cu.

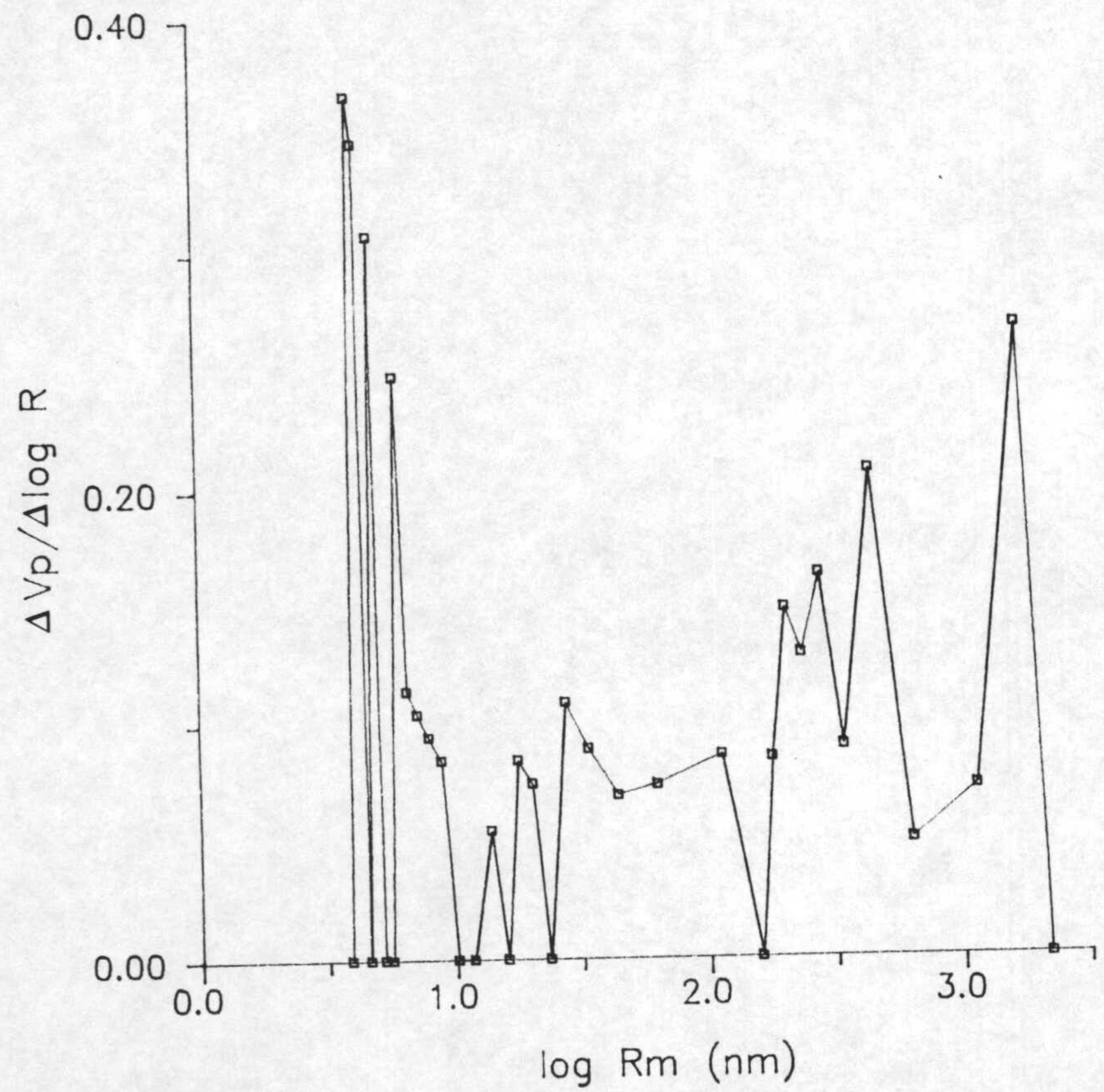


Figura A.21. Porosimetría de mercurio de la muestra C-13 Fe523.

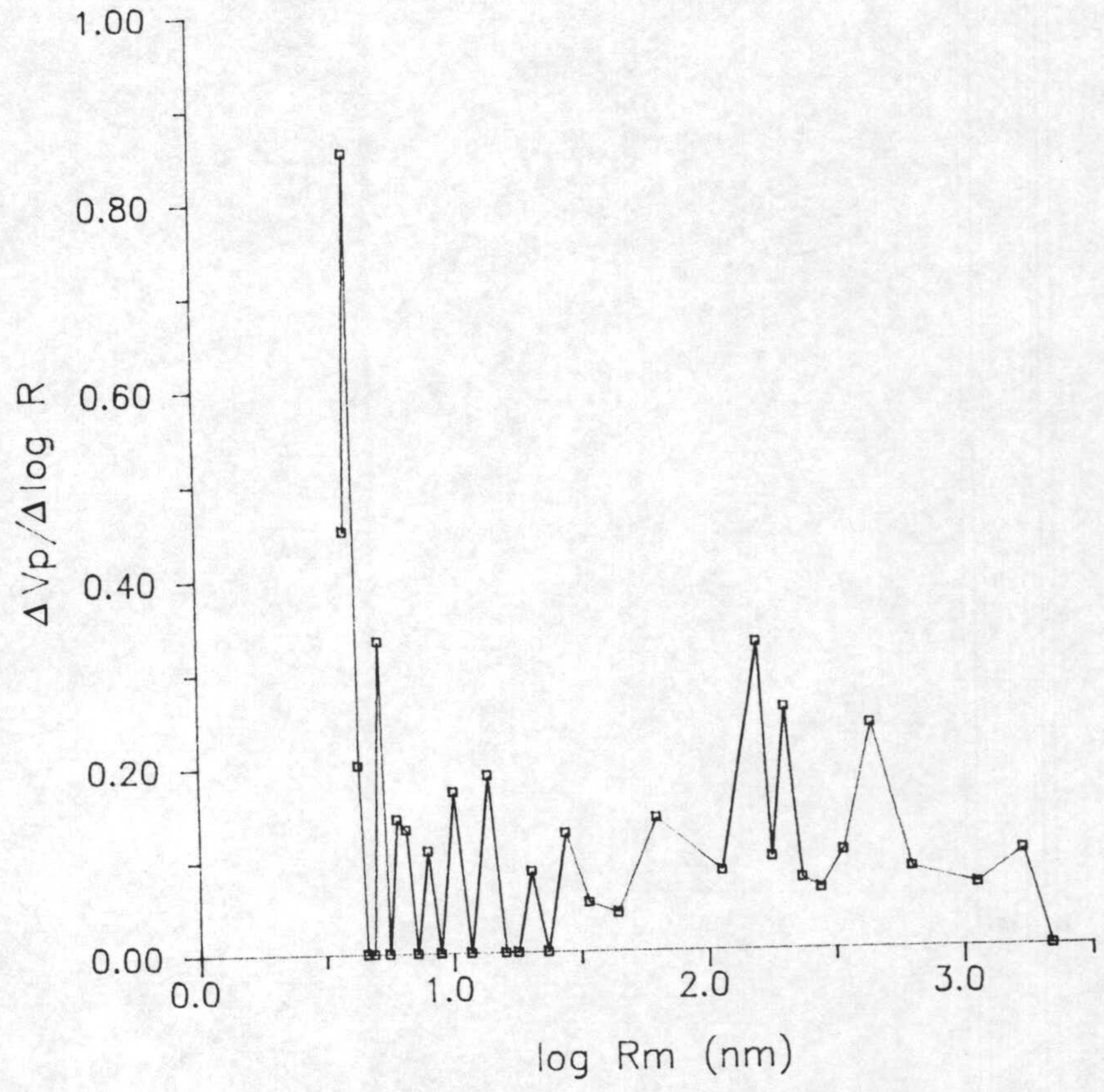


Figura A.22. Porosimetría de mercurio de la muestra C-13 Fe773.

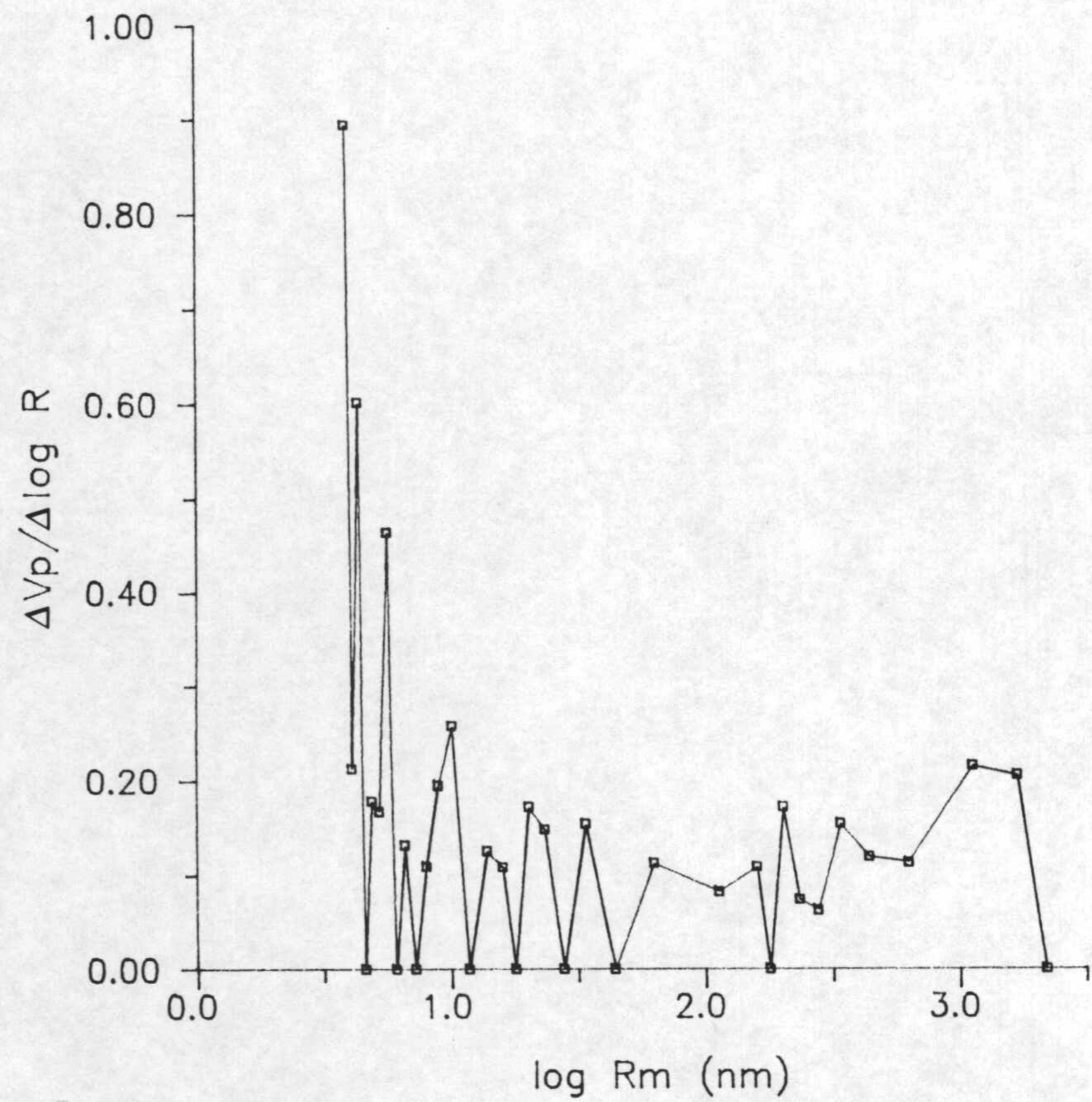


Figura A.23. Porosimetría de mercurio de la muestra Merck.

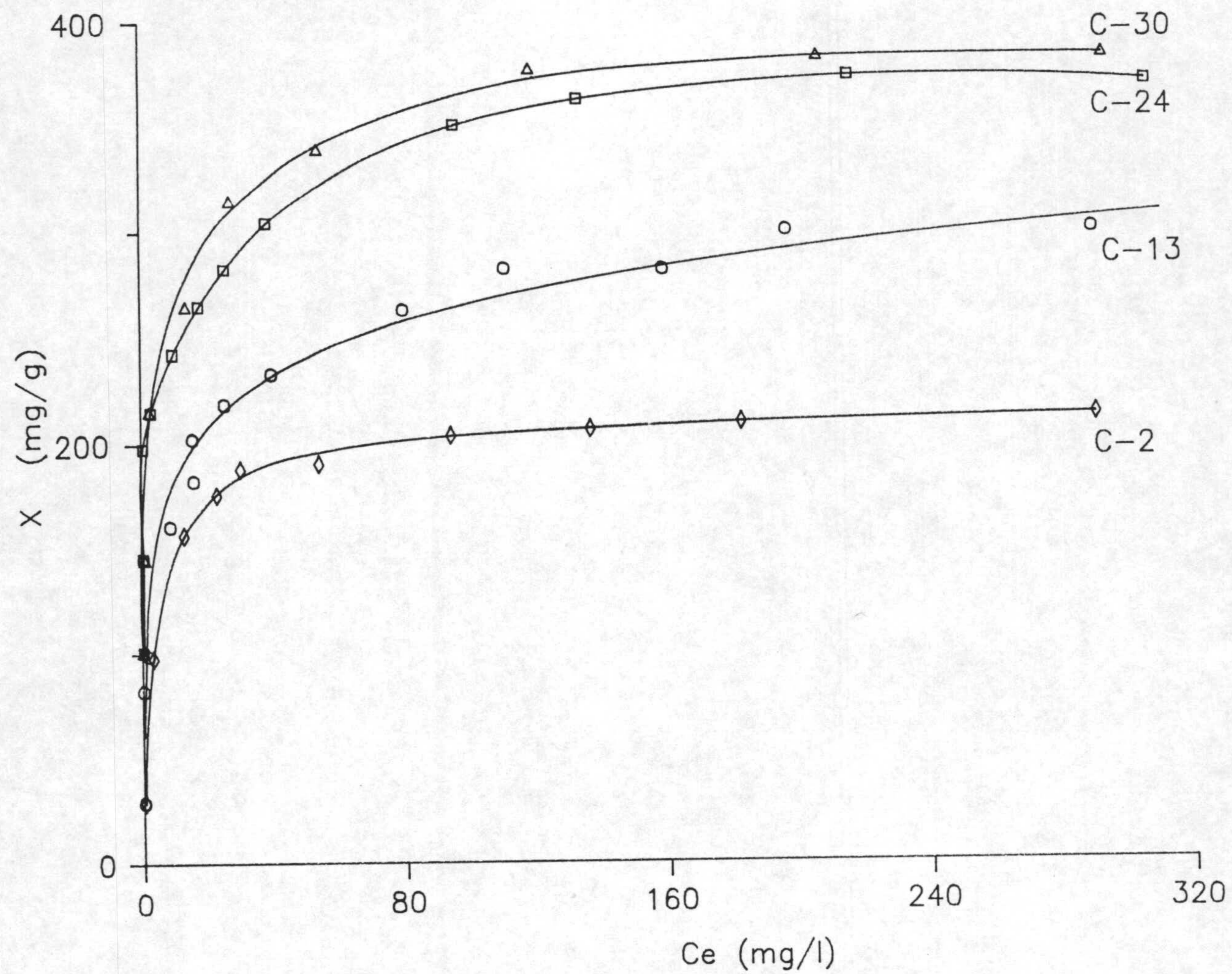


Figura A.24. Isothermas de adsorción de 2-clorofenol sobre carbonos activos de la serie C.

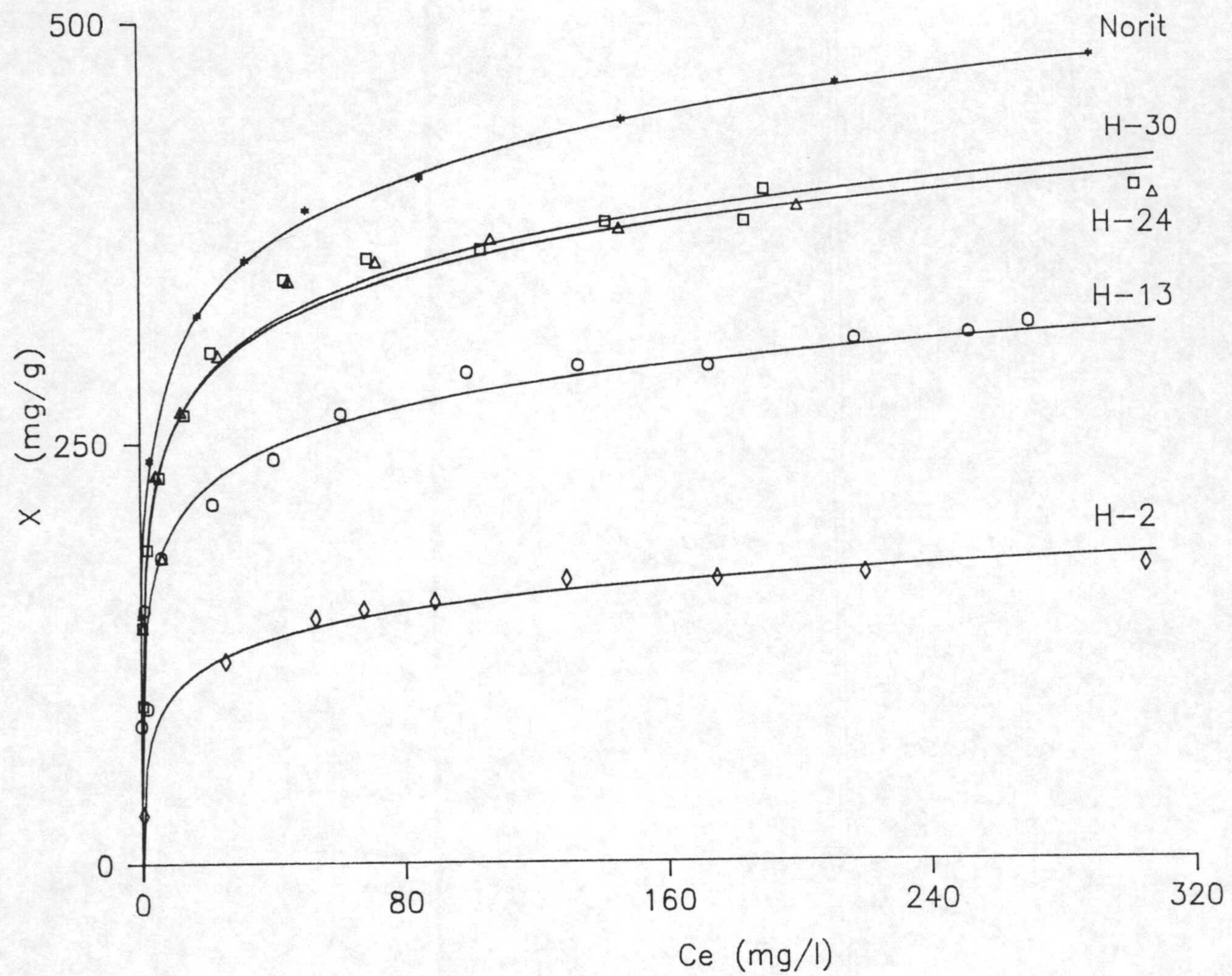


Figura A.25. Isothermas de adsorción de 2-clorofenol sobre carbones activos de la serie H, y el carbón activo comercial Norit.

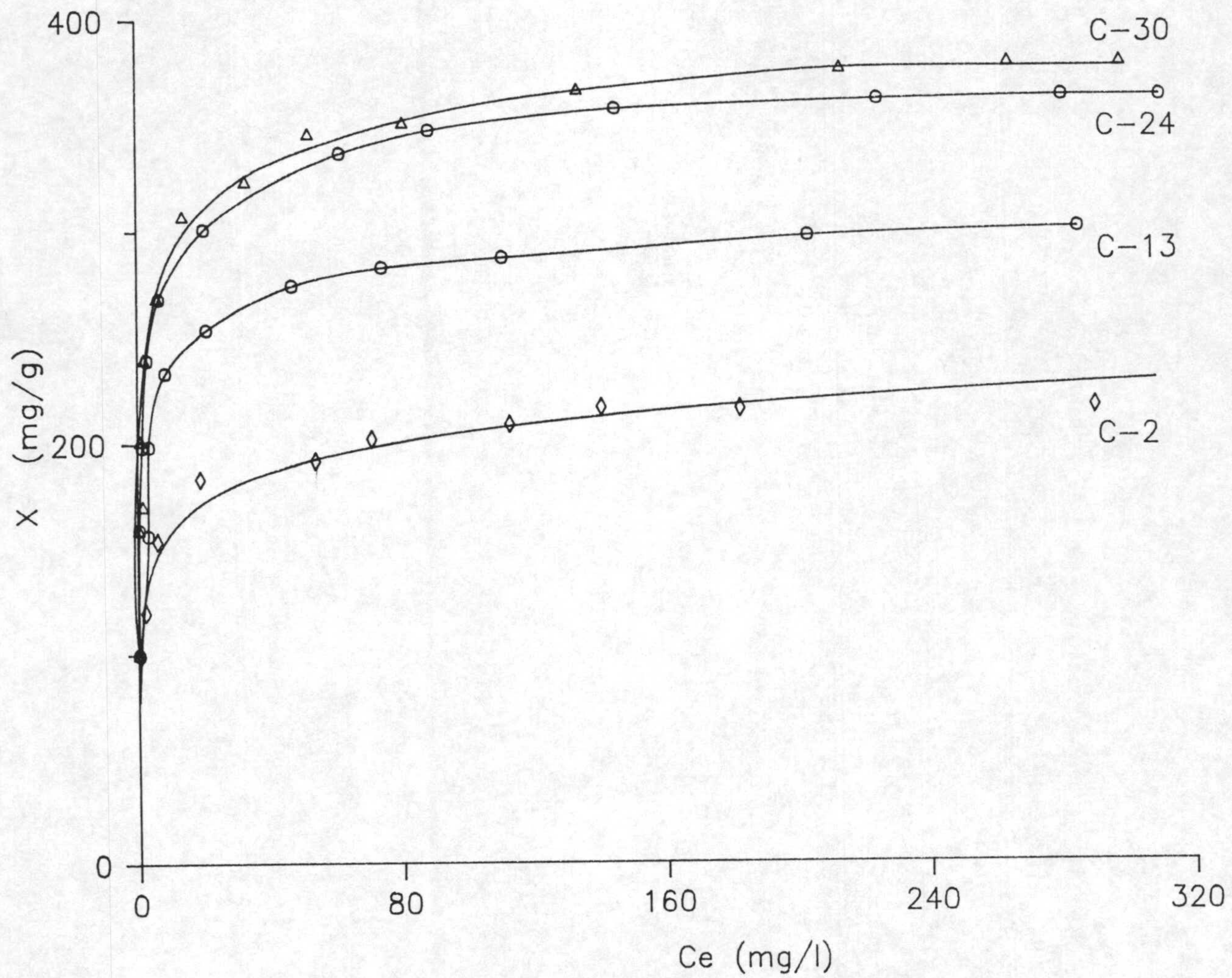


Figura A.26. Isothermas de adsorción de 3-clorofenol sobre carbones activos de la serie C.

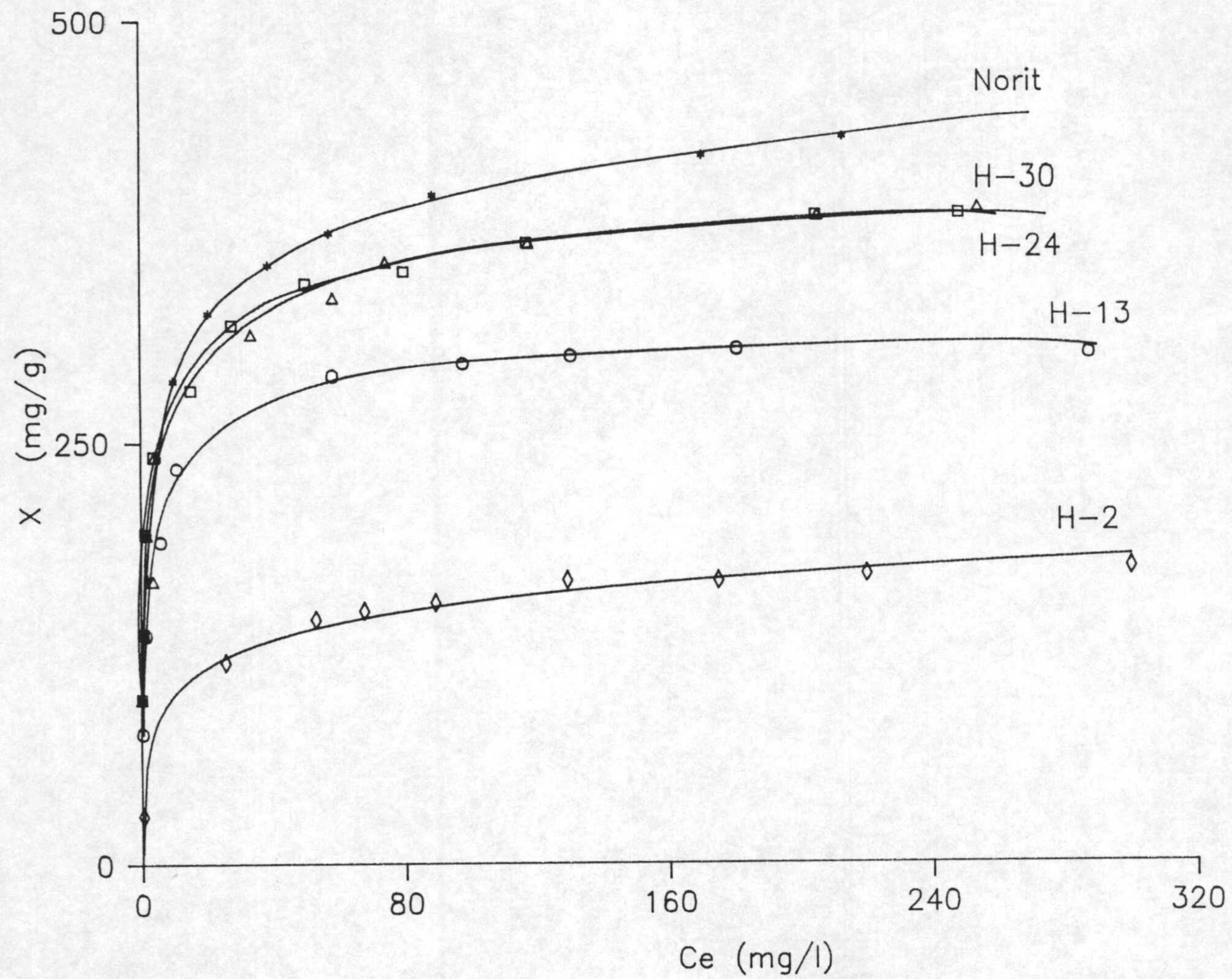


Figura A.27. Isothermas de adsorción de 3-clorofenol sobre carbones activos de la serie H, y el carbón activo comercial Norit.

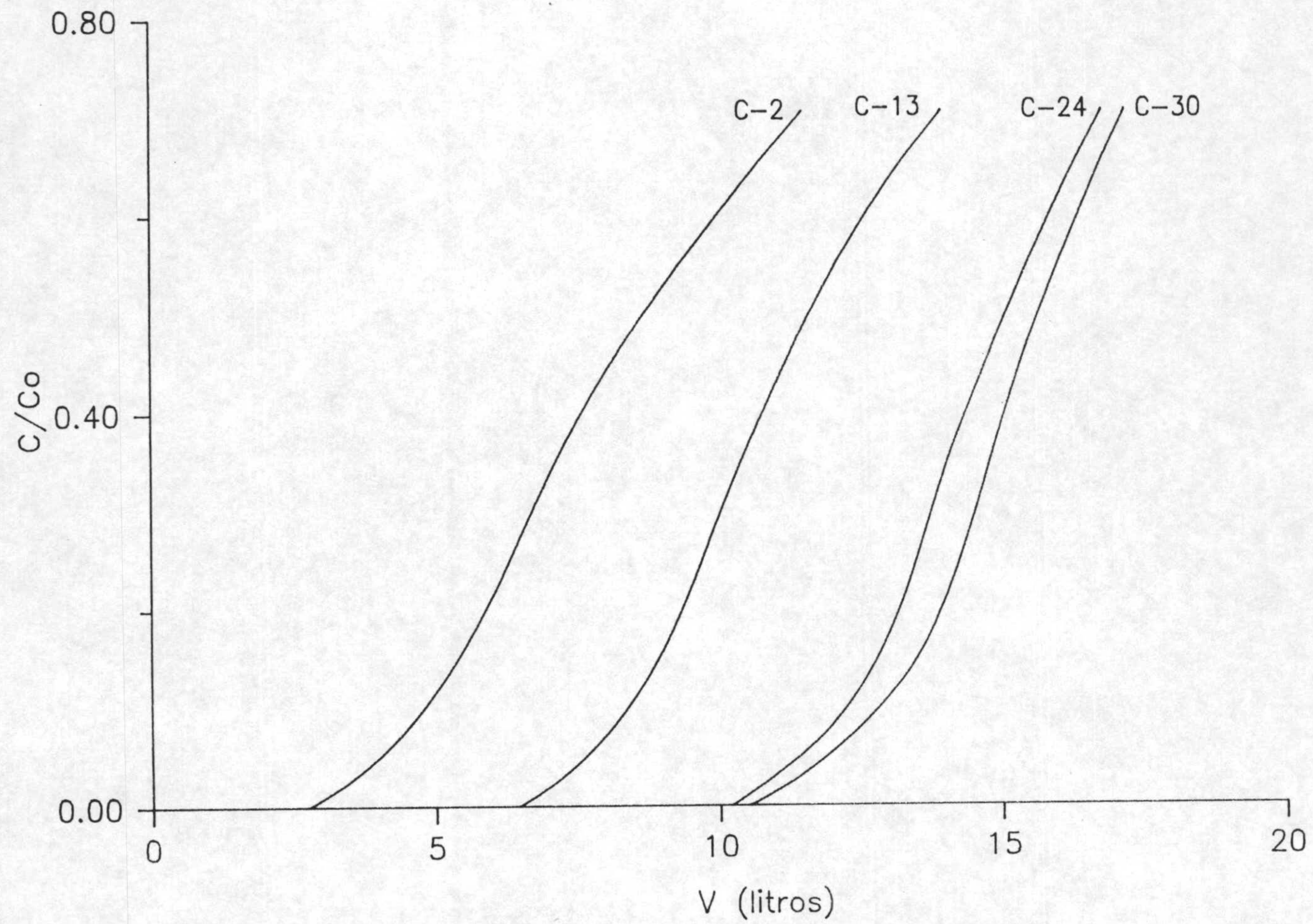


Figura A.28. Curvas de rotura de diferentes lechos de carbón en la extracción de 2-Clorofenol.

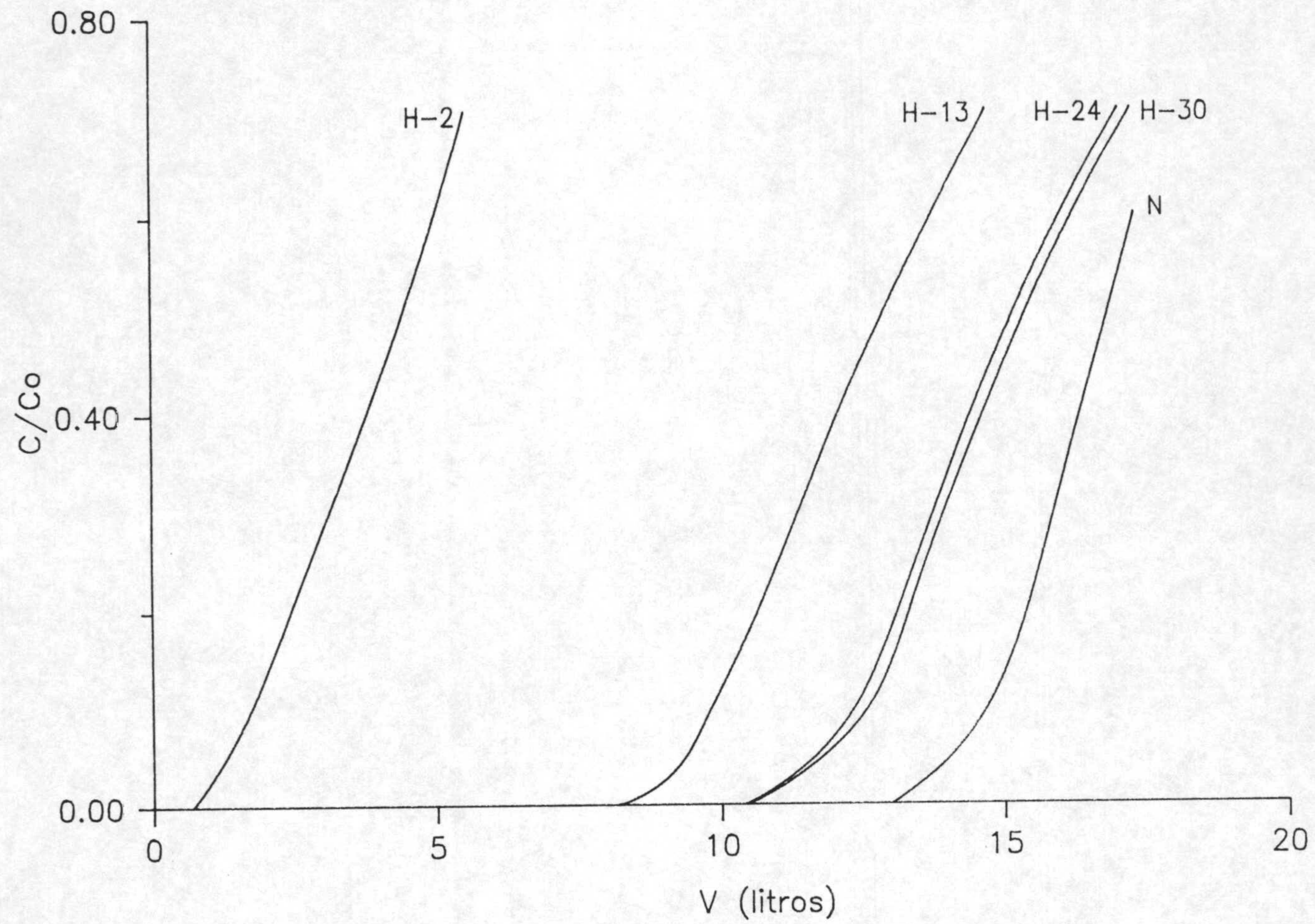


Figura A.29. Curvas de rotura de diferentes lechos de carbón en la extracción de 2-Clorofenol.

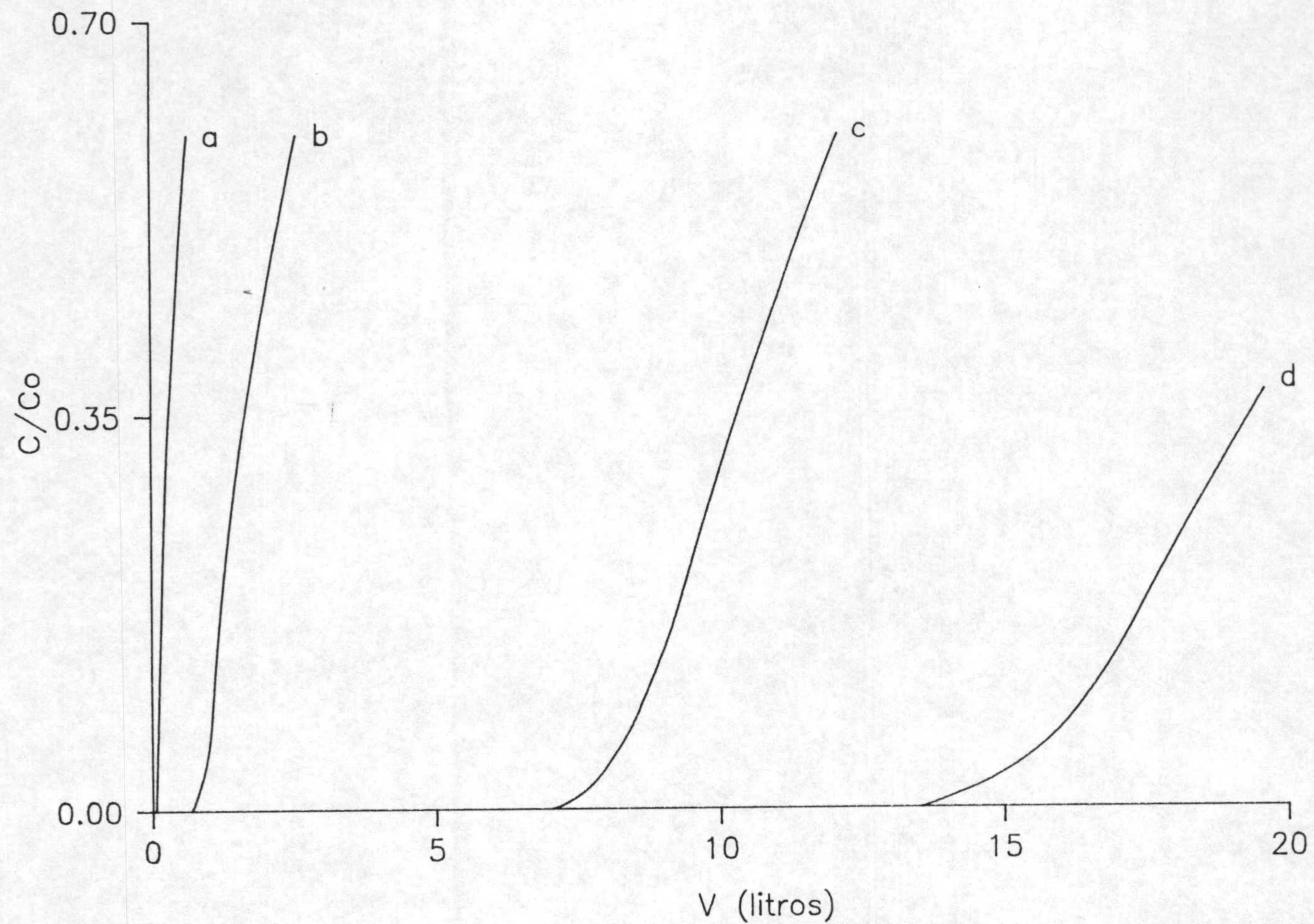


Figura A.30. Curvas de rotura de diferentes lechos de carbón en la extracción de OCP. (a, B2DP 7 B.O; b, B2DP 14 B.O; c, B2DP 23 B.O; d, B2DP 32 B.O).

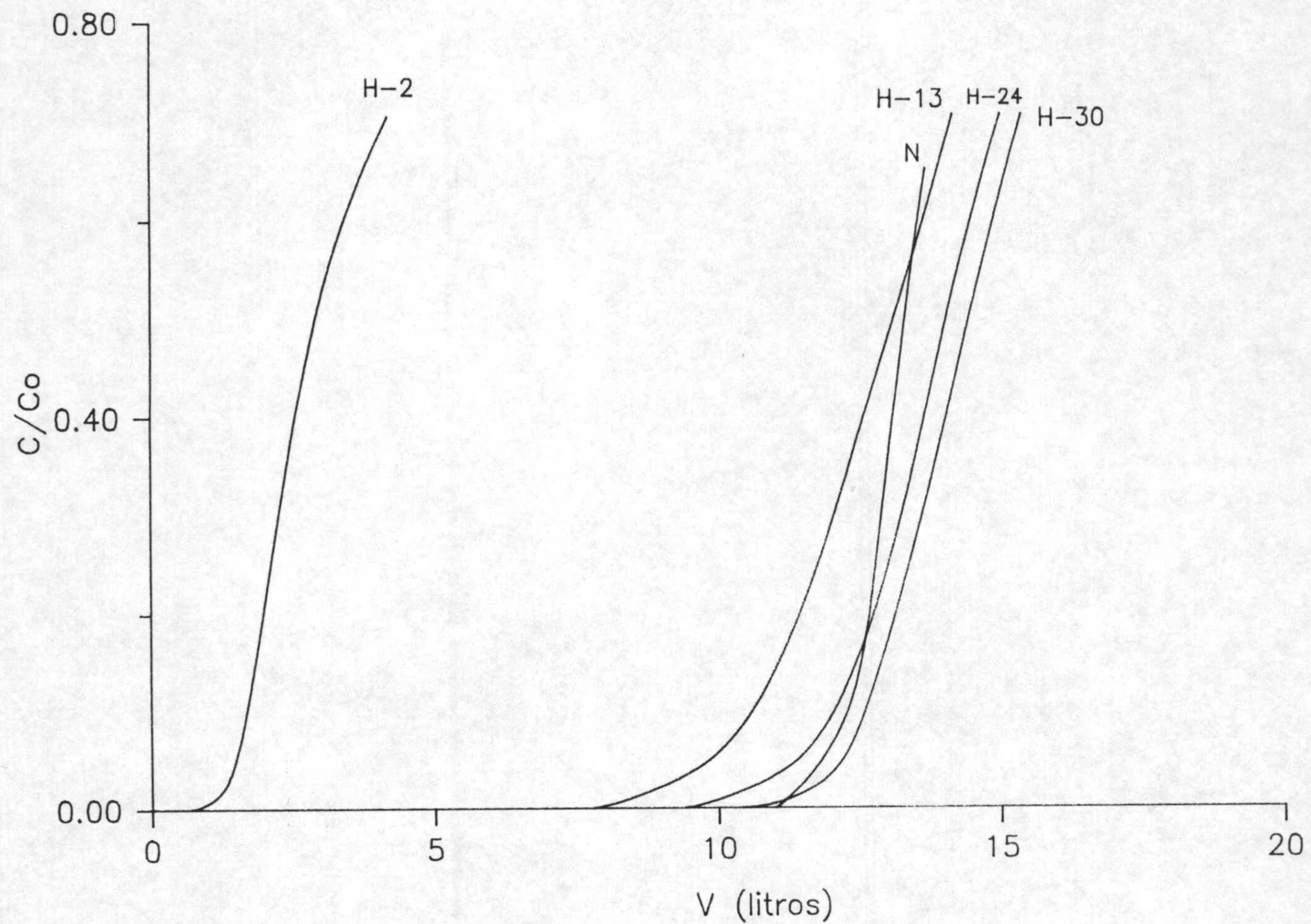


Figura A.31. Curvas de rotura de diferentes lechos de carbón en la extracción de 3-Clorofenol.

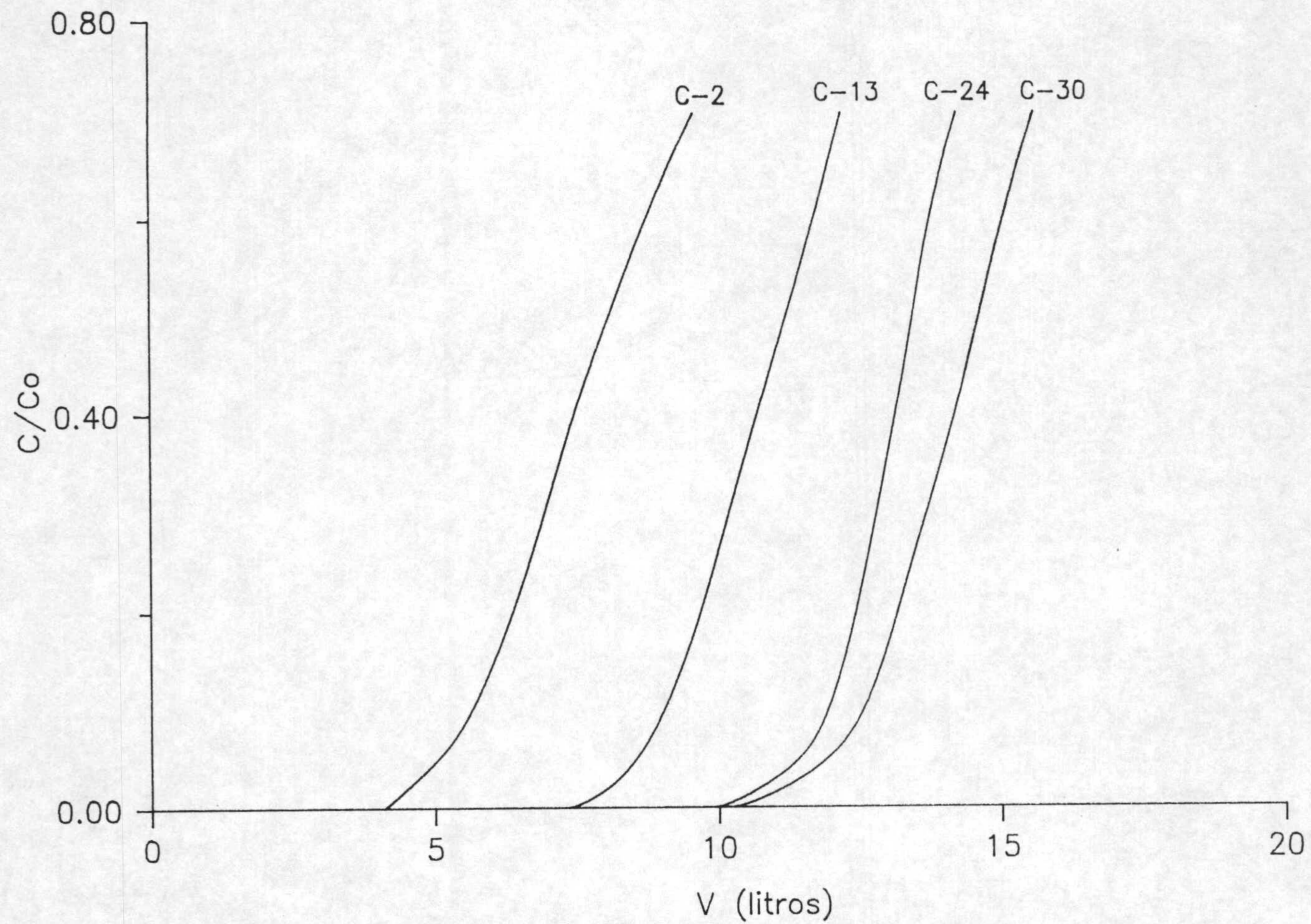


Figura A.32. Curvas de rotura de diferentes lechos de carbón en la extracción de 3-Clorofenol.

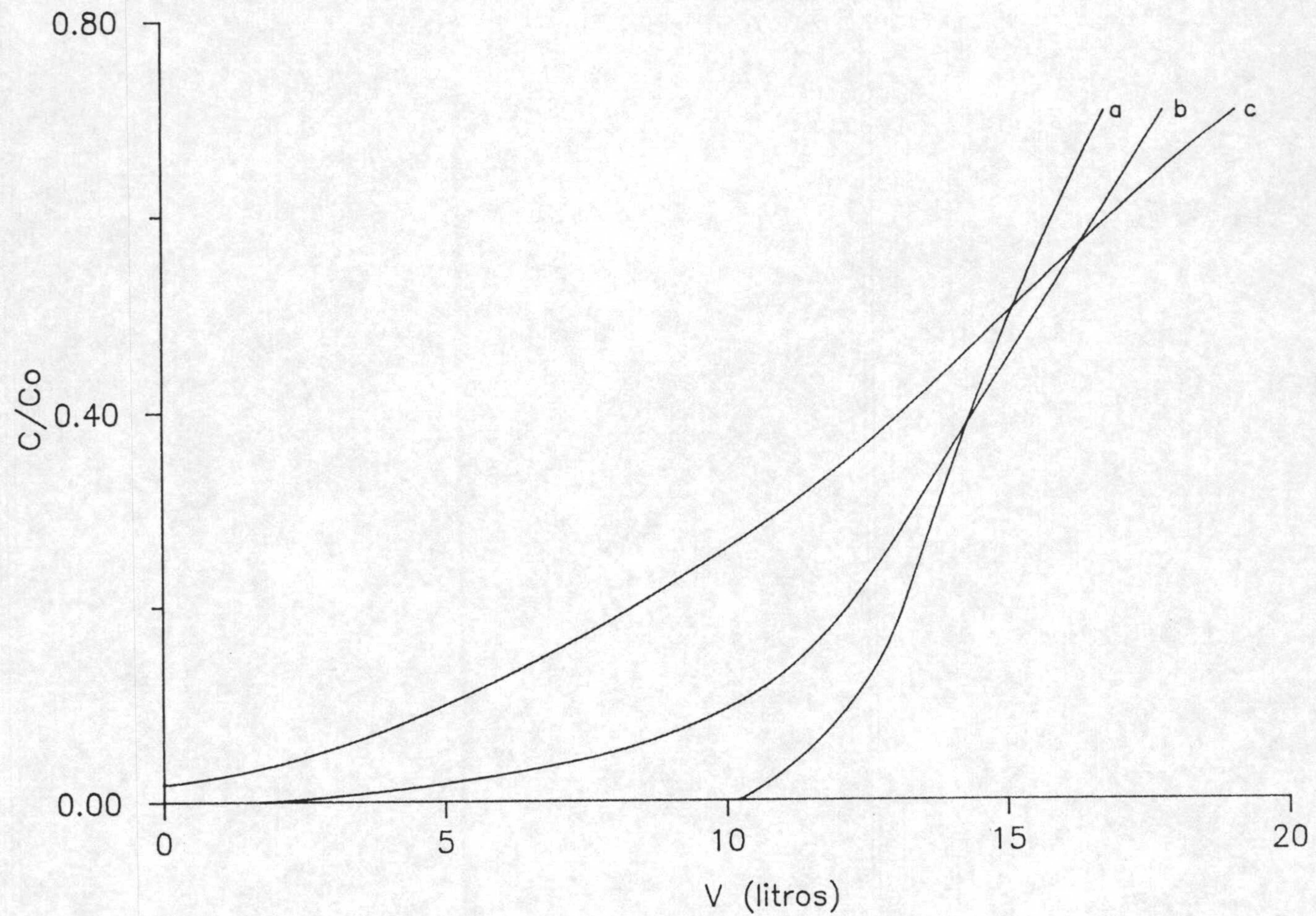


Figura A.33. Curvas de rotura de los lechos de carbón activo C-24, con diferente diámetro de partícula, en la extracción de OCP (a, 0.15-0.25 mm; b, 0.25-0.63 mm; c, 0.63-0.80 mm).

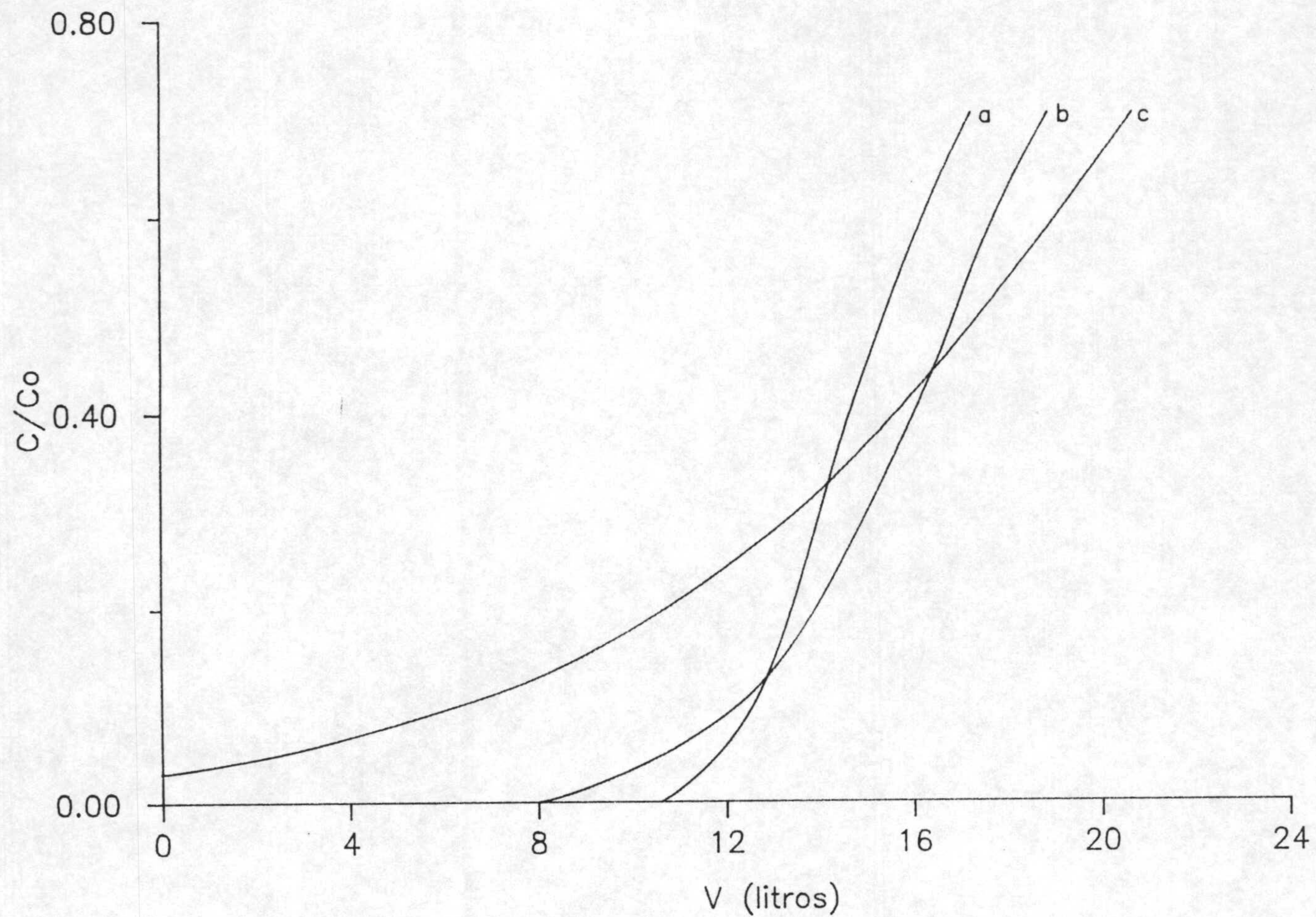


Figura A.34. Curvas de rotura de los lechos de carbón activo H-24, con diferente diámetro de partícula, en la extracción de OCP (a, 0.15-0.25 mm; b, 0.25-0.63 mm; c, 0.63-0.80 mm).

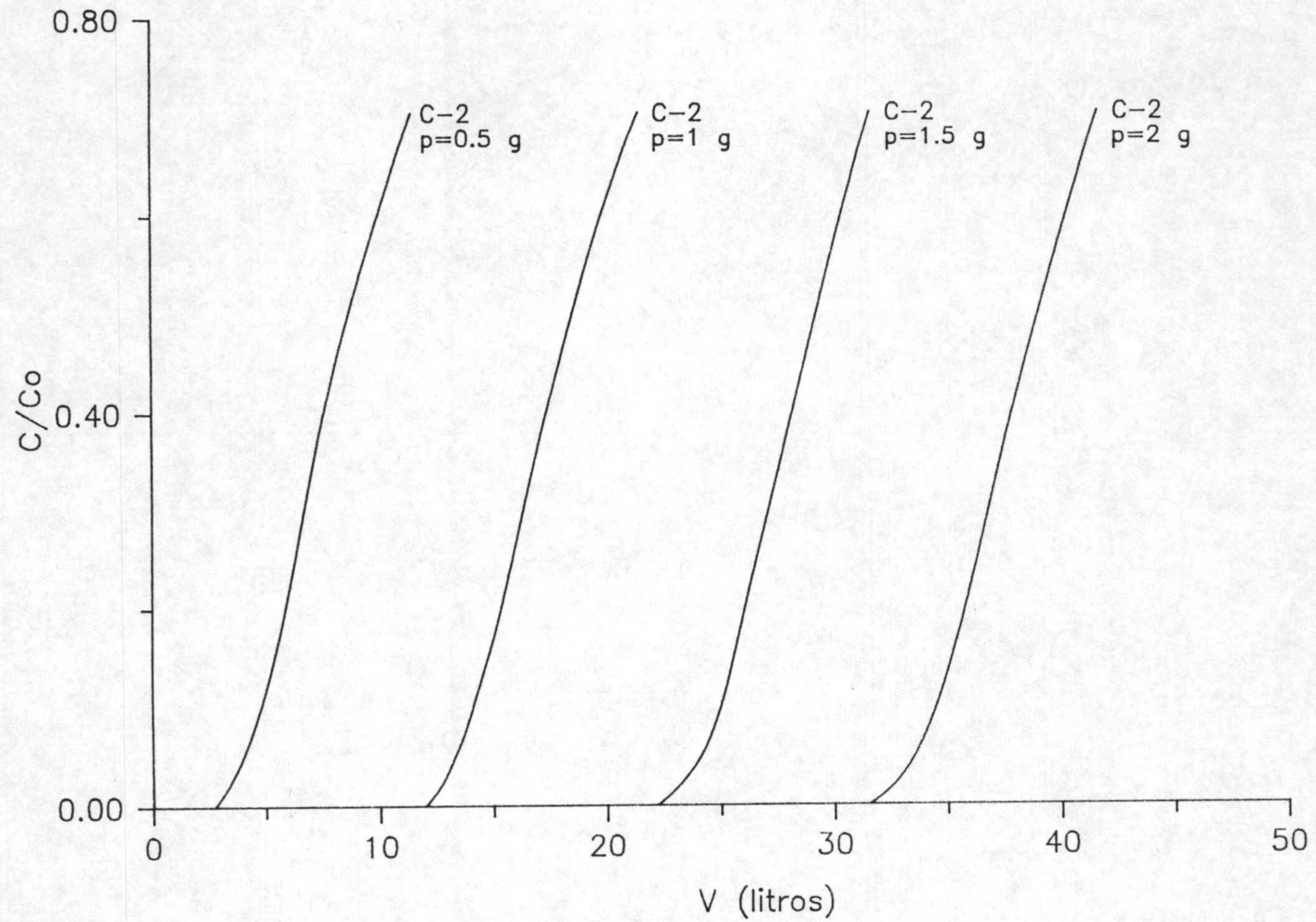


Figura A.35. Curvas de rotura de los lechos de carbón activo C-2, con diferentes alturas, en la extracción de OCP.

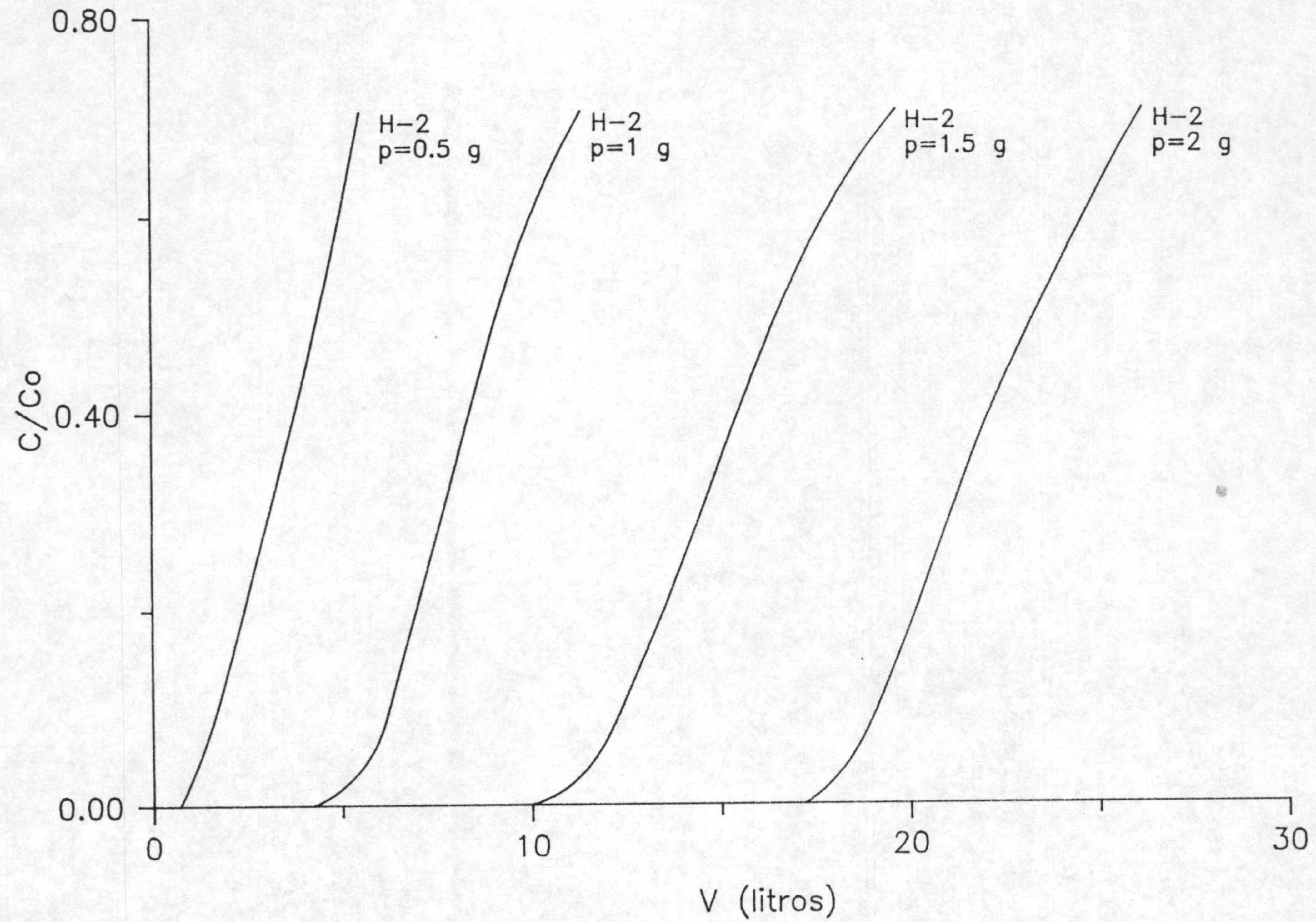


Figura A.36. Curvas de rotura de los lechos de carbón activo H-2, con diferentes alturas, en la extracción de OCP.

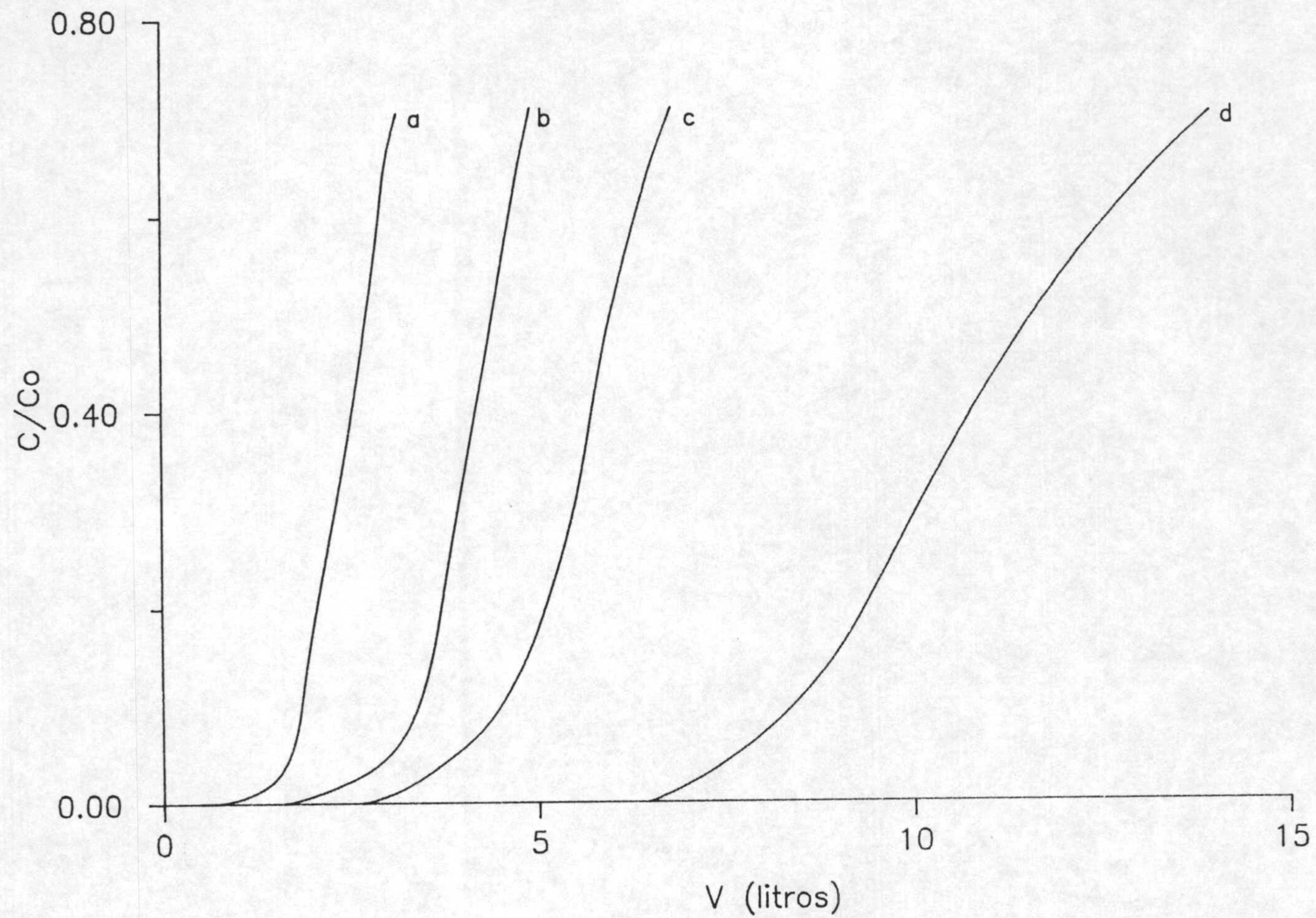


Figura A.37. Curvas de rotura de los lechos del carbón activo C-13
obtenidas para diferentes concentraciones iniciales de OCP.

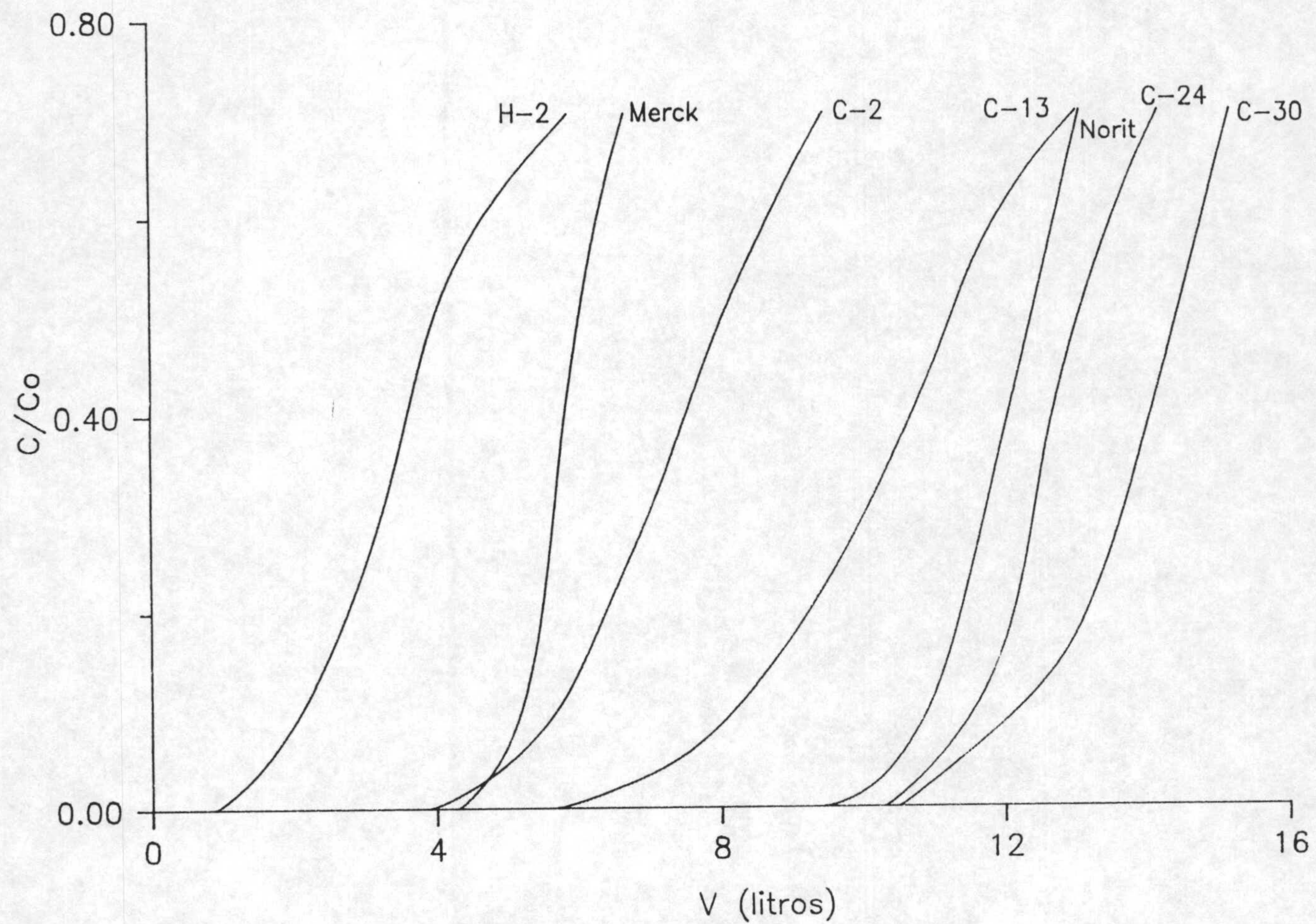


Figura A.38. Curvas de rotura de diferentes lechos de carbon en la extracción de 2-Clorofenol a $\text{pH}=2.1$.

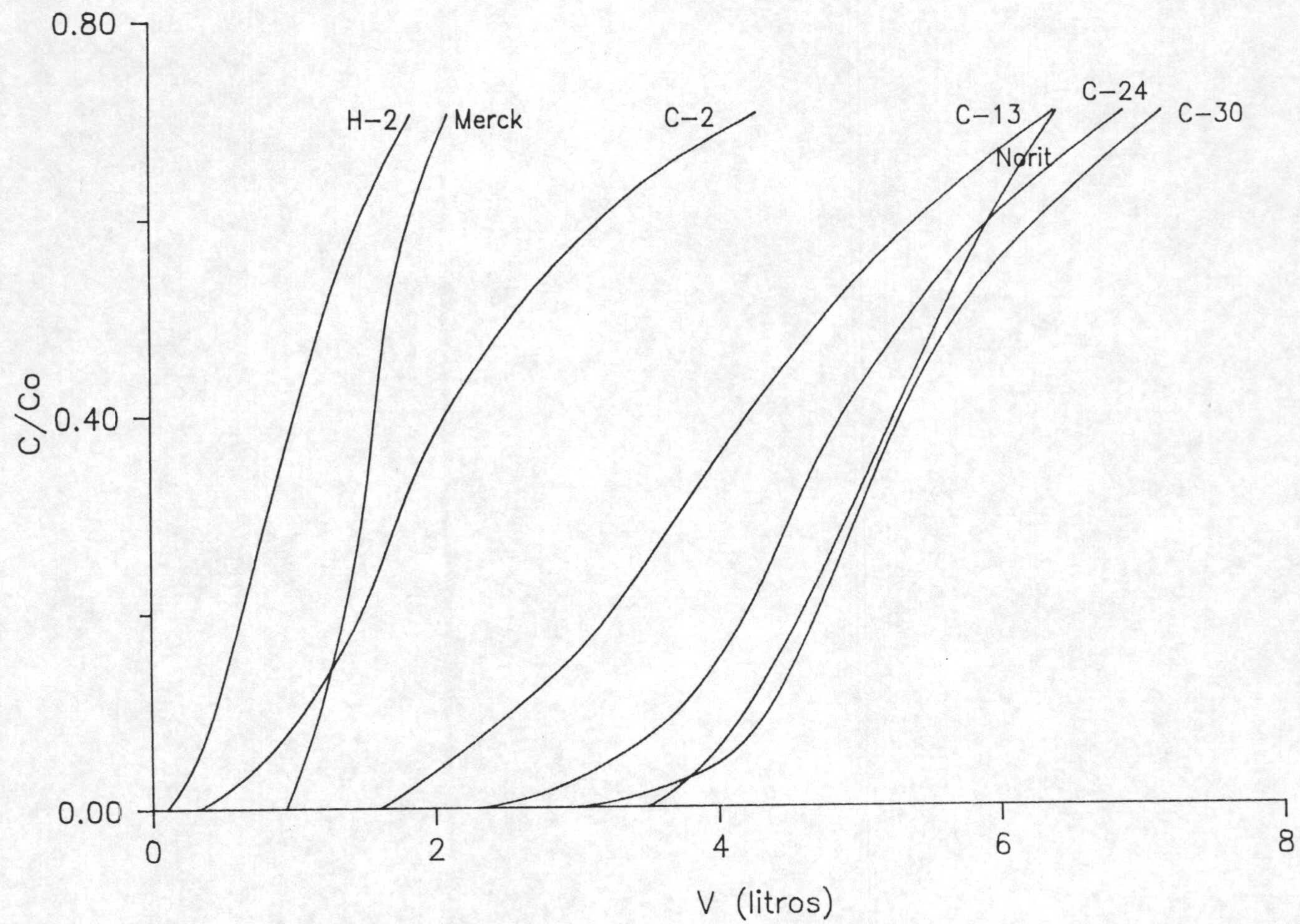


Figura A.39. Curvas de rotura de diferentes lechos de carbón en la extracción de 2-Clorofenol a $\text{pH}=10.2$

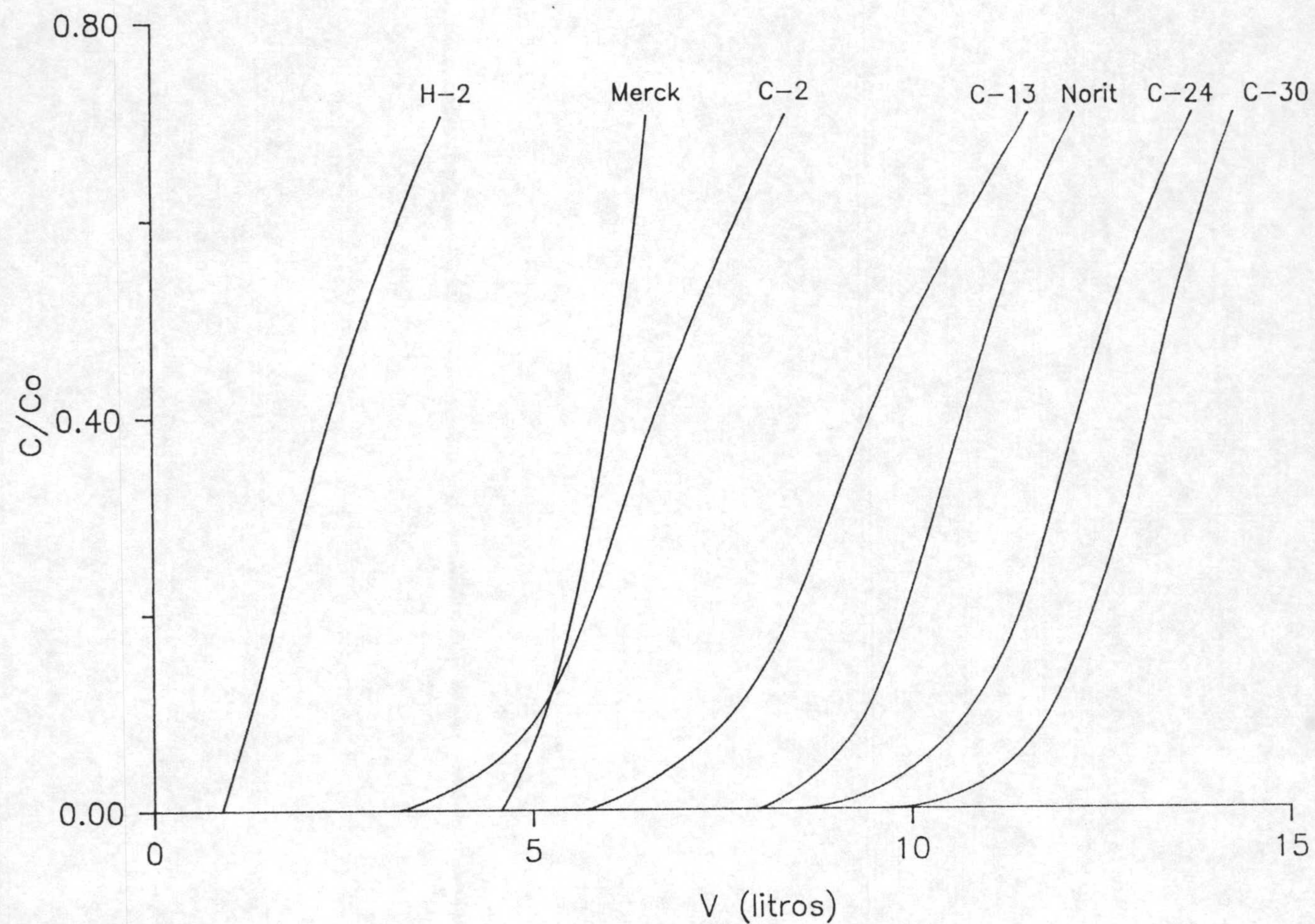


Figura A 40. Curvas de rotura de diferentes lechos de carbon en la extracción de 3-Clorofenol a pH=2.1.

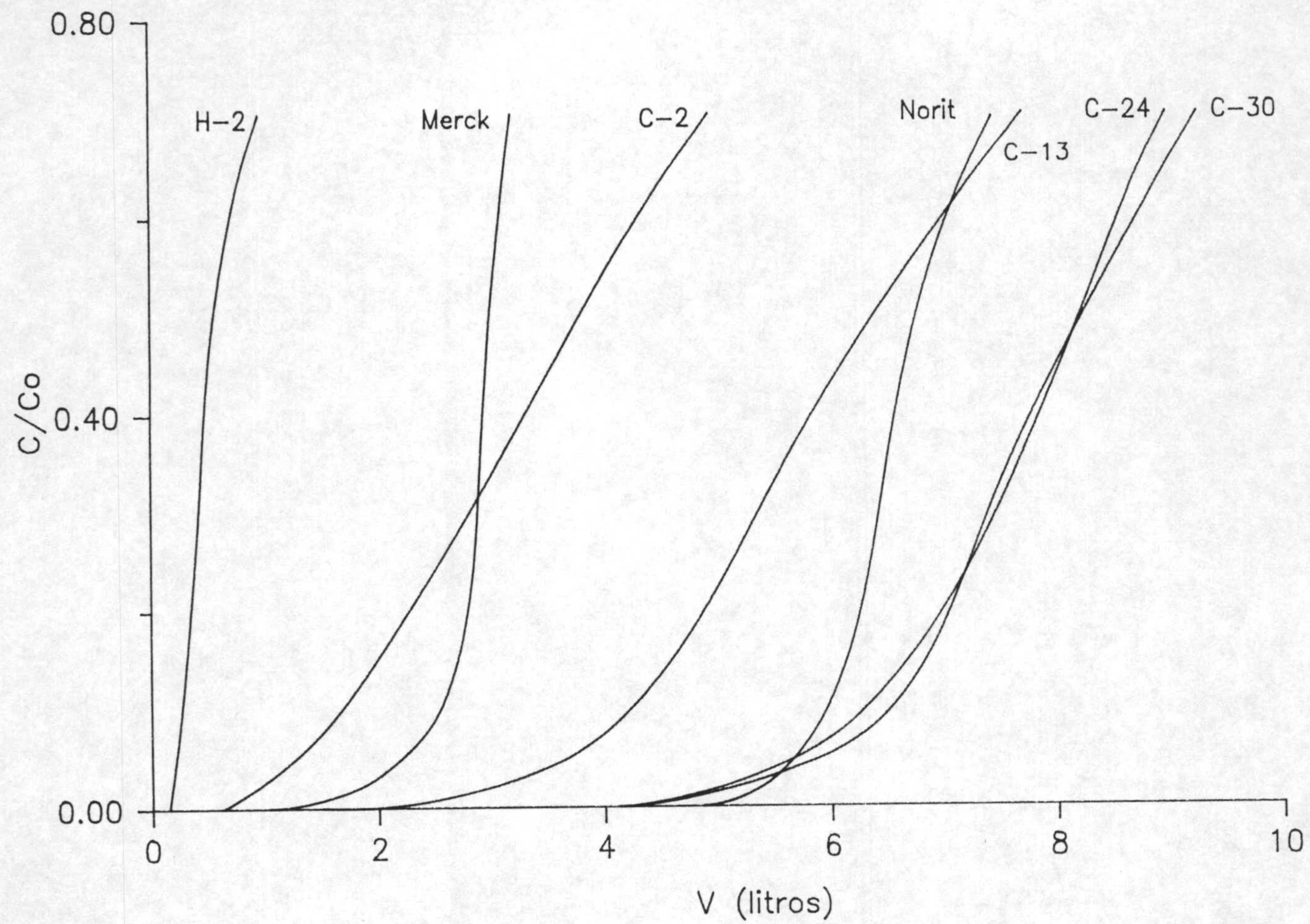


Figura A.41. Curvas de rotura de diferentes lechos de carbón en la extracción de 3-Clorofenol a $\text{pH}=10.2$.

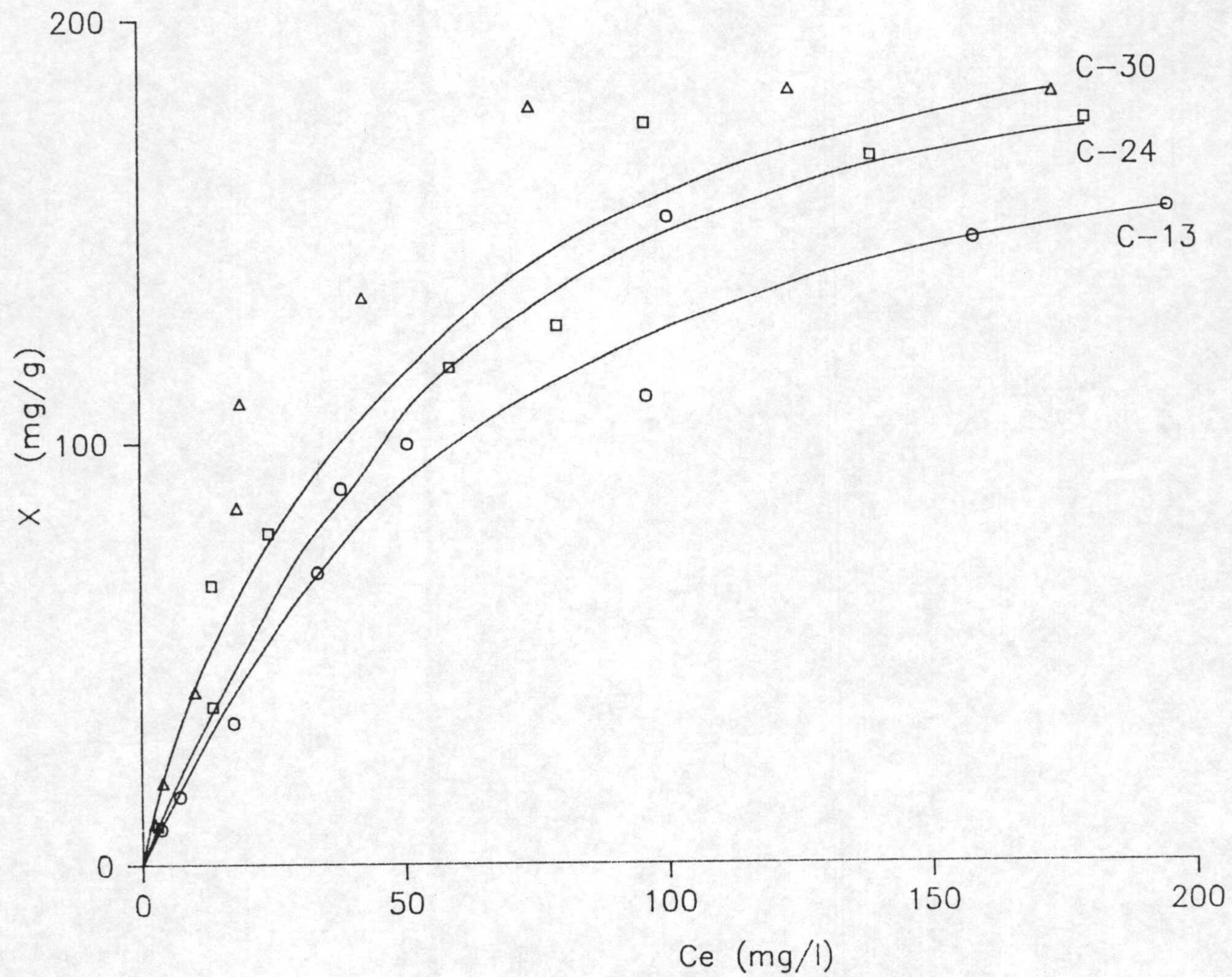


Figura A.42. Isothermas de adsorción de ácido gálico sobre carbones activos de la serie C.

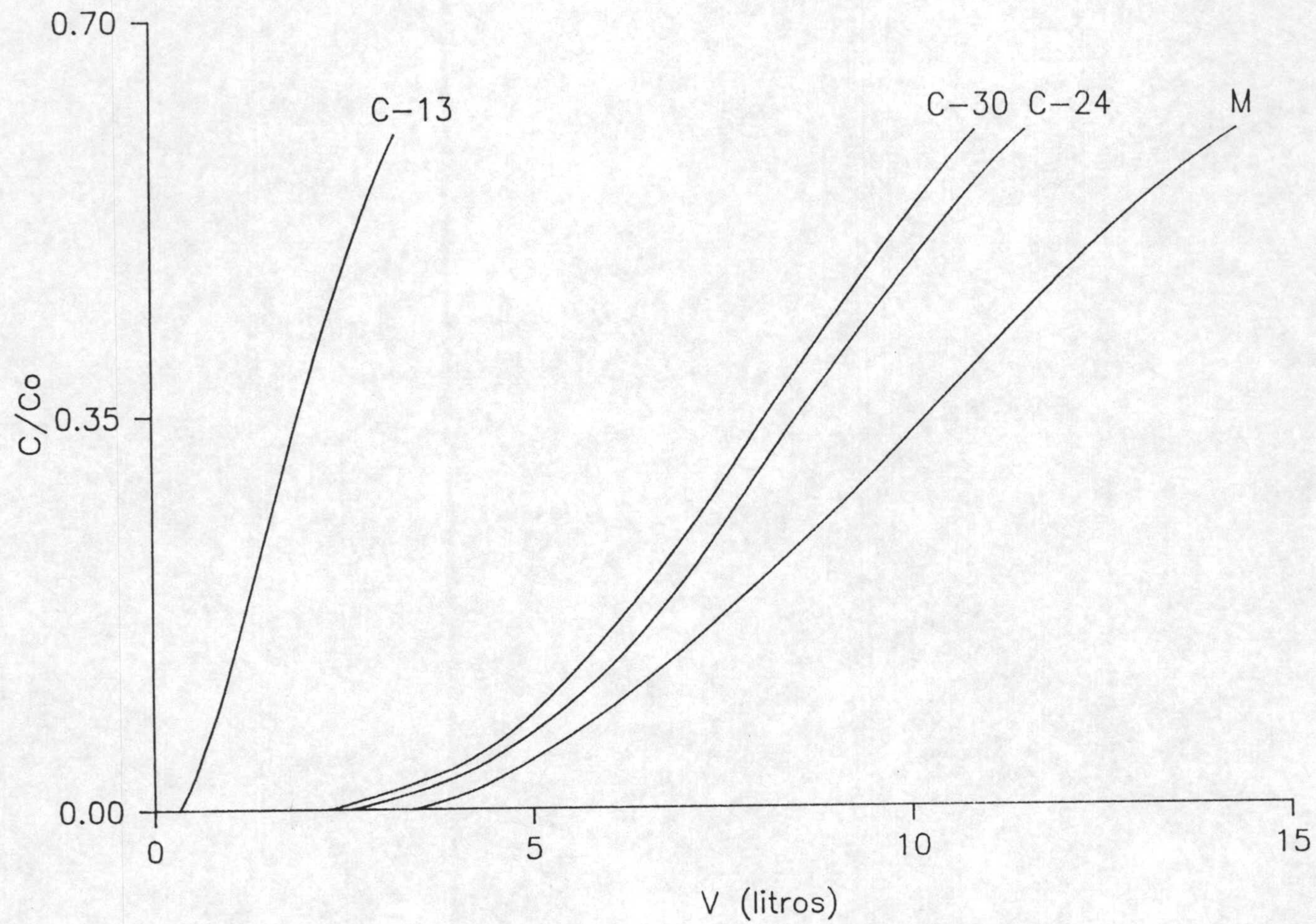


Figura A.43. Curvas de rotura de diferentes lechos de carbón en la extracción de ácido gálico.

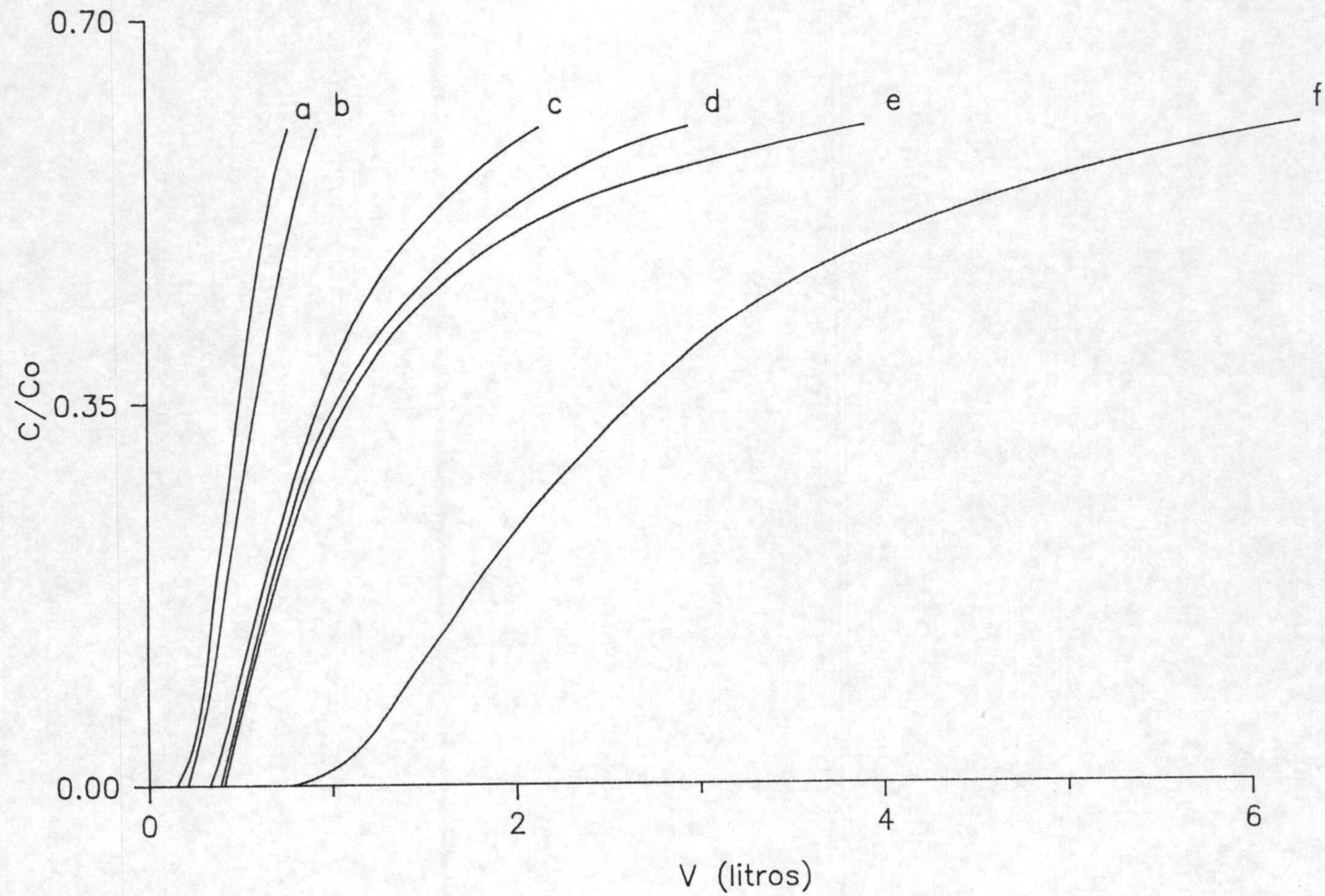


Figura A.44. Curvas de rotura de diferentes lechos de carbón en la extracción de ácido gálico. (a, B1DP 10 B.O; b, B1DP 11 B.O; c, B1DP 14 B.O; d, B1DP 18 B.O; e, B1DP 22 B.O; f, B1DP 32 B.O).

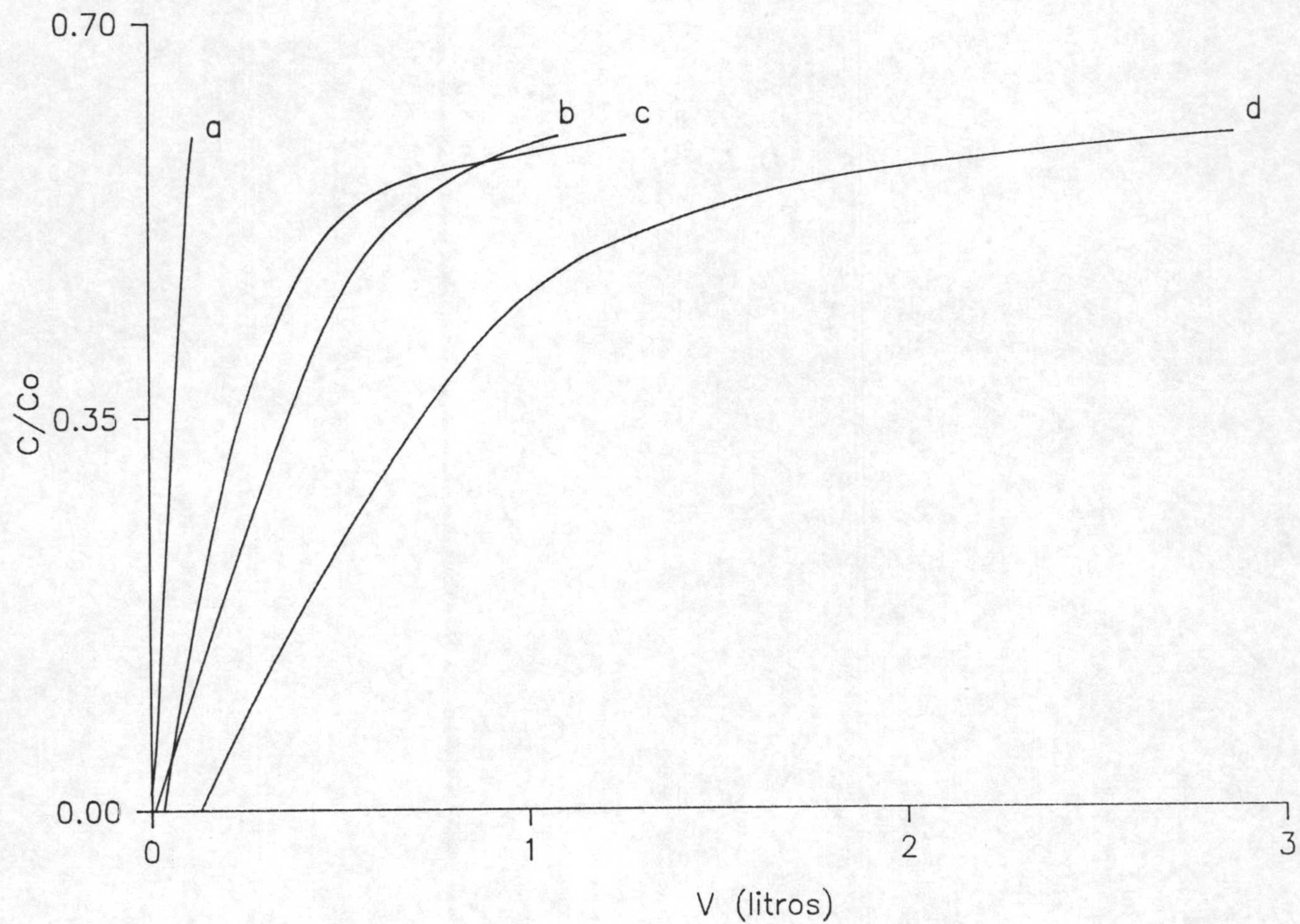


Figura A.45. Curvas de rotura de diferentes lechos de carbón en la extracción de ácido gálico. (a, B2DP 7 B.O; b, B2DP 14 B.O; B2DP 23 B.O; d, B2DP 32 B.O).

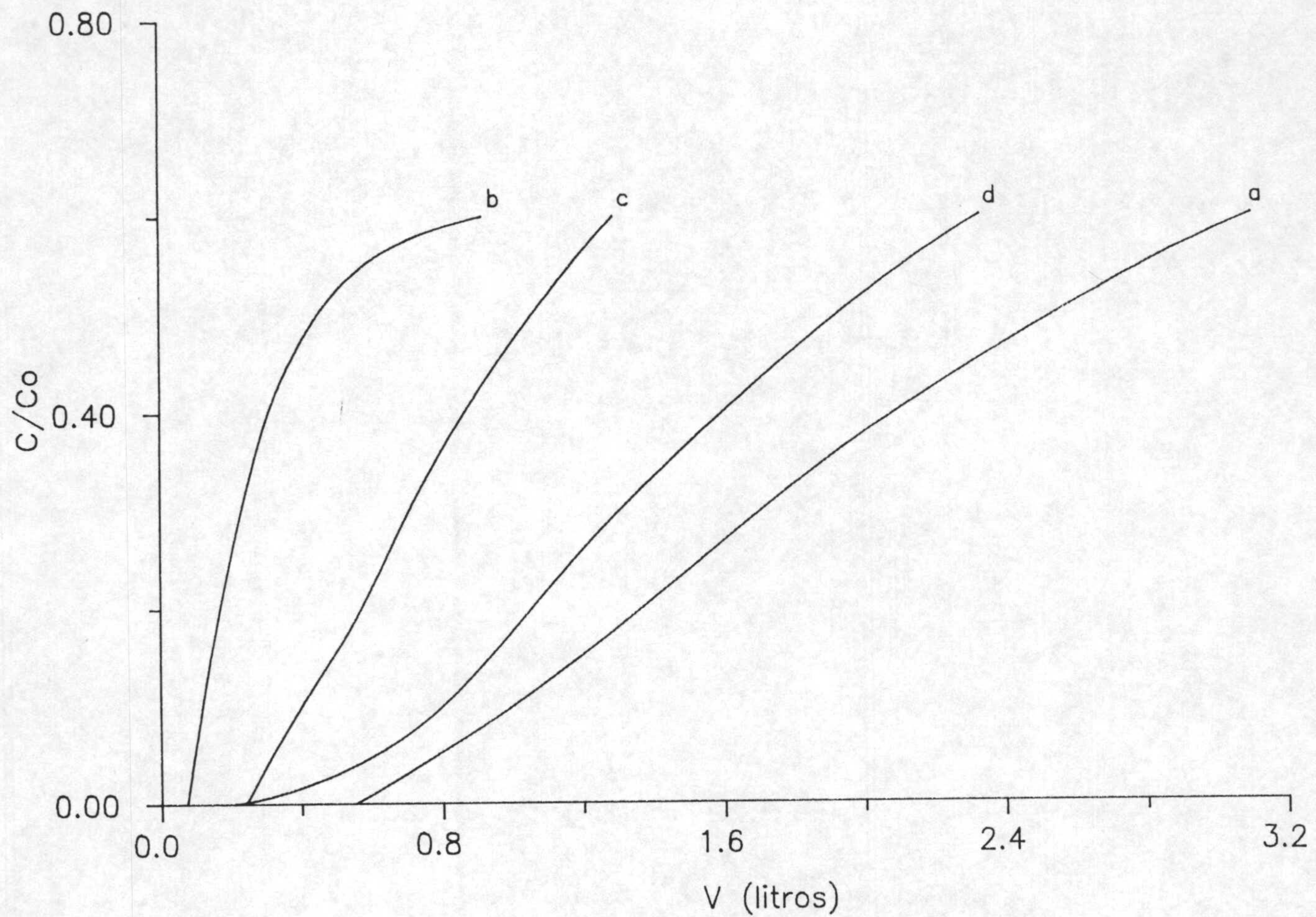


Figura A.46. Curvas de rotura de diferentes lechos de carbón en la extracción de ácido gálico. (a, C-13; b, C-13Cu250; c, C-13Fe250; d, C-13Fe500).

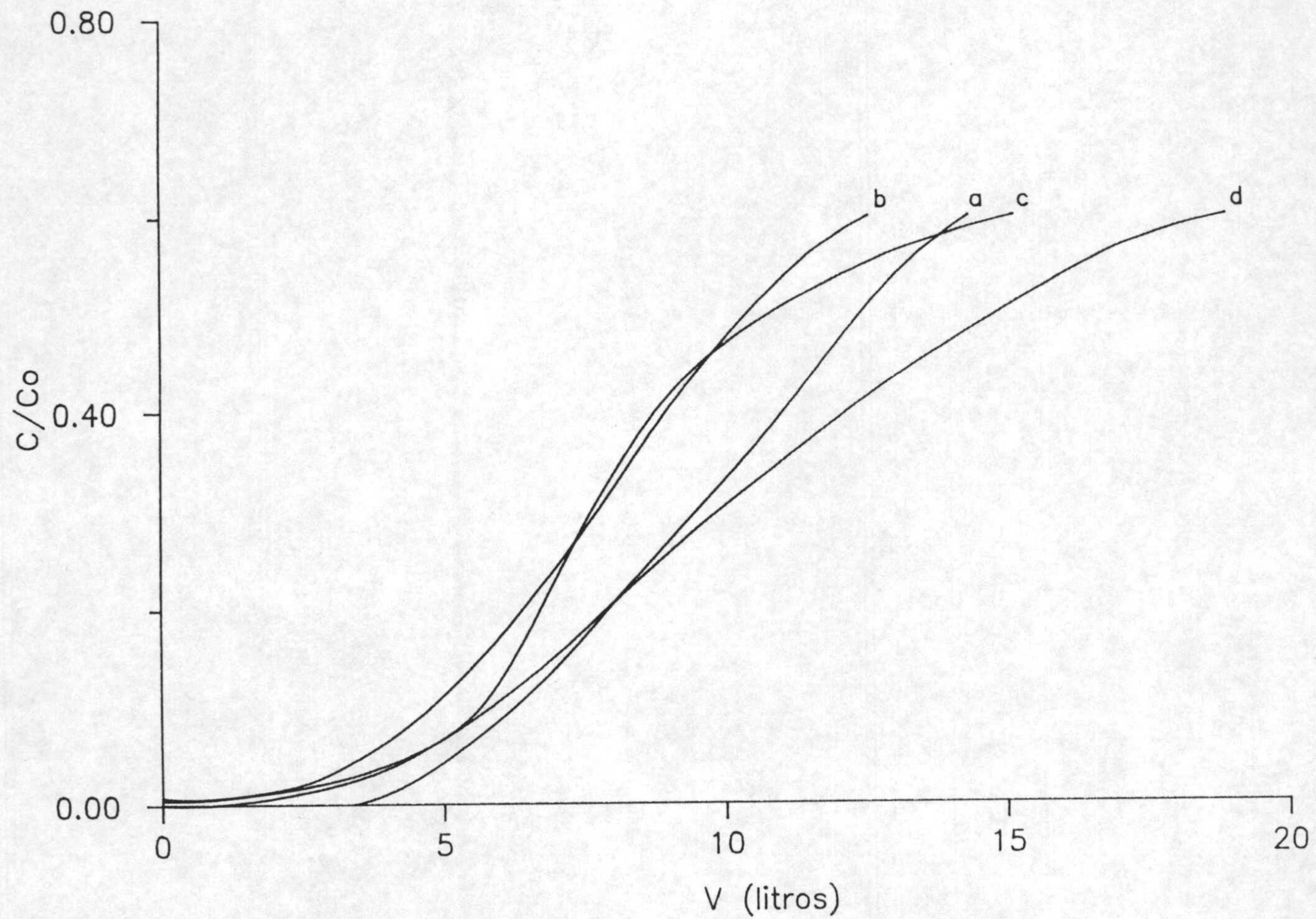


Figura A.47. Curvas de rotura de diferentes lechos de carbón en la extracción de ácido gálico. (a, M; b, M-Fe150; c, M-Fe250; d, M-Fe500).

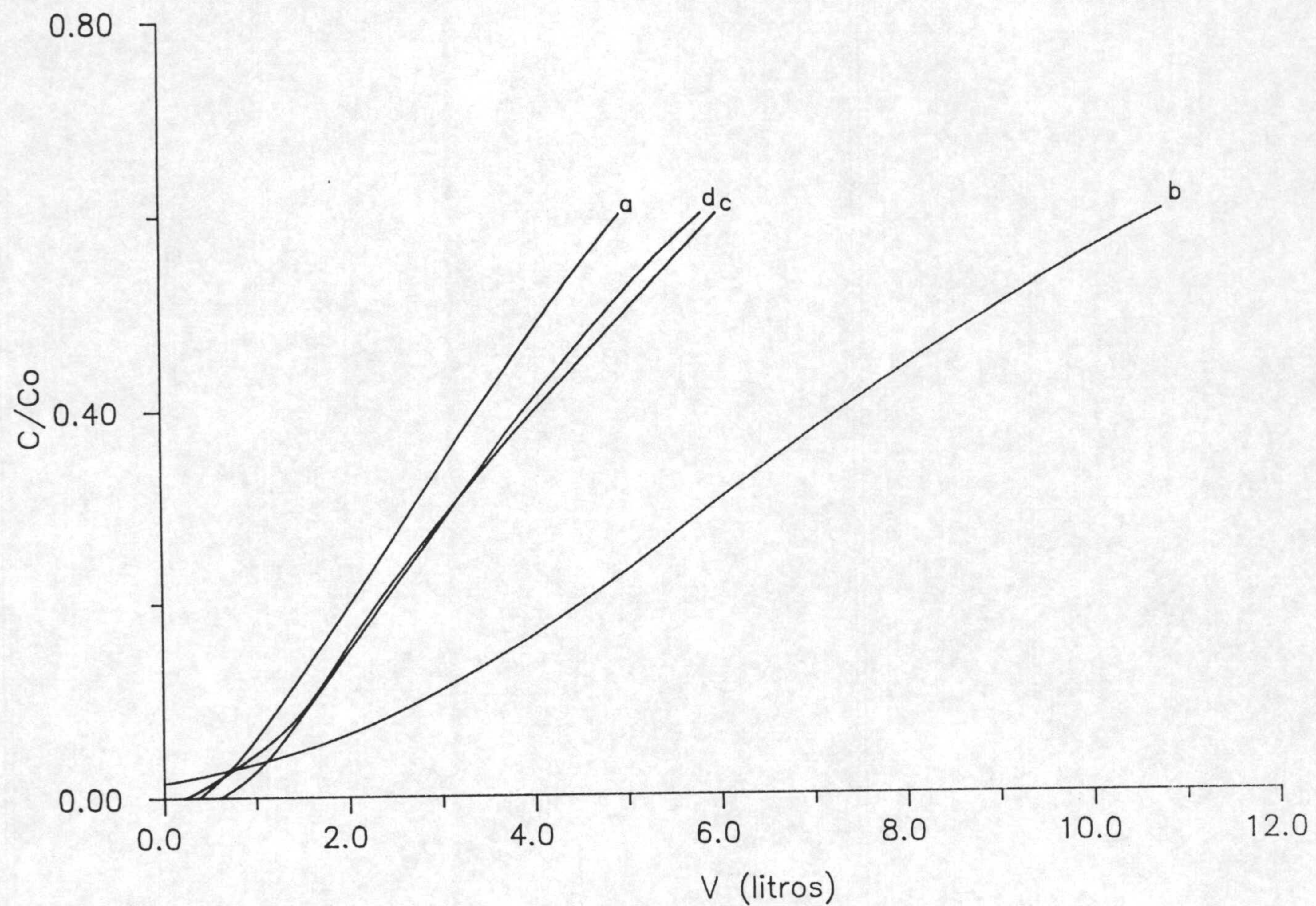


Figura A.48. Curvas de rotura de los lechos de carbón H-24 en la extracción de ácido gálico en presencia de diferentes electrolitos. (a, sin electrolito; b, con LiCl; c, con NaCl; d, con KCl).

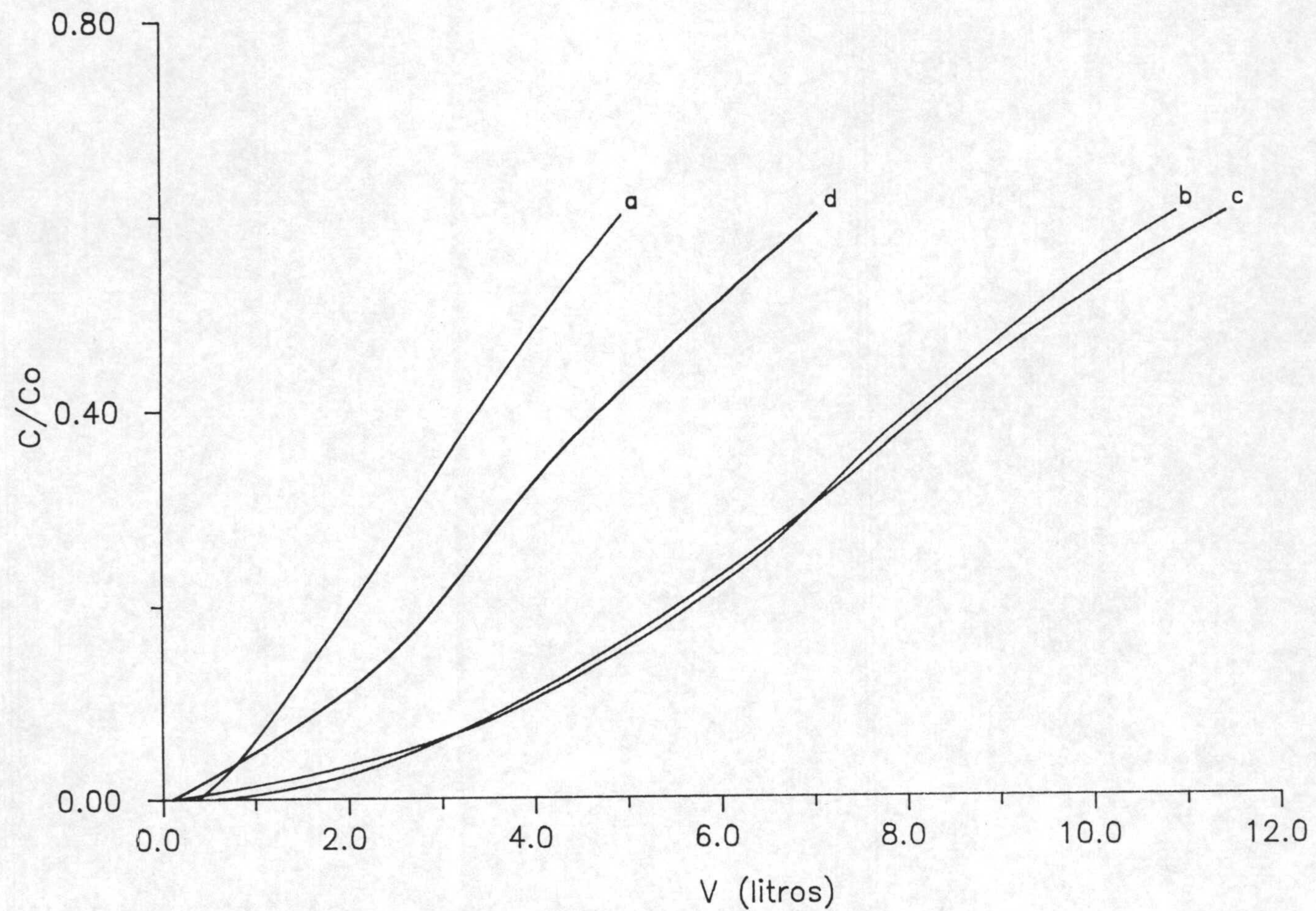


Figura A.49. Curvas de rotura de los lechos de carbón H-24 en la extracción de ácido gálico en presencia de diferentes electrolitos. (a, sin electrolito; b, con $MgCl_2$; c, con $CaCl_2$; d, con $BaCl_2$).

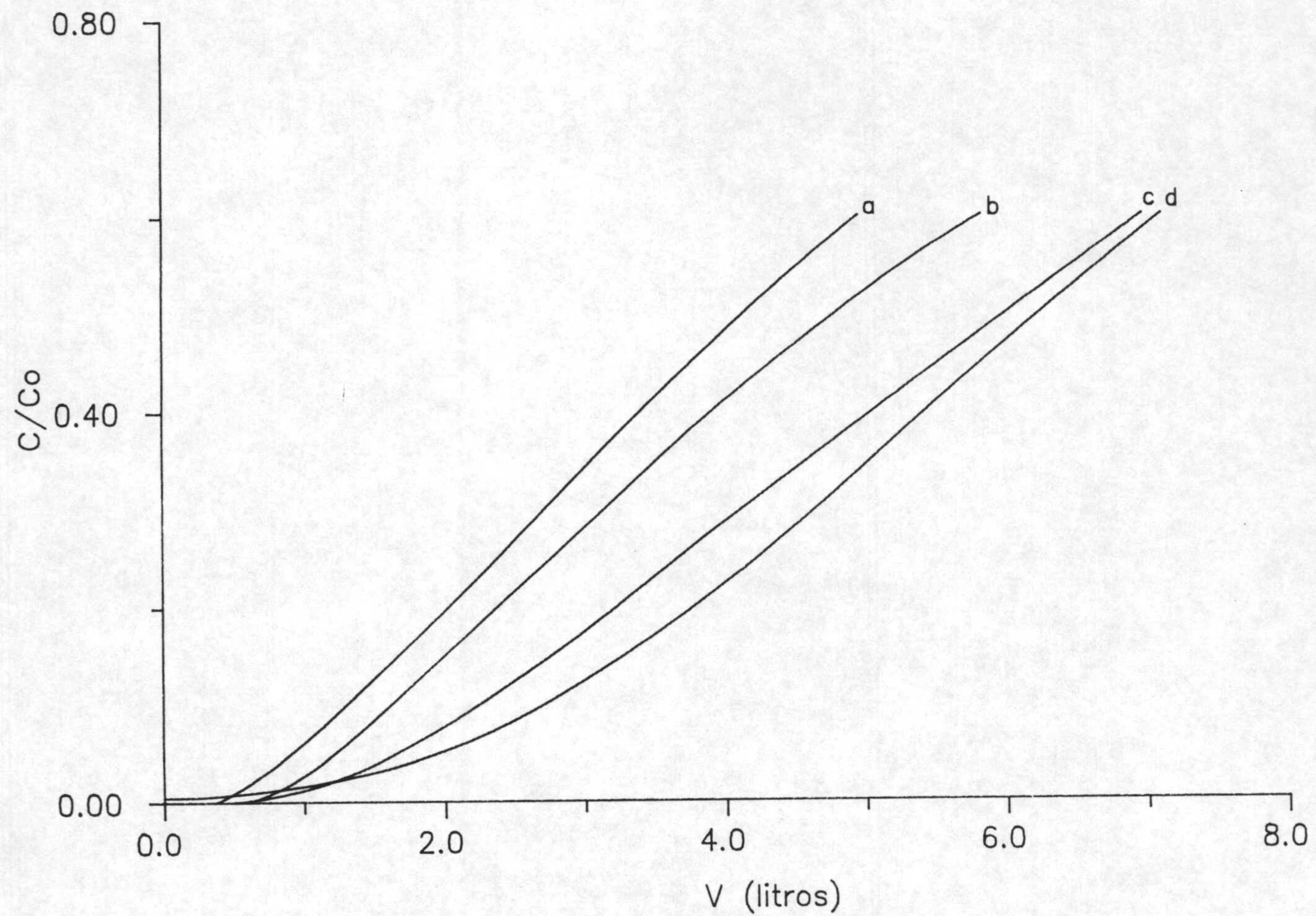


Figura A.50. Curvas de rotura de los lechos de carbón H-24 en la extracción de ácido gálico en presencia de diferentes electrolitos. (a, sin electrolito; b, con KCl; c, con KBr; d, con KI).

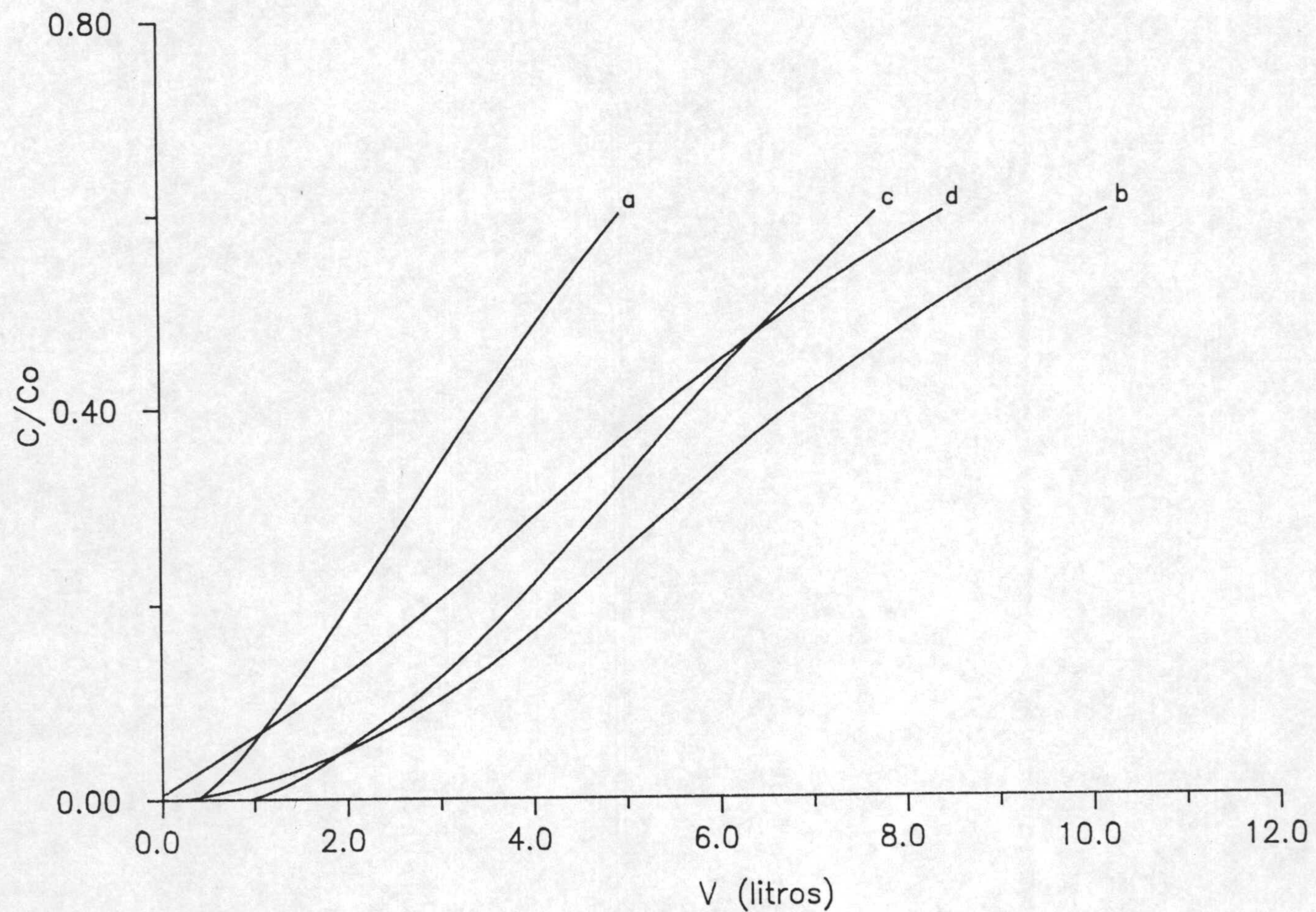


Figura A.51. Curvas de rotura de los lechos de carbón H-24 en la extracción de ácido gálico en presencia de diferentes electrolitos. (a, sin electrolito; b, con K_2SO_4 ; c, con KNO_3 ; d, con $KSCN$).

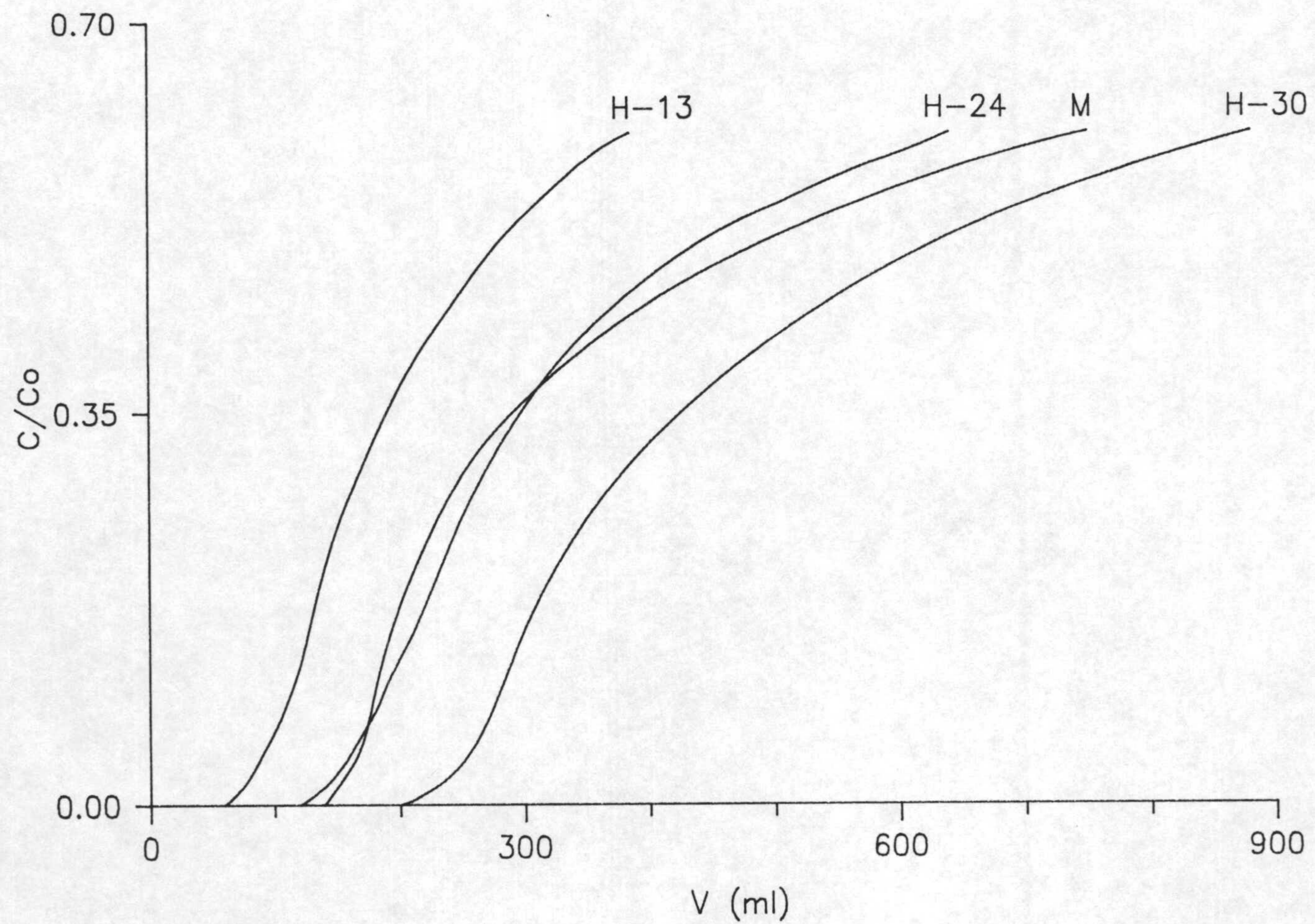


Figura A.52. Curvas de rotura de diferentes lechos de carbón en la extracción de ácido tánico.

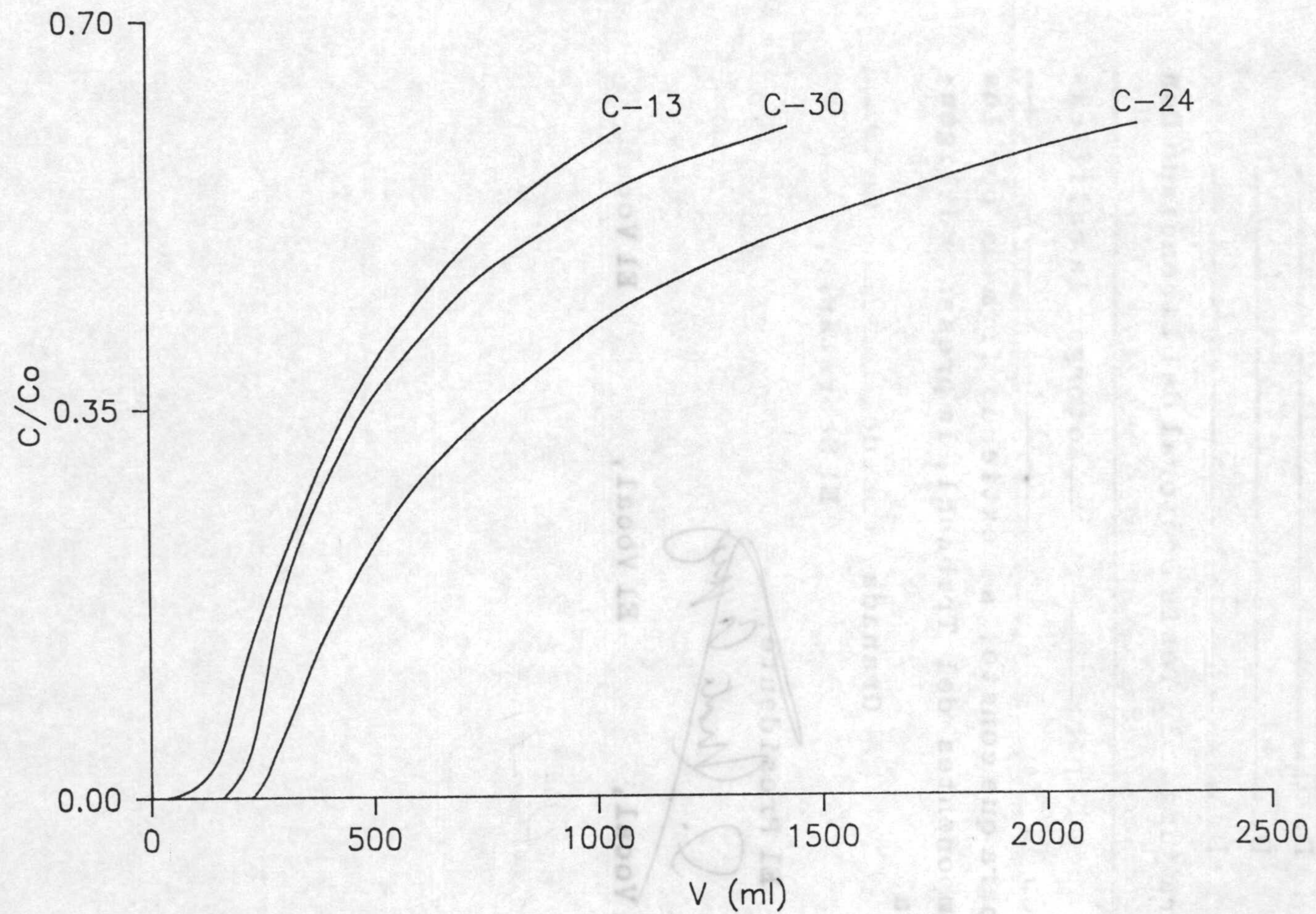


Figura A.53. Curvas de rotura de diferentes lechos de carbón en la extracción de ácido tánico.