UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

PREPARACIÓN DE MATERIALES POROSOS A PARTIR DE RESIDUOS DE LLANTAS POR ACTIVACIÓN QUÍMICA Y TÉRMICA. COMPARACIÓN DE SUS PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS Y SU CAPACIDAD DE ADSORCIÓN

MELINA YARA DEL MAR CANTILLO CASTRILLON

Cód. 01197568

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ciencias, Departamento de Química

Bogotá, Colombia

2012

PREPARACIÓN DE MATERIALES POROSOS A PARTIR DE RESIDUOS DE LLANTAS POR ACTIVACIÓN QUÍMICA Y TÉRMICA. COMPARACIÓN DE SUS PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS Y SU CAPACIDAD DE ADSORCIÓN

MELINA YARA DEL MAR CANTILLO CASTRILLON

Tesis presentada(o) como requisito parcial para optar al título de:

Magister en Ciencias-Química

Director (a):

Doctora Liliana Giraldo Gutiérrez

Línea de Investigación:

Termodinámica

Grupo de Investigación:

Calorimetría

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ciencias, Departamento de Química

Bogotá, Colombia

2012

"…Esfuérzate y se valiente…" Josué 1:9

Le dedico este trabajo al Dios de la Vida, por sus regalos que son mis herramientas de trabajo. A mi papi y mi mami, por su amor, entrega y sacrificio por mí, y a mi hermosa hermanita que me ha acompañado en cada una de las batallas de la vida.

Melina

Agradecimientos

A Dios por ser mi salvador, mi redentor, mi guía y mi compañero de trabajo. Su fortaleza me ha sostenido y me ha mantenido en su camino.

A la Doctora Liliana Giraldo, por ser mi mentora y mi maestra. Su guía ha sido de gran importancia para mí, también junto a usted aprendí a tomar el cincel de la curiosidad para crear esculturas en forma de carbones que fueron mi pasión a seguir.

Al profesor Juan Carlos Moreno, por abrirme las puertas de su laboratorio, de su trabajo y sobre todo las puertas de su conocimiento, gracias por compartir conmigo eso que es parte de su vida y que ahora es parte de la mía.

A mis compañeras de laboratorio, Vanessa, Karen, Ana, Paola y Diana, y a mis compañeros Yesid y Rafael, junto a ustedes no solo aprendí muchas cosas, sino que también, reí, lloré y compartí valiosos momentos que llevo en mi mente y en mi corazón; gracias por su tiempo, por sus ánimos y sobre todo por ser parte de mi vida.

A la Universidad Nacional de Colombia por ser el vehículo para mi formación como profesional y a los profesores que me enseñaron a querer más la investigación. A la División de Investigaciones Sede Bogotá por su apoyo al proyecto mediante la convocatoria "Apoyo de la DIB a tesis de investigación de posgrados" código DIB-13059.

A profesores que fueron de gran importancia para mi investigación y mi pasión por este camino. Al Doctor Guillermo Calleja, gracias por sus palabras y ayuda y a la Doctora Diana Azevedo, gracias por recibirme y compartir conmigo su conocimiento, así mismo, al Doctor Moisés Bastos, por su apoyo experimental y enseñanzas.

A mis padres porque me acompañaron en la distancia, por sufrir junto conmigo, por animarme, por orar por mí, por confiar y creer en mí, y sobre todo por su amor que es mi el motor a seguir adelante con los sueños trazados junto a ustedes. Los amo.

A mi hermana por que su compañía ha sido uno de los mejores regalos dados por Dios, gracias por caminar junto a mí, darme abrazos y miradas que me alientan, te quiero mi mana.

A todas aquellas personas que me acompañaron de cerca y de lejos, mi familia, mis amigos, gracias por sus oraciones, palabras de aliento y abrazos cuando más los necesitaba, gracias por estar ahí

Resumen

Se obtuvieron carbones activados mesoporosos por activación de residuos de llantas en dos condiciones de preparación: primero por activación química, con soluciones de diferente concentración de H_3PO_4. KOH, H_2SO_4 y por activación física con CO_2. Se realizó un previo análisis termogravimétrico para conocer las temperaturas de degradación del material precursor. Los carbones activados fueron caracterizados por medio de isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K, difracción de rayos X, DRX, espectroscopía infrarroja, IR, calorimetrías de inmersión en ácido, base, benceno, hexano y agua, y titulaciones potenciométricas.

Los sólidos porosos obtenidos fueron ensayados para evaluar su capacidad de adsorción de fenol y cobre desde soluciones acuosas en distintas concentraciones, realizando la respectiva isoterma y ajustando los datos experimentales a los modelos de Langmuir y Freundlich.

Se obtuvieron carbones activados mesoporosos con valores de área superficial que se encuentran entre 25,4 y 648 $m^2\ g^{-1}$, volúmenes de microporos de 0,009 a 0,213 $cm^3\ g^{-1}$ y volúmenes de mesoporo de 0,114 a 1,167 cm3 g^{-1}. Con respecto a la química superficial se encuentra un mayor contenido de grupos ácidos que básicos para todos los carbones activados.

Las entalpías de inmersión en los diferentes solventes muestran que la mayoría de los carbones activados tienen carácter hidrofilico y una interacción mayor con la solución de HCl 0,1 M.

Los resultados muestran que los carbones activados obtenidos a partir de llantas usadas con distintos tratamientos químicos permite la remoción de fenol y cobre.

Palabras claves: llantas usadas, carbones activados mesoporosos, isotermas de adsorción de nitrógeno, titulaciones tipo Bohem, entalpías de inmersión, adsorción de fenol, adsorción de cobre.

Abstract

Mesoporous activated carbons were obtained by activation of waste tires in two conditions preparation: first one by chemical activation with solutions of different concentrations of H_3PO_4, KOH, H_2SO_4 and physical activation with CO_2. A previous thermogravimetric analisys was carried out to find out about the degradation of the precursor material. Activated carbons were characteried through the nitrogen adsortion isothermals at 77 K, X ray diffraction, DRX, infrared spectroscopy, IR, immersion calorimetries in acid, base, bencene, hexane and water and potenciometric titulations.

Porous solids obtained were tested to evaluate its adsorption capacity of phenol and copper from aqueous solutions at different concentrations, carrying out its respective isotherm and adjusting the experimental data to the Langmuir y Freundlich models.

Activated mesoporous carbons with superficial area values that are between 25,4 y 648 m^2 g^{-1}, micropore volumes of 0,009 a 0,213 cm^3 g^{-1} and mesopore values of 0,114 a 1,167 cm^3 g^{-1}. In regards to the superficial chemistry a higher content of acid groups can be found than the basic ones for all activated carbons.

Immersion enthalpies in different solvents show that most of the activated carbons having hydrophilic character and higher interaction with HCl solution 0.1 M.

The results show that the mesoporous activated carbons obtained from waste tires with different chemical treatments allow the removal of phenol and copper.

Keywords: waste tires, activated carbons, nitrogen adsorption isotherms, titrations type Boehm, immersion enthalpies, adsorption of phenol, adsorption of copper.

Contenido

Pág.

Resumen ..... **IX**

Lista de figuras ..... **XIII**

Lista de tablas ..... **XV**

Introducción **17**

1. MARCO CONCEPTUAL **19**
1.1 LLANTAS 19
1.1.1 Llantas de desecho. 20
1.2 CARBÓN ACTIVADO 20
1.2.1 Estructura física y química. 21
1.2.2 Precursores 23
1.3 ACTIVACIÓN 23
1.3.1 Activación Química. 24
1.3.2 Activación física. 26
1.4 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN 27
1.4.1 Modelos para la caracterización de la superficie porosa. 27
1.4.2 Espectroscopía de infrarrojo 32
1.4.3 Método de titulación de Boehm. 33
1.4.4 Punto de Carga Cero. 34
1.4.5 Difracción de rayos X (DRX). 34
1.4.6 Calorimetría de Inmersión. 34
1.4.7 Cinética de adsorción. 35
1.4.8 Isotermas desde solución. 36

2. Metodología **39**
2.1 ANÁLISIS TERMOGRAVIMETRICO TG-DTA. 39
2.2 PREPARACIÓN DE LOS CARBONES ACTIVADOS 39
2.3 CARACTERÍSTICAS TEXTURALES. 42
2.3.1 Isotermas de adsorción de N_2 y CO_2. 42
2.3.2 Isotermas a alta presión. 43
2.3.3 Difracción de rayos X (DRX). 43
2.4 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA. 44
2.4.1 Espectroscopia de Infrarrojo (DRIFT). ..... **¡Error! Marcador no definido.**
2.4.2 Método de Boehm: 44
2.4.3 Análisis Elemental. 45

2.4.4 Análisis de metales. 45
2.4.5 Calorimetría de inmersión. 46
2.4.6 Punto de carga cero (PCC). 48
2.5 ADSORCIÓN DESDE FASE ACUOSA DE LAS SOLUCIONES DE FENOL Y COBRE. 48
2.5.1 Cinética de adsorción desde solución. 48
2.5.2 Isotermas de adsorción desde solución acuosa de fenol y cobre. 49

3. Resultados y discusión 51
3.1 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO, TGA-DTA, DEL MATERIAL PRECURSOR. 51
3.2 CARACTERIZACIÓN TEXTURAL. 52
3.2.1 Relación entre parámetros texturales 60
3.2.2 Isoterma a alta presión de dióxido de carbono y metano. 61
3.2.3 Difracción de rayos X (DRX) 63
3.3 QUÍMICA SUPERFICIAL DE LOS CARBONES ACTIVADOS. 65
3.3.1 Titulaciones Boehm y Punto de carga cero (pH_{PCC}) 65
3.3.2 Espectroscopia Infrarrojo DRIFT. 69
3.3.3 Análisis Elemental 71
3.3.4 Análisis de metales 72
3.4 CARACTERIZACIÓN CALORIMÉTRICA DE LOS CARBONES ACTIVADOS. 73
3.4.1 Determinación de entalpías de inmersión en solventes. 73
3.4.2 Relación entre las características energéticas y texturales 78
3.5 ADSORCIÓN DE FENOL Y COBRE EN FASE LÍQUIDA. 79
3.5.1 Cinética de adsorción de fenol. 79
3.5.2 Isotermas de fenol 82
3.5.3 Isotermas de cobre: 86

4. Conclusiones 91
Conclusiones 91

A. Anexo: Productos obtenidos 93

Bibliografía 95

Lista de figuras

		Pág.
Figura 1-1:	Sección transversal de una llanta de automóvil	19
Figura 1-2:	Representación gráfica de los tamaños relativos de poros en un gránulo de carbón activado	23
Figura 1-3:	Representación esquemática de los principales grupos superficiales que pueden encontrarse un carbón	22
Figura 1-4:	Clasificación IUPAC de los tipos de isotermas	28
Figura 2-1:	Equipo TG-DTA	39
Figura 2-2:	Corte de llantas	40
Figura 2-3:	Diagrama de proceso de carbonización y activación	41
Figura 2-4:	Diagrama de flujo para la obtención de carbones activados.	41
Figura 2-5:	Diagrama de flujo de determinación de grupos oxigenados.	45
Figura 2-6:	Imágenes de las partes del calorímetro tipo Calvet de laboratorio de Calorimetría y esquema del calorímetro de conducción	46
Figura 2-7:	Señales obtenidas de un calorímetro isotérmico de conducción (Termograma)	47
Figura 2-8:	Diagrama de flujo de determinación de las calorimetrías de inmersión.	47
Figura 2-9:	Diagrama de flujo para la determinación de la cinética de adsorción.	48
Figura 2-10:	Diagrama de flujo de determinación de isotermas de adsorción desde solución.	49
Figura 3-1:	Análisis Termogravimétrico	52
Figura 3-2:	Isotermas de adsorción de las muestras activadas con KOH.	53
Figura 3-3:	Isotermas de adsorción de las muestras activadas con CO_2.	55
Figura 3-4:	Isotermas de adsorción de las muestras activadas con H_3PO_4.	56
Figura 3-5:	Isoterma de adsorción de las muestras activadas con H_2SO_4.	56
Figura 3-6:	Relación entre el volumen de microporo y el área superficial BET para los carbones activados con tamaño de 10 mm.	60
Figura 3-7:	Isotermas de adsorción de metano a alta presión.	62
Figura 3-8:	Isotermas de adsorción de dióxido de carbono a alta presión	63
Figura 3-9:	Difracción de rayos X de las muestras de carbón activado.	64
Figura 3-10:	Correlación de volúmenes de mesoporos y el número de capas aromáticas por apilamiento para las muestras	

	estudiadas	65
Figura 3-11:	Espectro IR de carbones activados con KOH.	69
Figura 3-12:	Espectro IR de carbones activados con H_3PO_4.	69
Figura 3-13:	Espectro de IR de carbones activados con CO_2.	70
Figura 3-14:	Espectro IR de muestra CALLS1 y la llanta.	70
Figura 3-15:	Termogramas de la inmersión del carbón activado CALLC4 a 293 K	74
Figura 3-16:	Termograma de la inmersión del carbón activado CALLK4 a 293 K	75
Figura 3-17:	Termograma de la inmersión del carbón activado CALLK4 en soluciones de ácido y base a 293 K	76
Figura 3-18:	Relación entre la entalpía de inmersión de los carbones activados en benceno y el área superficial BET.	78
Figura 3-19:	Velocidad de adsorción de fenol.	80
Figura 3-20:	Modelo cinético de seudo segundo orden para la adsorción de fenol.	81
Figura 3-21:	Isoterma de adsorción de fenol de la muestra CALLP3.	84
Figura 3-22:	Isotermas de adsorción de fenol de las muestras CALLK3 y CALLK4.	84
Figura 3-23:	Isotermas de adsorción de fenol de las muestras CALLC2 y CALLC4.	85
Figura 3-24:	Ajuste al modelo de Langmuir para muestra CALLC2.	85
Figura 3-25:	Isoterma de cobre para la muestra CALLP3.	87
Figura 3-26:	Isoterma de cobre para las muestras CALLK3 y CALLK4.	87
Figura 3-27:	Isoterma de cobre para las muestras CALLC2 y CALLC4.	88

Lista de tablas

		Pág.
Tabla 1-1:	Composición de las llantas	20
Tabla 1-2:	Rangos de tensión característicos	33
Tabla 2-1:	Condiciones de activación Química y física, tamaño de precursor	42
Tabla 3-1:	Propiedades texturales de los carbones activados.	57
Tabla 3-2:	Numero de capas aromáticas por apilamiento y fracción de estructura apilada.	64
Tabla 3-3:	Caracterización de grupos ácidos y básicos.	66
Tabla 3-4:	Análisis elemental de la llanta y algunos carbones activados	72
Tabla 3-5:	Análisis de metales de la llanta y algunos carbones activados	73
Tabla 3-6:	Entalpías de inmersión de los carbones activados en diferentes líquidos de inmersión.	76
Tabla 3-7:	Comparación de carbones activados a partir de llantas y sus capacidades de adsorción de fenol.	83
Tabla 3-8:	Parámetros de los modelos de Langmuir y Freundlich para la adsorción de fenol.	86
Tabla 3-9:	Parámetros de los modelos de Langmuir y Freundlich para la adsorción del ion Cu^{2+} sobre los carbones activados.	88

Introducción

Las alternativas de producción de carbones activados han girado en torno a la obtención de estos a partir de residuos industriales, que tengan un alto contenido de carbono y a la vez un bajo costo económico [1]. La elevada contaminación causada por los residuos sólidos ha llevado a la industria a proponer formas de reutilización de estos materiales, y la preparación de carbón activado es una de ellas, porque es una alternativa versátil que proporciona un valor agregado al residuo, no solo en el reciclaje si no en su posterior aplicación como adsorbente de impurezas en fase líquida y gaseosa, tanto de contaminantes orgánicos como inorgánicos [2-5].

Las llantas usadas constituyen el residuo de la industria automotriz que se genera en mayor cantidad. Éstas después de su uso son almacenadas en depósitos o en lugares abiertos expuestas a la intemperie causando consecuencias a nivel ambiental y económico; los residuos de las llantas también se han utilizado en combustión no controlada, lo cual genera una mayor contaminación [6]. Se han propuesto diferentes alternativas con el propósito de utilizar las llantas usadas, entre estas se tiene: la obtención de combustibles, el uso como precursores para la obtención de productos químicos, recuperación de sus sólidos de relleno, entre otros.

La preparación de carbón activado a partir de residuos de llantas se ha llevado a cabo por activación física a diferentes temperaturas y por activación química empleando varios agentes activantes, como NaOH, HCl, HNO_3, entre otros; [5] Debido a la composición química de la llanta, que involucra la presencia de diferentes materiales [7], y por su estructura física compacta, se dificulta el desarrollo de la porosidad del material debido a que el negro de humo tiene una estructura rígida que obstaculiza la accesibilidad de los agentes activantes inhibiendo la reacción con estos, por lo cual las llantas deben ser carbonizadas inicialmente y luego activadas utilizando temperaturas superiores a 1273 K con tiempos de activación superiores a 5 horas, condiciones que aumentan el costo del

proceso, para obtener un desarrollo de porosidad apreciable. Por esta razón en este trabajo se propone trabajar condiciones moderadas (sin carbonización previa antes de la activación química y tiempos de activación de dos horas) para el desarrollo de la porosidad y evaluar los carbones activados obtenidos en tales condiciones [2, 7-8]

La capacidad de adsorción de diferentes compuestos en carbones activados está determinada por sus propiedades físicas y químicas, para conocer estas características se aplican distintas técnicas, una de estas es la adsorción de gases y vapores en sólidos, que es una de las más usadas para el estudio de la textura porosa. En la caracterización textural de un sólido, los parámetros por determinar son la superficie específica, el volumen y la distribución de tamaño de poros [9-10].

Adicionalmente se emplean técnicas de carácter energético en la caracterización de los sólidos porosos, así la calorimetría de inmersión se usa para conocer, según las condiciones termodinámicas de un sistema, el calor que se produce cuando se pone en contacto un sólido con un líquido de inmersión y por tanto la entalpía del proceso. El efecto térmico resultante de este contacto cuando el solvente es de tipo no polar como el benceno, con el cual el sólido no tiene interacciones químicas se puede relacionar con el área superficial del sólido mediante modelos que combinan parámetros de adsorción y energía [11], en tanto que cuando el sólido se sumerge en agua la entalpía que se determina se relaciona con la interacción específica con los sitios químicos superficiales [12].

Como los procesos de adsorción se emplean en el tratamiento de aguas con resultados satisfactorios, cada día se hace más necesaria la producción de adsorbentes a partir de materiales de bajo costo como los residuos de llantas, con los que se consiguen adsorbentes carbonosos usando la metodología general de preparación que se emplea para la obtención de carbones activados a partir de materiales vegetales. Los adsorbentes obtenidos a partir de residuos de llantas poseen características similares a las de los carbones activados de origen vegetal, sólo que con áreas superficiales un poco menores [12].

1. MARCO CONCEPTUAL

1.1 LLANTAS.

Los componentes principales de una llanta son caucho natural y/o sintético, algunos compuestos químicos como cargas de negro de humo o sílice, azufre, óxido de zinc, y algunos otros aditivos como plastificantes o aceleradores de vulcanización [13]. En la Fig. 1-1 se muestra la sección transversal de una llanta de automóvil y en la Tabla 1-1 la composición típica de las llantas [14].

Figura 1-1: Sección transversal de una llanta de automóvil [14].

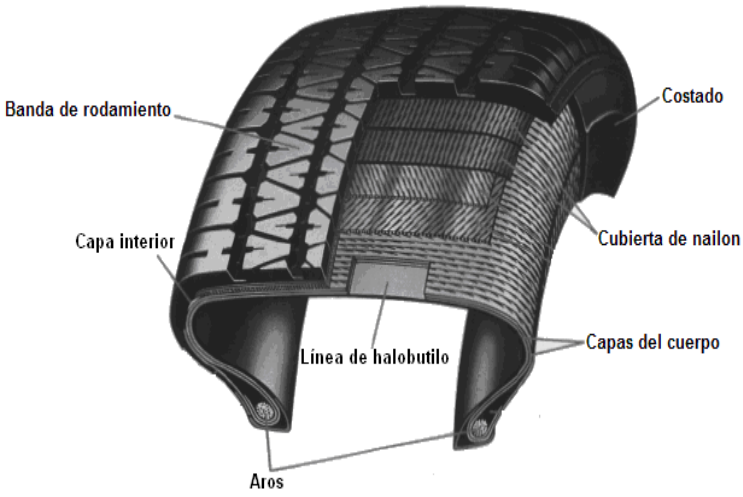


Tabla 1-1: Composición de las llantas [15].

Componente	Peso (%)
Caucho estireno-butadieno (SBR)	62,1
Negro de humo	31,0
Extender oil	1,9
Óxido de Zinc	1,9
Ácido esteriático	1,2
Azufre	1,1
Acelerantes de vulcanización	0,7

1.1.1 Llantas de desecho.

La cantidad de llantas desechadas que se desechan aumenta progresivamente con el incremento en las ventas de automóviles y su uso final se convierte en un problema técnico, ambiental y de salud pública. Existen diferentes alternativas para su disposición final debido a su abundancia, durabilidad y bajo costo. Alternativas como el apilamiento, rellenos sanitarios, reencauche, jardinería, parques, y reciclaje (generación de energía con gasificación, regeneración del caucho, producción de asfalto o fabricación de nuevos materiales), pueden presentar problemas de salud pública y contaminación ambiental [16-17].

Una alternativa de utilización de las llantas usadas es la producción de carbón activado a partir de éstas, dado que las llantas presenta un alto contenido de carbono que es uno de los requisitos para un precursor de carbón activado [18].

1.2 CARBÓN ACTIVADO

El nombre de carbón activado se aplica a una serie de carbones porosos preparados artificialmente [19] a partir de materiales carbonosos que se caracteriza por poseer una alta superficie interna, variedad de grupos funcionales y una buena distribución de poros, propiedades que le permiten interactuar con una gran diversidad de moléculas [20]. Estas

características son las responsables de sus propiedades adsorbentes, que son utilizadas ampliamente en muchas aplicaciones tanto en fase gaseosa como líquida. El carbón activado es un adsorbente muy versátil, porque el tamaño de los poros y su distribución en la estructura carbonosa, pueden ser controlados para satisfacer las necesidades en un amplio intervalo de aplicaciones [21].

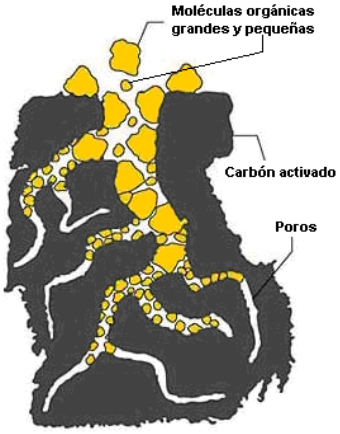
1.2.1 Estructura física y química.

Todos los carbones activados, independientemente de su forma física, están constituidos de carbono, generalmente con pequeñas cantidades de heteroátomos químicamente enlazados (principalmente hidrógeno y oxígeno) y con algunos constituyentes inorgánicos, los cuales generalmente son contados como contenido de cenizas (pueden ser mayores del 10% para carbones activados derivados de carbón), cuya naturaleza depende de la materia prima utilizada [22]. Sin embargo, la principal característica de carbones activados es la estructura porosa.

Los poros, de acuerdo a la IUPAC**,** son clasificados en tres grupos:

- Microporos: son poros cuyo diámetro medio es menor a dos nanómetros ($r \leq 2$ nm). Una clasificación más precisa, es la diferencia entre microporos estrechos (inferiores a 0,2 nm) y microporos amplios (de 0,7 nm a 2 nm). En ellos se realiza propiamente el fenómeno de adsorción.
- Mesoporos: son poros cuyo diámetro medio está comprendido entre dos y cincuenta nanómetros ($2 \text{ nm} \leq r \leq 50$ nm). En el caso de adsorción de moléculas pequeñas, los mesoporos se comportan como canales para el transporte del adsorbato hacia los microporos.
- Macroporos: son poros cuyo diámetro es superior a cincuenta nanómetros ($r \geq 50$ nm). Su importancia se debe a la capacidad que le imparte al carbón activado de poseer un alto grado de accesibilidad de sustancias químicas, lo que identifica a los macroporos como poros alimentadores de moléculas de adsorbato [21].

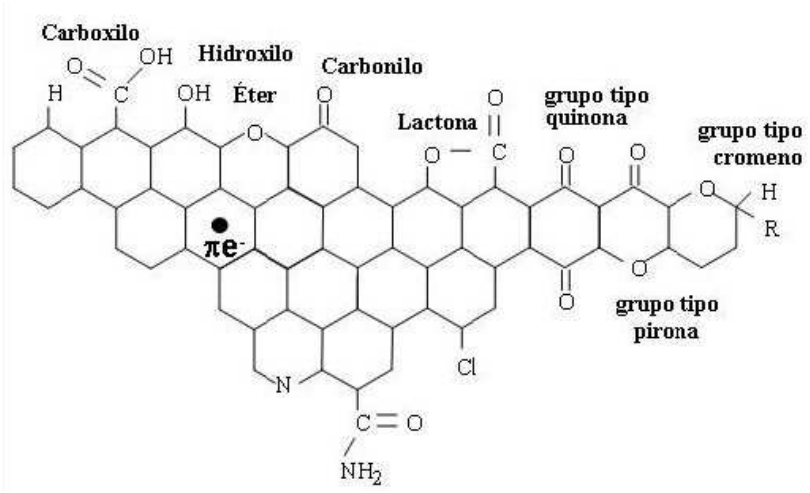
Figura 1-2: Representación gráfica de los tamaños relativos de poros en un gránulo de carbón activado. [23]



La superficie química de los carbones, en particular los átomos de carbono de los bordes de los planos basales, pueden encontrarse combinados en mayor o menor proporción con átomos distintos al carbono (heteroátomos), dando lugar a diferentes grupos superficiales. Por otro lado, los átomos de carbono de los planos basales, poseen orbitales π que contienen electrones más o menos deslocalizados. La presencia o ausencia de los grupos superficiales, así como el mayor o menor grado de deslocalización de los electrones π afecta las interacciones del carbón con otros elementos o compuestos.

Todos los carbones activados presentan en principio un carácter hidrófobo, es decir, que no existen fuertes atracciones ni afinidades con el agua. Otra faceta importante de la química superficial de un carbón activado es su naturaleza anfótera, lo cual significa que en la superficie del carbón coexisten grupos superficiales de carácter ácido y grupos superficiales de carácter básico. El que un carbón sea globalmente ácido o básico dependerá tanto de la concentración de estos grupos como de la fuerza como ácido o base de los mismos [24].

Figura 1-3: Representación esquemática de los principales grupos superficiales que pueden encontrarse un carbón [24].



1.2.2 Precursores.

Los carbones activados se producen comercialmente a partir de precursores orgánicos ricos en carbono, principalmente materiales lignocelulósicos (madera, desecho de las frutas, etc.), turba, carbón, lignito, brea, coque, plásticos, lodos orgánicos, etc. La selección de los precursores se basa principalmente en los siguientes criterios: posibilidad de obtención de un buen carbón activado, bajo contenido de materia inorgánica, la disponibilidad y costos, baja degradación frente al almacenamiento, y la facilidad de activación. Los materiales lignocelulósicos representan cerca de 47% de la materia prima total utilizada para la producción comercial, pero hay diferencias significativas entre los distintos precursores que pueden usarse. El carbón es el segundo precursor más frecuente, con aproximadamente 30% del total. La capacidad de producción mundial de carbón activado se estima entre $3{,}8x10^5$ y $4{,}0x10^5$ toneladas por año [22].

1.3 ACTIVACIÓN

Durante la carbonización los intersticios libres presentes en el carbón se llenan o se bloquean parcialmente por la desorganización de carbón amorfo aparentemente como

resultado de la separación de alquitranes [10]. El producto carbonizado resultante sólo tiene una pequeña capacidad de adsorción. Probablemente, al menos para la carbonización a temperatura bajas, una parte de los restos de alquitrán queda en los poros, entre los cristalitos y en su superficie. Tales carbonizados pueden ser parcialmente activados por medio de la eliminación de alquitranes mediante calentamiento en una atmósfera de vapor de agua, CO_2 o gas inerte, por extracción con un disolvente adecuado, o por reacción química [25].

Así, la activación se lleva a cabo para ampliar el diámetro de los poros que se crean durante el proceso de carbonización y crear algunos nuevos poros lo que da lugar a la formación de una porosidad bien desarrollada y de fácil acceso, dando origen a una gran superficie interna. La activación se lleva a cabo, básicamente, de dos maneras: física (térmica) y química**.**

1.3.1 Activación Química.

Este proceso generalmente se desarrolla en una sola etapa a temperaturas que pueden variar entre 723 K y 1173 K, en atmósfera inerte, se carboniza una mezcla del agente químico activante con el precursor. Las sustancias más usadas como activantes químicos son: ácido fosfórico (H_3PO_4), cloruro de cinc ($ZnCl_2$), ácido sulfúrico (H_2SO_4), aunque también se han usado sulfuros y tiocianato de potasio, cloruros de calcio y magnesio, hidróxidos de metales alcalinos, entre otras sustancias, siempre en dependencia de la materia prima original a utilizar y el mayor o menor volumen de poros de un tipo o de otro que se quiera obtener [26].

En este tipo de activación, es necesaria una etapa posterior de lavado del carbón activado para eliminar los restos del agente activante, generalmente este se realiza con ácido clorhídrico diluido (HCl), agua (H_2O), entre otros [26].

Los parámetros fundamentales que controlan el proceso de activación química y el producto a obtener son: la relación de impregnación, la temperatura de activación y el tiempo de residencia. La dependencia de la estructura del carbón con estas variables puede ser seguida por los cambios en las formas de las isotermas de adsorción [27]

La activación química con H_3PO_4 prácticamente ha desplazado al $ZnCl_2$ y los precursores usados en este tipo de activación son en su mayoría, como en el caso del $ZnCl_2$, residuos forestales (madera, cáscara de coco, hueso de aceituna, etc.). La activación con H_3PO_4 implica las siguientes etapas:

a) Molienda y clasificación del material de partida.
b) Mezcla del precursor con H_3PO_4 (reciclado y fresco).
c) Tratamiento térmico en atmósfera inerte.
d) Lavado, secado y clasificación del carbón activado, y reciclado del H_3PO_4 [26].

La activación química con KOH se desarrolló durante los años 70, para producir los denominados "*carbones superactivados*", con superficies específicas del orden de los 2000 m^2g^{-1} [28]. A diferencia de los otros dos agentes activantes, los precursores preferibles para la activación con KOH son aquellos de bajo contenido en volátiles y alto contenido en carbono, como los carbones minerales de alto rango, carbonizados, coque de petróleo, etc. En esta activación el KOH se mezcla con el precursor, en una suspensión acuosa o mediante una simple mezcla física. Cuando la impregnación tiene lugar en medio acuoso, la activación se lleva a cabo en dos tratamientos térmicos consecutivos en atmósfera inerte. El primero a temperaturas bajas, pero superiores a los 573 K (que se utiliza solo para evaporar el agua y dispersar el KOH) y el segundo entre 973 K y 1173 K. En el caso de una mezcla física no es necesario llevar a cabo el primer tratamiento [26].

- Reacciones químicas en el proceso de activación.

El efecto de los hidróxidos en la activación de materiales carbonosos se rige principalmente por la formación de sodio o potasio metálico, y dependiendo del proceso, de hidrógeno y carbonatos. Los mecanismos descritos en la literatura en los que se especifica la activación química mediante hidróxidos son equivalentes tanto para hidróxido de sodio (NaOH) como para hidróxido potásico (KOH).

La reacción principal de obtención de los productos mencionados se presenta entre el hidróxido potasio y el material carbonoso estudiado, teniendo lugar a partir de 1003 K para las reacciones con NaOH y a partir de 903 K para la activación con KOH a presiones en atmósfera de nitrógeno.

Algunas de las posibles reacciones han sido propuestas por T. Yang [27]:

$$2KOH \rightarrow K_2O + H_2O \quad \text{(Deshidratación)} \quad (1)$$

$$C + H_2O \rightarrow H_2 + CO \quad \text{(Reacción gas de agua)} \quad (2)$$

$$CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2 \quad \text{(Formación de } CO_2 \text{ e } H_2\text{)} \quad (3)$$

$$K_2O + CO_2 \rightarrow K_2CO_3 \quad \text{(Formación de carbonato)} \quad (4)$$

Cuando la temperatura de activación es superior a 973 K, una cantidad considerable de potasio metálico se forma debido a las posibles reacciones [29]:

$$K_2O + H_2 \rightarrow 2K + H_2O \quad \text{(Reducción por Hidrogeno)} \quad (5)$$

$$K_2O + C \rightarrow 2K + CO \quad \text{(oxidación del carbono)} \quad (6)$$

Cuando la temperatura supera los 1023 K, se presenta la descomposición del K_2CO_3 formando óxidos de carbono (CO y CO_2) que son también activantes y restos de potasio metálico que, junto a las reacciones (5), (6) explicaría la presencia de esta sustancia en el sólido carbonizado [23].

$$K_2CO_3 + 2C \rightarrow 2K + 3CO \quad \text{(Descomposición del } K_2CO_3\text{)} \quad (7)$$

1.3.2 Activación física.

Este proceso implica dos etapas bien diferenciadas: carbonización del precursor y gasificación controlada del carbonizado resultante. En la primera etapa se produce la eliminación de especies distintas al carbono y se produce una masa de carbón fijo con una estructura porosa rudimentaria. Las condiciones experimentales utilizadas, tales como la velocidad de calentamiento, tiempo de residencia, temperatura final, etc., controlan el rendimiento del proceso pero no tienen un efecto acusado en la textura porosa del carbonizado.

Dado que la carbonización produce alquitranes, que pueden quedarse en la textura porosa del carbonizado, la temperatura utilizada (un mínimo de 773-873 K) produce una carbonización de los mismos dando lugar a un carbón más desorganizado que el sólido resultante de la carbonización del esqueleto. Como consecuencia de ello, la capacidad de adsorción del material carbonizado es muy baja y tiene que ser aumentada mediante el proceso de activación, por reacción controlada con vapor de agua, dióxido de carbono o una mezcla de ambos.

La carbonización debe ir seguida de un proceso de activación con los gases oxidantes a temperaturas que oscilan entre 1073 y 1273 K, que primero eliminan el carbón desorganizado procedente de la carbonización de los alquitranes y luego desarrollan la porosidad incipiente del carbonizado. Dado que los dos gases activantes comúnmente utilizados son dióxido de carbono y vapor de agua, las reacciones implicadas son:

$$C + CO_2 \longrightarrow 2\,CO \qquad \Delta H = +\,159\ kJ\ mol^{-1} \qquad (8)$$

$$C + H_2O \longrightarrow CO + H_2 \qquad \Delta H = +\,117\ kJ\ mol^{-1} \qquad (9)$$

$$CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2 \qquad \Delta H = -\,41\ kJ\ mol^{-1} \qquad (10)$$

Dado que las dos reacciones de activación son endotérmicas, es necesario un aporte externo de calor para mantener la temperatura de reacción.

$$CO + \tfrac{1}{2}\,O_2 \longrightarrow CO_2 \qquad \Delta H = -\,285\ kJ\ mol^{-1} \qquad (11)$$

$$H_2 + \tfrac{1}{2}\,O_2 \longrightarrow H_2O \qquad \Delta H = -\,238\ kJ\ mol^{-1} \qquad (12)$$

Así, la combustión de los dos inhibidores no solo disminuye la concentración en el horno sino que, además, aumenta la presión parcial de los agentes activantes [1].

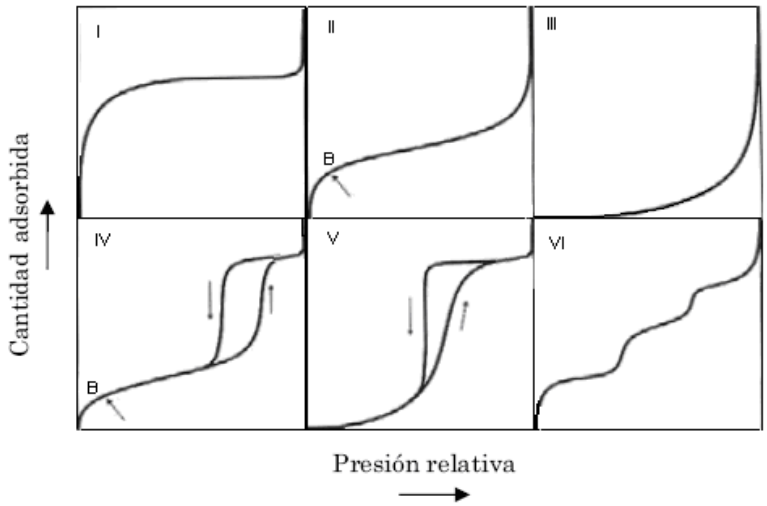
1.4 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN

1.4.1 Modelos para la caracterización de la superficie porosa.

Existen diversas teorías implicadas en el análisis del equilibrio de adsorción, en las cuales se desarrollan ecuaciones o modelos matemáticos que se ajustan a las diferentes isotermas experimentales. Los modelos utilizados en este trabajo son:

- Ecuación de Brunauer, Emmett y Teller (BET, 1938), esta considera el llenado de los poros por adsorción en múltiples capas de adsorbato. Este modelo amplia la teoría cinética de Langmuir a la formación de un número infinito de capas adsorbidas en una superficie, generando una isoterma tipo II, de acuerdo con la clasificación de las isotermas de la IUPAC [19] como se presenta en la figura 1-4.

Figura 1-4: Clasificación IUPAC de los tipos de isotermas [19].



- Tipo I: estas isotermas pueden llegar a un valor máximo de adsorción sin inflexiones y son características de carbones que contengan sólo microporos (muy pocos poseen esta característica). Los gradientes de la parte inicial de la isoterma, para $0 < p/p_0 < 0.05$, son indicativos de las dimensiones de la microporosidad, entre más pronunciada sea la pendiente, más estrechos serán los microporos.
- Tipo II: estas isotermas muestran una inflexión en la región de $p/p_0 > 0.1$, y a presiones relativas altas $p/p_0 > 0.9$, donde la extensión de la adsorción aumenta muy rápidamente. Tales isotermas son características de la adsorción en superficies abiertas con formación de multicapas (condensación asistida y sin considerar el volumen de llenado) y ocurren en las etapas finales del proceso. Además, describen la adsorción en situaciones mixtas de microporos y superficies abiertas.
- Tipo III: estas isotermas son convexas, mirando hacia arriba, y son características de la adsorción en las zonas de bajo potencial de adsorción, como es el caso de la adsorción en las superficies de los sistemas de polímeros orgánicos.

- Tipo IV: estas isotermas se asemejan a las isotermas de tipo II, pero, en lugar de adsorción en superficies abiertas a altas presiones relativas, la adsorción tiene lugar en los mesoporos. Tales isotermas pueden exhibir histéresis cuando el mecanismo de llenado por condensación capilar en los mesoporos difiere del mecanismo de vaciado. Es habitual que los carbones activados no muestren una meseta en la región de alta presión relativa.
- Tipo V: estas isotermas son las de baja energía, y poseen una superficie sólida homogénea mesoporosa.
- Tipo VI: son aquellas isotermas de las superficies con una estructura muy homogénea (por ejemplo, grafito pirolítico) usando, por ejemplo, el argón y metano como adsorbatos (pero no nitrógeno) [25].

De forma análoga a la teoría de Langmuir, considera que las moléculas adsorbidas en la primera capa (monocapa), actúan como sitios de adsorción para las moléculas de la segunda capa y así sucesivamente, de forma que se aplica la teoría cinética de los gases para cada una de las capas adsorbidas, alcanzándose en cada caso el equilibrio para ciertos valores de presión y grado de recubrimiento de la capa anterior. Se considera que la energía implicada en la adsorción en la segunda y sucesivas capas, era igual a la de condensación de un vapor, y que el espesor de la multicapa para una presión relativa igual a la unidad era infinito [10]. La ecuación propuesta por este modelo se muestra a continuación en su forma lineal:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c-1}{V_m c} P/P_0 \qquad (13)$$

Dónde:

- ✓ P/P_0 es la presión relativa del gas adsorbido.
- ✓ V y V_m son la cantidad adsorbida a la presión de equilibrio P/P_o y la cantidad adsorbida en la monocapa respectivamente.
- ✓ C es una constante la que está relacionada proporcionalmente con la fortaleza de la interacción adsorbente-adsorbato.

A partir del volumen de gas adsorbido en la monocapa V_m, y el área molecular del nitrógeno a_m, se puede calcular el área superficial específica BET usando la siguiente relación [10]:

$$S_{BET} = a_m N \cdot V_m \tag{14}$$

Donde N es el número de Avogadro.

- Ecuación de Dubinin y Radushkevich (DR), fue la primera teoría propuesta para el mecanismo del llenado de los microporos. Esta supone que para un determinado adsorbente y diferentes compuestos, un mismo valor de potencial de adsorción, implicaba la adsorción de volúmenes iguales. De esta manera, se puede caracterizar la interacción entre un adsorbente y un determinado adsorbato por su potencial de adsorción. La representación gráfica del volumen adsorbido frente al potencial de adsorción se conoce como curva característica de adsorción de un adsorbente determinado [19].

Esta ecuación se aplica con exactitud para carbones activados microporosos que contienen una distribución estrecha de tamaños de microporo. A continuación se presenta en su forma lineal.

$$\mathrm{Log}V = \mathrm{Log}V_0 - D \cdot \mathrm{Log}^2\left({}^{P_0}\!/_{P} \right) \tag{15}$$

Donde,

V = volumen de gas adsorbido, cm^3.

V_0 = volumen total del sistema microporos, cm^3.

D= constante característica de la distribución de poros [10].

- Método t. Este método fue desarrollado por Lippens, Linsen y de Boer en 1964 para análisis de microporos, y es viable para tamaños de poros por debajo de 0,7 nm (microporos estrechos) y suministra información sobre la forma del poro, tamaño, distribución, y área superficial de la muestra.

Este método se basa en la gráfica del volumen de nitrógeno adsorbido, V, en función el espesor estadístico de la capa de nitrógeno, t, para un patrón de referencia no poroso. El término, t, se conoce como espesor estadístico de la capa debido al hecho de que las moléculas de gas adsorbidas realmente no cubren la totalidad de la superficie de una pared porosa en los incrementos de la monocapa. En vez de eso, las moléculas adsorbidas existen en multicapas de diferentes alturas y por lo tanto el espesor de la monocapa t se denomina espesor estadístico [30].

Para calcular el valor de t se utiliza la ecuación de Harkins-Jura [31]:

$$t = \left(\frac{13.99}{0.034 - \mathrm{Log}\left(P/P^{0} \right)} \right)^{1/2} \tag{16}$$

Luego, al graficar V vs. t, se obtiene una línea recta que se relaciona con la superficie externa, la superficie de microporo y el volumen de microporo.

- Método alfa, este método se basa en la construcción de una curva, en la que se divide el número de moles adsorbido (o volumen de adsorción) a cualquier presión relativa entre el número de moles adsorbido a una presión relativa seleccionada, con el objetivo de normalizar la isoterma de adsorción. Sing considera que la presión relativa relacionada debe ser de 0,4, ya que a esa presión la formación de la monocapa y el llenado de poro se han completado, mientras que el fenómeno de condensación capilar, no ha empezado aun. La curva estándar que será tomada como referencia debe pertenecer a un sólido no poroso cuya naturaleza química sea lo más parecida posible a la muestra bajo estudio. Si la curva exhibe una rama lineal a partir de un valor de α_s cercano a 0,7 (lo que indica que no se produce un fenómeno de condensación capilar), se puede obtener el valor de parámetros tales como el volumen de microporos total (V_{mic} (α_s)), mediante la extrapolación de la recta hasta α=0, y la superficie externa (S_{ext}) a partir de la pendiente de dicha rama lineal, mediante la expresión [32]:

$$S_{\alpha} = \frac{b_{muestra}}{b_{referencia}} S_{referencia} \tag{17}$$

1.4.2 Espectroscopía de infrarrojo.

Una forma de caracterizar las superficies químicas del carbón es el enfoque no destructivo por espectroscopía. Algunas técnicas, tales como espectroscopia de resonancia magnética nuclear o infrarrojo, son bien conocidas de la química orgánica clásica. Son muchos los estudios realizados acerca de materiales carbonosos, sin embargo, los resultados obtenidos dependen de cada sistema, se han detectado por ejemplo algunas limitaciones en la aplicación de métodos de espectroscopía infrarroja a matrices carbonosas relacionadas con la superposición y/o traslape de las bandas de absorción, además que muchos carbones actúan como cuerpo negros. Los resultados obtenidos en la espectroscopía en el infrarrojo son más eficaces cuando las muestras presentan una buena cantidad de grupos oxigenados, de lo contrario la intensidad de las bandas de absorción son muy débiles. [33]

Las frecuencias traducidas en bandas que se relacionan con cada compuesto, así cada grupo se asocia a una o varias bandas características, sin embargo, los valores característicos de número de onda (cm^{-1}) de los grupos funcionales de los carbones activados, a los cuales aparece una determinada banda en el espectro, puede variar respecto del correspondiente valor que se presenta del grupo aislado. Lo anterior debido a la alta conjugación o efecto de matriz que se presenta en la superficie de estos materiales El aspecto experimental que es fundamental para la caracterización de los sólidos es la gran absorción de la radiación que presentan los materiales basados en carbón y que obliga a una gran dilución de la muestra, en el caso más tradicional de preparación de pastillas con KBr. Sin duda que esta dilución produce una pérdida o minimiza la intensidad de ciertas bandas. Por esto se reporta la conveniencia de usar metodologías no tradicionales para obtener el espectro FTIR en carbonizados, como son las técnicas de reflactancia difusa (DRIFT) ó el uso del detector fotoacústico [34].

La tabla 1-2 muestra los rangos de tensión característicos de cada grupo funcional.

Tabla 1-2: Rangos de tensión característicos. [33]

	Regiones de tensión (cm^{-1})		
Grupo funcional	1000-1500	1500-2050	2050-3700
C-O estiramientos de éteres	1000-1300		
Puentes etéreos entre anillos	1230-1250		
Éteres cíclicos que contienen grupos COCOC	1025-1141		
Alcoholes	1049-1276		3200-3640
Grupos fenólicos:			
Estiramientos C-OH	1000-1220		
Estiramientos/ OH	1160-1200		2500-3620
Carbonatos: carbolxil-carbonato	1100-1500	1590-1600	
Estiramientos de aromáticos C=C		1585-1600	
Quinonas		1550-1680	
Ácidos carboxílicos COOH	1120-1200	1665-1760	2500-3300
Lactonas	1160-1370	1675-1790	
Anhídridos	980-1300	1740-1880	
Cetonas C=C=O			2080-2200
Estiramiento C-H			2600-3000

1.4.3 Método de titulación de Boehm.

Esta técnica se utiliza para determinar el tipo y la cantidad de grupos funcionales sobre la superficie del carbón con base en la neutralización selectiva usando una serie de bases y ácidos de cierta fuerza. Este método desarrollado por Boehm, consiste en neutralizar las funcionalidades la superficie dependiendo de la fuerza del ácido, ya que es sabido que un grupo funcional de un determinado de pKa sólo puede ser neutralizado por una base con un mayor valor de pKa. Se utilizan bases como el bicarbonato de sodio, $NaHCO_3$ (pKa=6,37), carbonato de sodio, Na_2CO_3 (pKa= 10,25), hidróxido de sodio, NaOH (pKa= 15,74) y el etóxido de sodio, $NaOC_2H_3$ (pKa=20,58). Se asume que el bicarbonato neutraliza ácidos carboxílicos, el carbonato de sodio a los ácidos carboxílicos y lactonas, el hidróxido de sodio a ácidos carboxílicos, lactonas y fenoles; mientras que el etóxido de sodio reacciona con todas las especies que contienen oxígeno, aún con ácidos extremadamente débiles (pKa< 20.58) [35].

1.4.4 Punto de Carga Cero.

El punto de carga cero (PCC) hace referencia al pH en el cual la superficie del material es neutra y se usa para predecir la tendencia electrocinética de las partículas. En consecuencia, su valor dependerá de la concentración de grupos funcionales ácidos o básicos. Es decir, un material con un PCC ácido deberá tener un mayor contenido de dichos grupos entre tanto un PCC básico tendrá menos concentración de dichos grupos [36].

1.4.5 Difracción de rayos X (DRX).

Las medidas de difracción en sólidos son hechas induciendo un haz de rayos X sobre una muestra preparada, midiendo los ángulos a los cuales se difracta una longitud de onda λ de rayo X definida. El ángulo de difracción θ se puede relacionar con el espaciamiento interplanar d, por medio de la Ley de Bragg.

- Análisis Cualitativo: La identificación de las fases presentes se realiza por comparación de las posiciones de los picos con las de los patrones estándar.

- Análisis Cuantitativo: Con procedimientos de calibración se puede obtener este tipo de análisis, determinar la cantidad de una fase particular en una muestra y el grado de cristalinidad de la muestra [1].

1.4.6 Calorimetría de Inmersión.

Esta técnica consiste en determinar el calor involucrado en la interacción de un líquido con un sólido de cuya superficie se ha eliminado toda especie adsorbida. El calor está relacionado con la intensidad de la interacción y por lo tanto un estudio de este tipo, permite obtener información sobre la estructura porosa del sólido, la naturaleza química superficial y la capacidad de adsorción.

La entalpía de inmersión ΔH_{inm} se define como la transferencia de calor a presión y temperatura constante que se presenta cuando un sólido es sumergido en un líquido en el que no se disuelve ni reacciona. La entalpía de inmersión será proporcional a:

- La magnitud de la superficie sólida: para un sistema sólido-líquido dado la entalpía de inmersión se incrementa con el área superficial disponible.

- La naturaleza química del líquido y de la superficie del sólido: las interacciones específicas entre la superficie del sólido y el líquido incrementan la entalpía de inmersión.

- La textura porosa del sólido: cuando el líquido tiene un tamaño molecular muy cercano a las dimensiones de los poros, la interacción forzada puede aumentar la entalpía de inmersión; además, moléculas más grandes que algunos poros no podrán acceder a determinadas superficies [37-39].

1.4.7 Cinética de adsorción.

La cinética de adsorción se realiza observando la variación de la concentración en función del tiempo para un soluto y adsorbente determinado. Este es de vital importancia e indispensable para la realización de las isotermas de adsorción.

Para el estudio de la cinética la literatura presenta dos modelos que permite analizar el comportamiento estudiado, como pseudo primer orden propuesto por Lagergren y los de segundo orden, los seudo Natarajan y Khalaf, Elovich.

- Modelo seudo-primer orden:

La ecuación de Largergren en relación de seudo primer orden en su forma diferencial es:

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - q)^2 \tag{18}$$

La integración de la ecuación. (18) para las condiciones de contorno de t = 0 hasta t, y de q = 0 y q = q_t, surge:

$$\log \frac{q_e}{q_e - q_t} = \frac{k_1}{2{,}303} t \tag{19}$$

Donde q_e y q_t se refieren a la cantidad de colorante adsorbido (mg g^{-1}) en equilibrio y en cualquier tiempo, t (min), respectivamente, y k_1 es la tasa constante de equilibrio de adsorción de pseudo-primer orden (1/min).

- Modelo seudo-segundo orden:

Se basa en la capacidad de adsorción en fase sólida, la ecuación diferencial es:

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_e - q)^2 \tag{20}$$

Integrando la ecuación 20 con respecto a las condiciones límites q = 0 a t = 0 y q = qe a t = t, se obtiene:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \tag{21}$$

Donde q_e y q_t se refieren a la cantidad de colorante adsorbido (mg g^{-1}) en equilibrio y en cualquier tiempo, t (min), respectivamente, y k_2 es la tasa constante de equilibrio de adsorción de pseudo-segundo orden (g mg^{-1} min). [40]

1.4.8 Isotermas desde solución.

Los resultados experimentales de las isotermas de adsorción en fase liquida se ajustan a distintos modelos, entre los más comunes se encuentran: el modelo de Langmuir y el modelo de Freundlich.

El modelo de Langmuir tiene los siguientes supuestos:

-En la adsorción de compuestos, éstos se unen a la superficie en determinados sitios localizados.

-Cada sitio tiene capacidad para uno y solo un compuesto adsorbido.

-El estado de energía de cada compuesto adsorbido es la misma en todos los sitios en la superficie independiente de la presencia o ausencia de otras entidades absorbidas en los sitios vecinos.

Así, el modelo de Langmuir (también llamado modelo localizado) asume que la superficie es perfectamente lisa y homogénea y que las interacciones laterales entre las entidades adsorbidas son insignificantes.

La ecuación de Langmuir:

$$q_e = \frac{q_m * b * C_e}{1 + b * C_e} \tag{22}$$

La forma lineal de la ecuación es:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{bq_m} * \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \tag{23}$$

La grafica a realizar seria:

$$\frac{C_e q_e}{q_e} \text{ vs. } C_e \tag{24}$$

Donde Ce es la concentración de equilibrio del adsorbato (mg L^{-1}), q_e es la cantidad de adsorbato adsorbido por unidad de masa de adsorbente (mg g^{-1}), y Q_m y b son las constantes relacionadas con la capacidad de adsorción y la constante de adsorción, respectivamente. [41]

Freundlich considera que la superficie del adsorbente es energéticamente heterogénea, y que aumentando la concentración de adsorbato, aumenta la cantidad adsorbida en la superficie. Los valores de las constantes de Freundlich K y 1/n representan la capacidad de adsorción y la intensidad de adsorción de estos adsorbentes, respectivamente.

La ecuación de Freundlich:

$$q_e = K_f * C_e^{1/n} \tag{25}$$

La forma lineal de la ecuación es:

$$\mathrm{Ln}\, q_e = \mathrm{Ln}K_f + \frac{1}{n}\mathrm{Ln}C_e \tag{26}$$

La grafica a realizar seria:

$$\mathrm{Ln}\, q_e \mathrm{vs.}\ \mathrm{Ln}C_e \tag{27}$$

Donde Ce es la concentración de equilibrio del adsorbato (mg L^{-1}), q_e es la cantidad de adsorbato adsorbido por unidad de masa de adsorbato (mg g^{-1}), K_f y 1/n son constantes para un adsorbato y adsorbente dados, y para una temperatura particular [42].

2. Metodología

2.1 ANÁLISIS TERMOGRAVIMETRICO TGA-DTA.

El análisis de TGA se realiza para conocer los valores de temperatura a los cuales las llantas reaccionan en presencia de atmósfera de nitrógeno, y se observó el grado de degradación del precursor y su pérdida de masa. El análisis TGA se define como la técnica en que se mide la pérdida de peso de una muestra frente al tiempo o a la temperatura mientras se somete la muestra a un programa de temperatura controlado en una atmósfera específica. El análisis fue realizado el precursor en atmósfera de N_2; tomando 80 mg de precursor, con una velocidad de calentamiento de 3 K min^{-1}, un flujo de nitrógeno de 60 mL min^{-1}, hasta una temperatura final de 1073 K y crisol de alúmina. Estos análisis se llevan a cabo en un equipo TG-DSC Netzsch STA 409 PC ver figura 2-1. [43]

Figura 2-1: Equipo TG-DSC

2.2 PREPARACIÓN DE LOS CARBONES ACTIVADOS.

Las llantas se limpian con aire a presión para retirar sólidos adheridos, luego se cortan en pedazos de aproximadamente 40 cm, que se trituran en un molino de cuchillas y se

tamizan a un tamaño aproximado de 10 mm y 4 mm, como se presenta en la figura 2-2, para así realizar los procesos de carbonización y activación.

Figura 2-2: Corte de llantas.

a) Llantas de tamaño de 40 cm b) molino de cuchillas c) llantas de tamaño de 4mm

Una vez el sólido se muele en los dos tamaños, cada uno se divide en tres porciones, dos de estas se activan químicamente, una se impregna con soluciones de H_3PO_4 con concentraciones 20, 40 y 60 % p/p y la otra porción se impregna con soluciones de KOH al 20 y 40 % p/p; una última porción de tamaño de 4 mm se activa con una solución de H_2SO_4 con una concentración del 50% p/p; la impregnación con el agente activante se realiza durante 48 horas, luego se seca en una mufla a una temperatura 393 K por 24 horas [44]. Estas muestras impregnadas se carbonizan en un horno horizontal como se muestra en la figura 2-3, a una velocidad de calentamiento de 10 K min^{-1} hasta llegar a una temperatura de 1123 K, que se mantiene durante dos horas. Finalmente se lavan con agua destilada hasta alcanzar un pH neutro.

Para la activación física, se emplea una porción de cada uno de los tamaños obtenidos del material triturado que se carboniza a la temperatura de mayor pérdida de peso que refleja el análisis termogravimétrico de los residuos de 923 K durante 2 horas, posteriormente se realiza la activación con el agente oxidante CO_2, a dos condiciones de tiempo, 2 horas para el mayor tamaño, y 4 horas para el material de menor tamaño, y a dos temperaturas de activación de 1123 y 1223 K.

El diagrama de flujo presentado en la figura 2-4, resume todo el proceso de síntesis para la obtención de los carbones activados.

Figura 2-3: Diagrama de proceso de carbonización y activación.

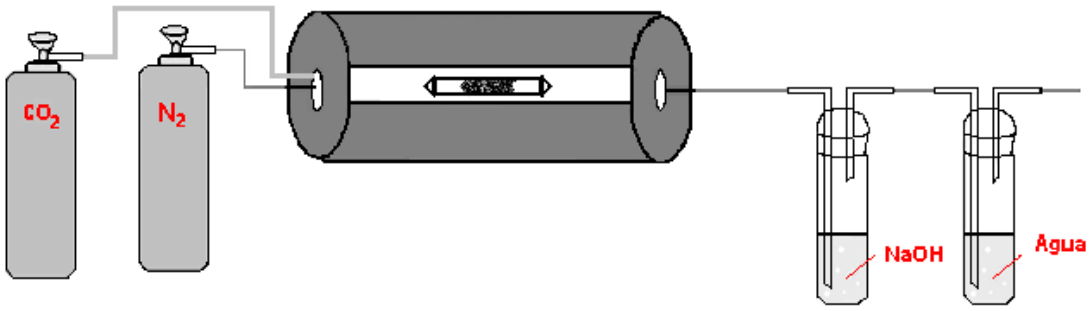
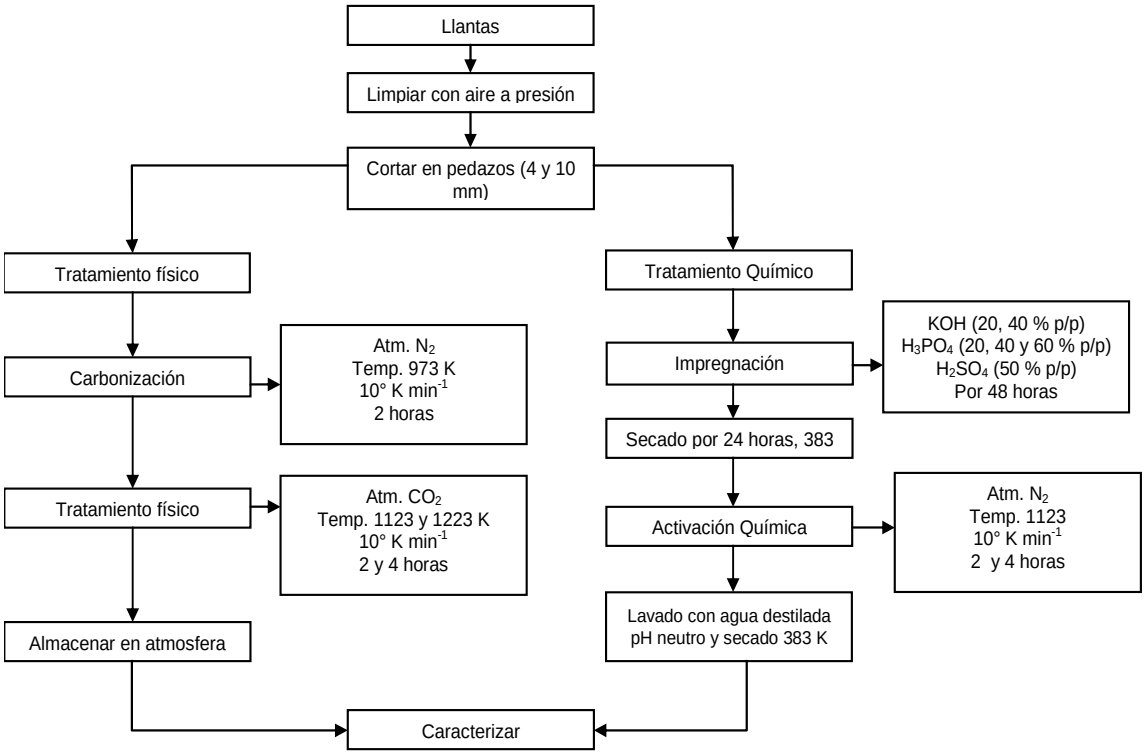


Figura 2-4: Diagrama de flujo para la obtención de carbones activados.



Los carbones activados obtenidos con las condiciones anteriores se denominan de la siguiente forma: carbón activado de llanta, CALL, seguido de P, K, S, C, que se refiere al agente activante, P solución de ácido fosfórico, K solución de hidróxido de potasio y C

dióxido de carbono, a continuación de estos se coloca el número que indica el orden en la serie de menor a mayor concentración o temperatura; por ejemplo el carbón activado CALLP2 es el obtenido al activar la llanta con solución de H_3PO_4 al 40 %.

En la Tabla 2-1 se resumen las condiciones de activación utilizadas en el trabajo y de acuerdo a estas se asigna la denominación de cada una de las muestras y que será empleada en el análisis de los resultados obtenidos, como también se presenta los rendimientos de activación obtenidos.

Tabla 2-1: Condiciones de activación Química y física, tamaño de precursor.

Muestras	Agente activante	Concentración % p/p	Tamaño (mm)	Rendimientos de activación %
CALLP1	H_3PO_4	20	10	34,8
CALLP2	H_3PO_4	40	10	33,2
CALLP3	H_3PO_4	60	10	35,6
CALLK1	KOH	20	10	37,4
CALLK2	KOH	40	10	35,9
CALLC1	CO_2	1123 K	10	32,0
CALLC2	CO_2	1223 K	10	31,9
CALLP4	H_3PO_4	20	4	42,2
CALLP5	H_3PO_4	40	4	32,4
CALLK3	KOH	20	4	29,7
CALLK4	KOH	40	4	26,8
CALLC3	CO_2	1123 K	4	37,3
CALLC4	CO_2	1223 K	4	33,5
CALLS1	H_2SO_4	50	4	31,0

2.3 CARACTERÍSTICAS TEXTURALES.

2.3.1 Isotermas de adsorción de N_2 y CO_2.

Las propiedades texturales de los carbones activados son obtenidas a partir del análisis de adsorción física de nitrógeno a 77 K, en un equipo automático Autosorb 3B, Quantachrome Co., las muestras son desgasificadas a 523 K durante 24 h. Las áreas

superficiales aparentes son calculadas mediante la ecuación de BET, el volumen de microporo por medio del método del modelo de Dubinin-Radushkevich (DR), las áreas externas de los carbones activados por los métodos alfa (α) y método t.

2.3.2 Isotermas a alta presión.

Se trabajó en una balanza termogravimétrica Rubotherm, donde se realizó la medida de adsorción de las muestras de carbón activado, con los gases CO_2 y CH_4, a una temperatura de 298 K , a presiones que oscilaban entre 0 y 30 bares. El procedimiento efectuado para la obtención de estos datos son los explicados a continuación:

Se coloca una cantidad mayor de 0,5 gramos en el porta-muestra, donde se pesa la muestra y el porta-muestras a 298 K y 1 bar, luego se realiza vacío y la regeneración a una temperatura de 393 K, esto por aproximadamente 5 horas, para seguidamente enfriar la balanza hasta la temperatura a trabajar (298 K), se toma el peso a 298 K y 0 bar de presión, donde se comienza la captura de datos, cambiando la presión de 0-30 bares, hasta que la masa de la balanza llegue a su equilibrio constante en cada una de ellas, se pasa a la siguiente presión deseada. La desorción se realiza por lo menos con unos 4 puntos inversos a los tomados en la adsorción. Con estas masas obtenidas en cada presión se construye la isoterma de adsorción graficando la Presión (bar) vs la masa adsorbida (mmol g^{-1}).

2.3.3 Difracción de rayos X (DRX).

Los carbonizados fueron macerados hasta obtener un polvo fino antes de realizar las mediciones con esta técnica. El polvo se coloca en un soporte para medir el espectro de rayos X, los datos se toman de $5° < 2\theta < 80°$ a una velocidad de 0.1° (2θ) por minuto. Este análisis se lleva a cabo en un equipo Rigaku MiniFLex [45].

2.4 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA.

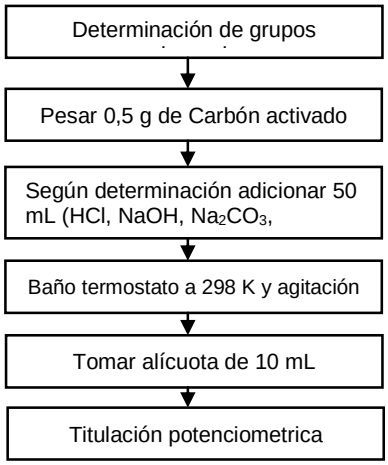
2.4.1 Espectroscopia de Infrarrojo (DRIFT)

Este análisis se realizó en un equipo marca Perkin-Elmer Paragón 500 utilizado para el análisis de compuestos o mezclas sólidas o líquidas en la región comprendida entre 4000-400 cm^{-1}. Para el análisis de la muestra se utilizó como blanco el bromuro de potasio (KBr) pulverizado, las muestras de carbón también son pulverizadas y colocados en un portamuestras cubiertos en su totalidad con la solución diluida de KBr. [33].

2.4.2 Método de Boehm:

Para su determinación se pesaron las muestras de 0,5 g de carbón activado para cada una; luego cada una se mezcló con 50 ml de soluciones de hidróxido de sodio (NaOH) 0,1 M; carbonato de sodio (Na_2CO_3) 0,05 M; bicarbonato de sodio ($NaHCO_3$) 0,05 M; y de ácido clorhídrico HCl 0,1 M. Las soluciones se mantienen agitándose durante 8 días. Se filtraron y luego se tomaron alícuotas de 10 ml de filtrado de cada una para su titulación. El hidróxido y los carbonatos se titularon con HCl 0,1 M usando como indicador fenolftaleína y verde de Bromocresol, respectivamente; mientras que el ácido se tituló con NaOH 0,05 M con fenolftaleína como indicador. El número de sitios ácidos de varios tipos fueron calculados sabiendo que el NaOH neutraliza los grupos carboxílicos, lactónicos, y fenólicos; el Na_2CO_3, a los grupos carboxílicos y lactónicos; y el $NaHCO_3$, solo a los grupos carboxílicos. Y el carácter básico superficial se calculó de la cantidad de HCl que neutralizó el carbón [35].

Figura 2-5: Diagrama de flujo de determinación de grupos oxigenados.



2.4.3 Análisis Elemental.

Descripción de equipo utilizado para la obtención de estos datos de composición de las llantas y carbones activados.

Equipo de análisis elemental CHNOS

- Análisis cuantitativo de C, H, N, O y S en diferentes modos de operación
- Combustión catalítica de las muestras, en óxido de wolframio y/o óxido de cobre
- Separación de los gases de combustión mediante columnas específicas
- Detector de conductividad térmica.

2.4.4 Análisis de metales.

Descripción de equipos para obtención de metales presentes en llantas y carbones activados analizados.

Espectrómetros de emisión atómica en plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES) con detección axial (2 unidades).

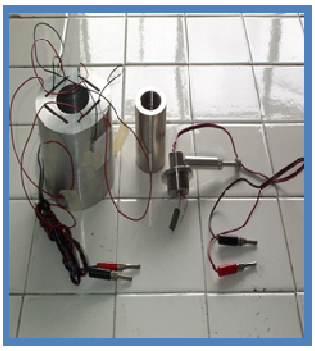
- Equipo dotado de un detector CCD (dispositivo de cargas acopladas)
- Longitudes de onda desde 167 hasta 785 nm.
- Escala policromada de alta resolución y un potente sistema de 40 MHz RF

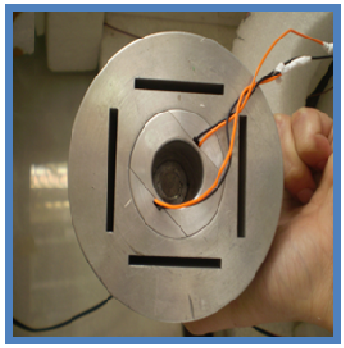
2.4.5 Calorimetría de inmersión.

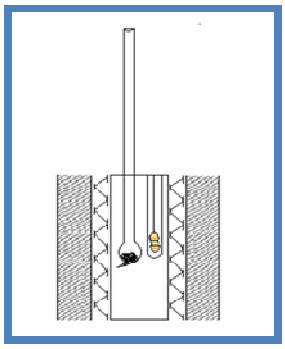
Se determina la entalpía de inmersión de los carbones activados en los siguientes líquidos calorimétricos: agua, benceno, hexano, ácido clorhídrico (0,1 M) e hidróxido de sodio (0,1 M), para conocer las interacciones energéticas cuando el carbón activado entra en contacto con dichos líquidos. A continuación se hace una descripción general de la forma en que se llevan a cabo estas determinaciones.

Para determinar el efecto térmico que produce la inmersión del carbón activado en el líquido, se usa un microcalorímetro de conducción de calor con una celda calorimétrica en acero inoxidable [46-47] Se colocan en la celda 10 mL del solvente a utilizar, que se ha mantenido en un termostato a 298 K; se pesa una muestra de carbón activado del orden de 0,100 g y se coloca dentro de la celda calorimétrica en una ampolleta de vidrio, se ensambla el microcalorímetro. Cuando el equipo alcanza una temperatura de alrededor de 298 K, se inicia el registro de potencial de salida por un período de aproximadamente 15 minutos tomando lecturas de potencial cada 20 segundos. Se procede a realizar el rompimiento de la ampolleta de vidrio, se registra el efecto térmico generado y se continúa con las lecturas de potencial por aproximadamente 15 minutos más, por último se calibra eléctricamente.

Figura 2-6: Imágenes de las partes del calorímetro tipo Calvet de laboratorio de Calorimetría y esquema del calorímetro de conducción.

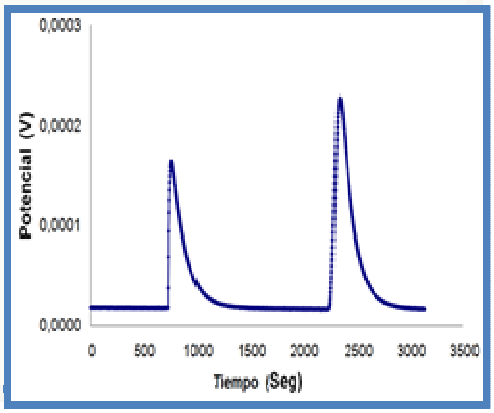






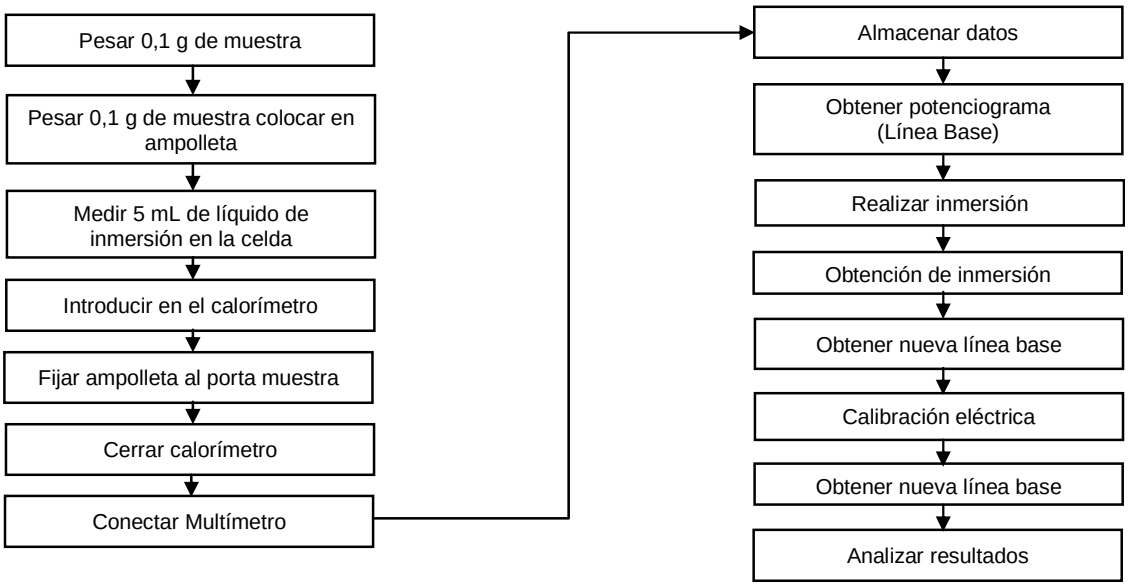
La señal generada por estos tipos de calorímetros se presenta en la figura 2-7, donde se observa la interacción dada con los alrededores, y la señal de potencial posterior al proceso para la generación de la calibración.

Figura 2-7: Señales obtenidas de un calorímetro isotérmico de conducción (Termograma).



El diagrama de flujo que resume la experimentación para la obtención de las calorimetrías de inmersión, se presenta en la figura 2-8.

Figura 2-8: Diagrama de flujo de determinación de las calorimetrías de inmersión.



2.4.6 Punto de carga cero (PCC).

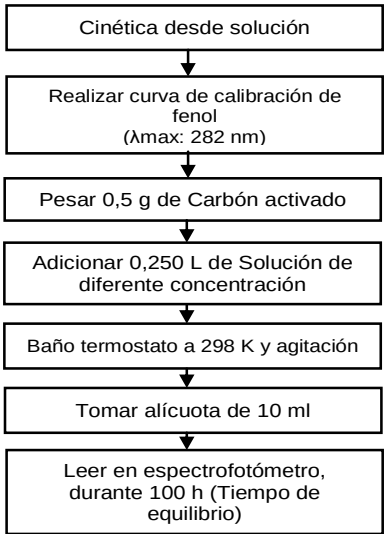
El método que se usa, es llamado también método de titulación de masas: se pesan cantidades diferentes de los carbones activados, entre 0,1 y 0,7 gramos, cada una de las cuales se coloca en un frasco de 30 ml, con 10 ml de una solución de cloruro de sodio (NaCl) a 0,1 M. Los frascos se tapan y dejan en agitación a una temperatura de 298 K durante 48 horas; posteriormente se mide el pH de cada una de las soluciones, donde después se construye una gráfica con los datos de pH obtenidos en función de la masa.

2.5 ADSORCIÓN DESDE FASE ACUOSA DE LAS SOLUCIONES DE FENOL Y COBRE.

2.5.1 Cinética de adsorción desde solución.

Para la evaluación de la cinética de adsorción de fenol, se ponen en contacto 0,5 gramos de carbón activado con 0,250 L de solución a una concentración de 100 ppm, haciendo seguimiento por 100 horas. Las concentraciones fueron determinadas a una longitud de onda de 282 nm por el procedimiento que se muestra en la figura 2-9.

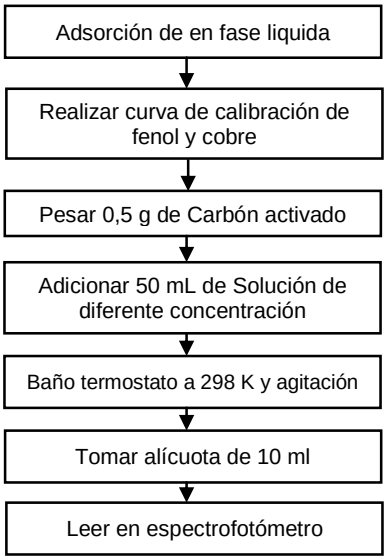
Figura 2-9: Diagrama de flujo para la determinación de la cinética de adsorción.



2.5.2 Isotermas de adsorción desde solución acuosa de fenol y cobre.

Se realiza la curva de calibración de absorbancia en función de la concentración de las soluciones de fenol y cobre, en las longitudes de onda 282 nm y 636 nm, respectivamente, en un equipo de espectroscopia UV-VIS, Genesys 10uv. Se pesan 0,1 gr de carbón y se agregan 50 ml de las soluciones en distintas concentración, 50, 100, 200, 500 y 1000 ppm, donde se deja reposar a una temperatura constate de 298 K, por 6 días de equilibrio, con agitación constante. Luego para medir la concentración residual, se toma una alícuota de 5 ml para medir en el espectrofotómetro UV-VIS, en las longitudes de onda antes mencionadas, para posteriormente construir las isotermas de adsorción de cada una de las muestras con los datos obtenidos.

Figura 2-10: Diagrama de flujo de determinación de isotermas de adsorción desde solución.



3. Resultados y discusión

3.1 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO, TGA-DTA, DEL MATERIAL PRECURSOR.

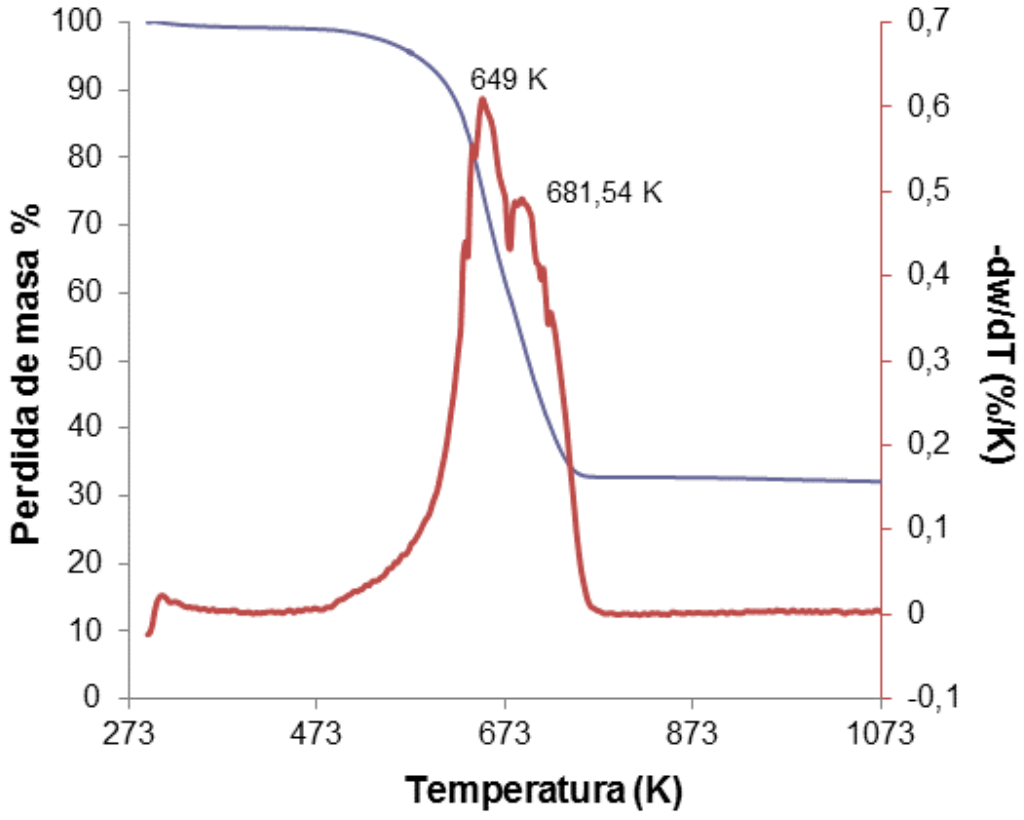
En la figura 3-1, se muestran la gráficas correspondientes al análisis termogravimétrico, TGA, en la curva en azul, y la curva roja representa la velocidad de reacción con temperatura, para el precursor estudiado en atmósfera de nitrógeno en la que se obtuvieron los carbonizados. En el TGA se observa el proceso de pérdida de masa, realizado hasta una temperatura de 1073 K a una velocidad de calentamiento de 10 K min^{-1}; en la parte inicial de la curva desde 278 hasta aproximadamente 483 K, la pérdida de masa es poca, alrededor de 6 %, en dicha temperatura se comienza una disminución mayor en la masa del precursor que se aproxima al 70 % al alcanzar una temperatura de 750 K, y es en este intervalo de temperatura en el que se produce la descomposición del material y se presenta el sólido carbonizado.

En la figura 3-1 se observa que al aumentar la temperatura entre 373 y 473 K, de acuerdo con la literatura, se puede identificar esta zona con el secado de partículas, que constituye el contenido de humedad de la llanta, con un valor alrededor de 6 % [48]; en la siguiente etapa, entre 473 y 573 K se presenta la pérdida de masa debido a la alta volatilidad de los aceites y los polímeros de bajo peso molecular; algunos trabajos [49] muestran que a éstas temperaturas también se produce la degradación del butadieno, y posteriormente, al llegar al pico de 649 K se presenta la depolimerización del caucho natural (NR) y caucho de butilo (BR). Por último se produce la degradación del estireno y caucho de butilo [48]. A partir de 580 K, la señal permanece constante lo que indica que los procesos de descomposición del precursor no cambian en función de la temperatura.

El análisis térmico de los residuos de las llantas suministra información para el proceso de activación que se realiza después sobre estos, ya que el sólido se impregna con el agente químico activante y posteriormente se lleva a cabo un tratamiento térmico en el

que se presenta la descomposición a la temperatura de 649 K con la cual se genera la estructura porosa.

Figura 3-1: Análisis Termogravimétrico.



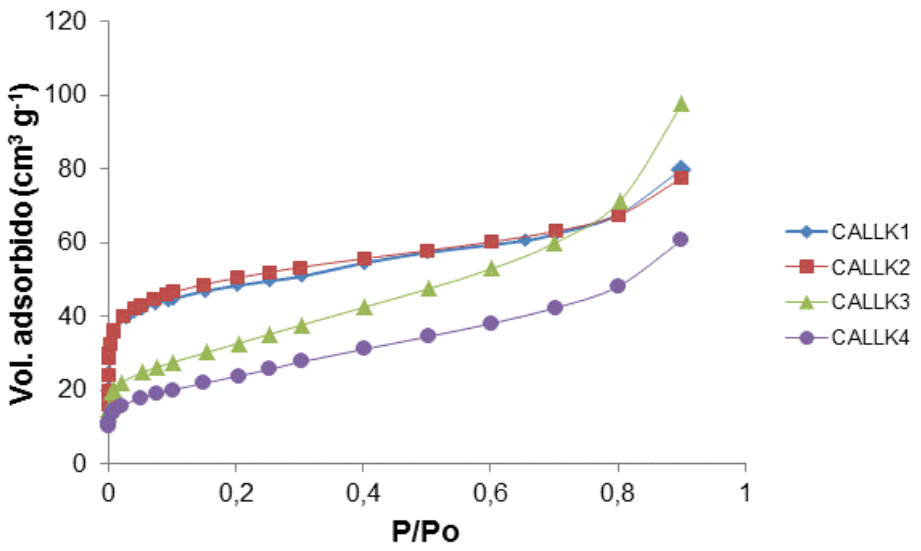
3.2 CARACTERIZACIÓN TEXTURAL.

Por la composición química de la llanta, que involucra la presencia de diferentes materiales, y por su estructura física compacta, se dificulta el desarrollo de la porosidad del material; por esta razón la caracterización textural de los sólidos obtenidos en las condiciones propuestas en este trabajo muestra el desarrollo de la porosidad y proporciona los parámetros de caracterización física.

En las figuras 3-2 a 3-5 se presentan las isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K, de los carbones activados obtenidos según el tipo de activación aplicada y que se encuentran resumidas en la tabla 2-1.

En la figura 3-2 se muestran las isotermas obtenidas para los carbones activados con soluciones de hidróxido de sodio, la figura 3-3 presenta las isotermas para los carbones activados térmicamente con CO_2, la figura 3-4 muestra las isotermas de los carbones activados con soluciones de H_3PO_4 y finalmente la figura 3-5 presenta la isoterma de un carbón activado con solución de H_2SO_4.

Figura 3-2: Isotermas de adsorción de las muestras activadas con KOH.



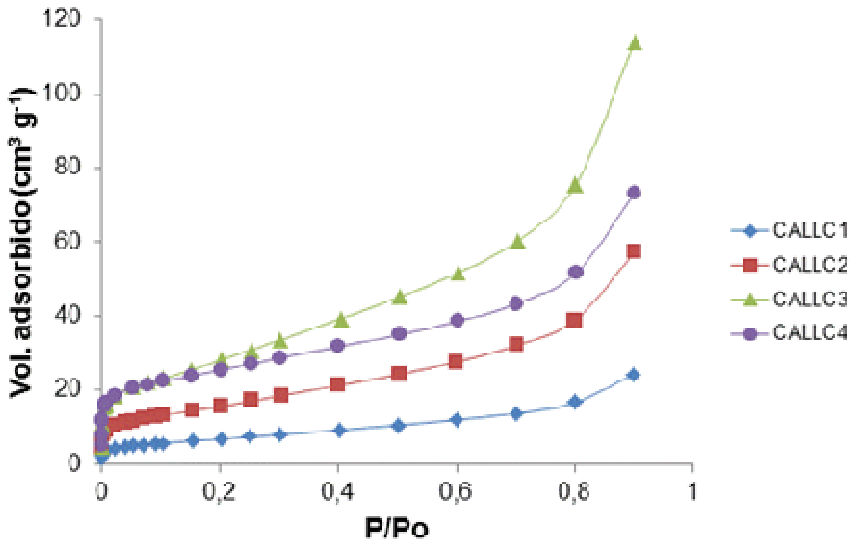
Se observa que para los carbones activados con soluciones de hidróxido de potasio y que tienen mayor tamaño, de 10 mm, las isotermas son de tipo I según la clasificación de la IUPAC, que son características de carbones microporosos en los que los poros se llenan a bajas presiones relativas en un proceso de adsorción física de gases [50], en tanto que las isotermas obtenidas para las muestras de menor tamaño, 4 mm, se clasifican como isotermas tipo II, donde se presenta una inflexión de la curva en la región de $p/p_0 > 0,1$, que representa un aumento en el volumen de adsorción. De acuerdo con estos resultados para el carbón activado CALLK2, que presenta el valor más alto de área superficial para la serie CLLK, se obtiene un sólido poroso con un volumen de adsorción de nitrógeno de alrededor de 60 cm^3g^{-1}. Se puede observar que los carbones activados

CALLK1 y CALLK2 muestran una isoterma de adsorción similar, lo que indica que para la llanta con un tamaño de 10 mm la concentración de la solución de KOH no tiene influencia en tanto que para el material de 4 mm se observa diferencia en la forma de la isoterma, la cual se asocia a la porosidad del sólido.

Para las muestras activadas con CO_2, figura 3-3, se encuentran isotermas tipo II, características de carbones mesoporosos, que presentan un punto de inflexión en la curva, que indica la formación de una monocapa [51], la forma de las isotermas muestra la obtención de sólidos porosos con formación de microporos, que se observa en la zona de baja presión relativa y con formación de mesoporos, que se evidencia en la zona posterior de la isoterma. Las isotermas de tipo II se presentan en sólidos con poros de diferentes tamaños y que presentan adsorción en multicapas [50].

Los carbones activados de la serie CLLC, presentan características de mayor adsorción de nitrógeno a partir de presiones relativas, P/Po, mayores a 0,4 lo que les imprime una característica de sólidos mesoporosos, y la muestra con mayor un mayor volumen de mesoporos es la CLLC3 que es la obtenida para el tamaño de 4 mm y que se activó con CO2 a 1123 K; en la literatura [52] se muestra que las llantas son un precursor de carbones activados mesoporosos, que hace a estos materiales adecuados para la adsorción en fase líquida ya que permite el acceso de los compuestos al interior del sólido poroso.

Figura 3-3: Isotermas de adsorción de las muestras activadas con CO_2.



En la figura 3-4, se presentan las muestras activadas con soluciones de ácido fosfórico a diferentes concentraciones y con el mismo tiempo de impregnación con respecto a los sólidos activados con soluciones de KOH con propósitos comparativos. Se observa que el ataque del ácido fosfórico al precursor no presenta cambios muy grandes, ya que tienen un mismo comportamiento de adsorción, las isotermas de adsorción, al igual que las activadas con CO_2, son de tipo II, aunque los volúmenes de nitrógeno adsorbidos son menores, con una adsorción promedio del orden de 30 cm^3g^{-1}. La isoterma de adsorción de nitrógeno de la muestra CALLP3, presenta una forma diferente a alta presiones relativas lo cual es típico de isotermas tipo IV, donde se presenta la adsorción en superficies abiertas que presentan mayor cantidad de mesoporos.

La activación con soluciones de ácido fosfórico produce sólidos porosos con mezcla de microporos y mesoporos, por esta razón este agente activante se usa ampliamente en la producción de carbones activados [53], porque introduce en la estructura del material carbonoso especies de fósforo que permiten la creación de una porosidad mayor, que algunas veces permanecen en la estructura a pesar de un lavado intenso. Las isotermas de adsorción obtenidas para los carbones activados de la serie CLLP, muestran las características mencionadas antes aunque con volúmenes de nitrógeno adsorbido bajo si se compara con carbones activados obtenidos a partir de materiales lignocelulósicos [54].

Figura 3-4: Isotermas de adsorción de las muestras activadas con H_3PO_4.

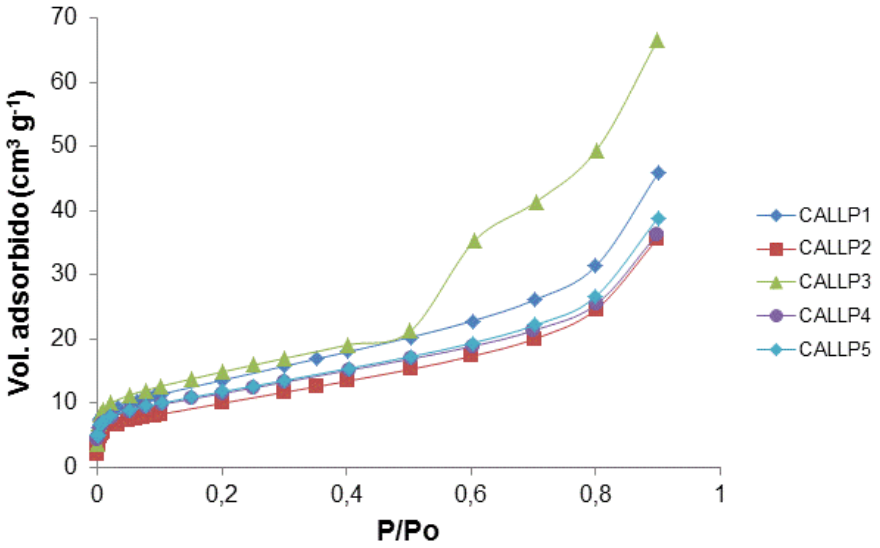
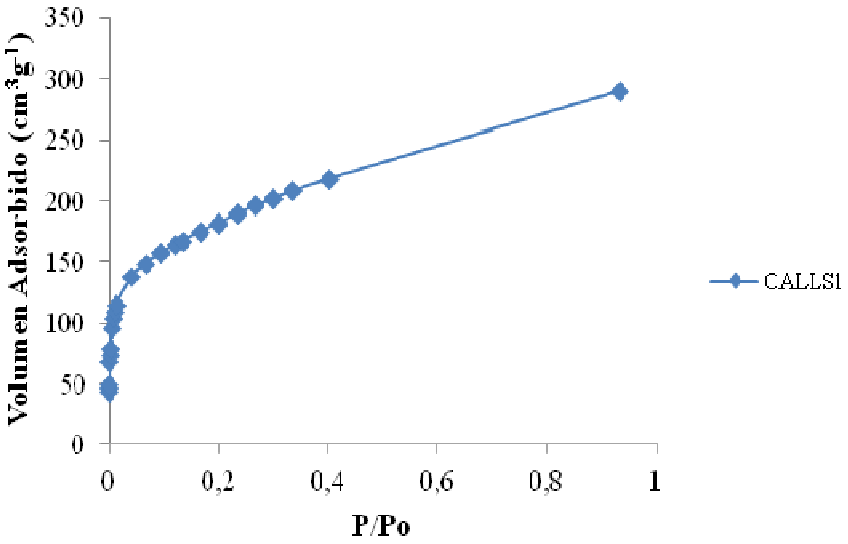


Figura 3-5: Isoterma de adsorción de las muestras activadas con H_2SO_4.



Como los resultados obtenidos muestran un desarrollo moderado de porosidad en los carbones activados preparados, se realiza la activación de los residuos de llanta con solución de ácido sulfúrico que genere un ataque fuerte en la matriz carbonosa. En la

figura 3-5 se muestra la isoterma de adsorción de nitrógeno del carbón activado con solución de H_2SO_4, la cual es típica de carbones microporosos, en la que se observa un mayor volumen de nitrógeno adsorbido, de alrededor de 250 cm^3g^{-1}, con respecto a los otros carbones activados preparados. Para este carbón activado se obtiene una mayor cantidad de microporos, baja formación de mesoporos y la más alta área superficial, 648 m^2g^{-1}, del conjunto de carbones activados preparados en este trabajo.

Una vez obtenidas las isotermas de adsorción de nitrógeno se aplicaron a los datos experimentales los modelos de BET y de Dubinin-Radushkevich para obtener a partir de estos el área superficial y el volumen de microporos respectivamente para cada uno de los carbones activados.

La Tabla 3-1 presenta las características texturales de los carbones activados, en la que se registran los valores de área superficial, de volúmenes de microporos y mesoporos. Se aplican adicionalmente a los datos de las isotermas los modelos t-plot y α-plot que suministran información sobre la superficie externa de los sólidos porosos y el volumen de microporos. El análisis de los resultados, que se muestran en la tabla, se puede realizar con respecto a cada uno de los agentes activantes.

Tabla 3-1: Propiedades texturales de los carbones activados.

Muestras	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	V_{micro} DR ($cm^3 g^{-1}$)	V_{meso} DR ($cm^3 g^{-1}$)	*t*-plot		α-plot	
				S_{ext} ($m^2 g^{-1}$)	V_{micro} ($cm^3 g^{-1}$)	S ($m^2 g^{-1}$)	V_{micro} ($cm^3 g^{-1}$)
CALLP1	71,2	0,018	0,347	48	-	66	0,016
CALLP2	52,9	0,013	0,399	39	0,015	38	0,003
CALLP3	52,9	0,019	0,365	48	0,002	98	0,023
CALLK1	149	0,068	1,167	77	0,040	57	0,044
CALLK2	157	0,070	0,011	89	0,038	49	0,050
CALLC1	25,4	0,009	0,151	24	-	34	0,007
CALLC2	58,1	0,020	0,438	57	0,001	61	0,005
CALLP4	41,3	0,014	0,255	39	0,001	48	0,008
CALLP5	42,1	0,015	0,355	39	0,001	53	0,010
CALLK3	117	0,041	0,820	110	0,002	116	0,006
CALLK4	85,9	0,029	0,391	81	0,001	67	0,005
CALLC3	104	0,042	1,124	101	0,001	126	0,017
CALLC4	88,2	0,037	0,586	70	0,009	94	0,050
CALLS1	648	0,213	0,114	531	0,049	180	0,202

- Indica no detectable

En los resultados para las muestras de mayor tamaño, 10 mm, sus características texturales se pueden resumir como sigue: para los carbones activados obtenidos por activación química con soluciones de H_3PO_4 se observa que estos son sólidos mesoporosos con volúmenes entre 0,35 y 0,40 cm^3g^{-1}, para los carbones activados con soluciones de KOH, el obtenido a la mayor concentración presenta una interacción mayor con el precursor y produce un sólido microporoso con un valor de área superficial de 157 m^2g^{-1}, en tanto que el obtenido a partir de la solución de menor concentración produce carbón activado mesoporoso, lo cual se explica debido a la dificultad de penetración del activante en el precursor; este resultado contrasta con los resultados que presenta Evans et.al. [55] para un material carbonoso obtenido a partir de sacarosa y KOH en el que obtienen sólidos esencialmente microporosos y con valores de área superficial entre 1000 y 2000 m^2g^{-1}.

En las muestra de menor tamaño, 4 mm, para la activación con soluciones de hidróxido de potasio se presenta una diferencia apreciable en los valores de sus características texturales al aumentar la concentración del agente activante, muestran un menor desarrollo de área superficial, CALLK3 y CALLK4 con valores de 117 y 86 m^2g^{-1} respectivamente, la mesoporosidad es alta, lo cual explica la dificultad de penetración del reactivo en el precursor, que explica por qué la solución de KOH desarrolla sólidos mesoporoso con este precursor. En cambio para las muestras activadas con H_3PO_4 no se presenta una diferencia apreciable en el área superficial BET, ya que sus valores se encuentran entre 41 y 71 m^2g^{-1}, al compararlas con las de mayor tamaño, y continúan teniendo un menor desarrollo superficial con respecto a los otros agentes.

En la activación física se observa que la superficie específica y el volumen de poros, para una misma temperatura de tratamiento, aumentan al disminuir el tamaño de partícula del precursor, y también aumentan con la temperatura para las partículas de mayor tamaño. Este resultado indica, por un lado, que la difusión del CO_2 se facilita en las partículas más pequeñas, facilitando un mejor acceso a su interior, y de otra parte que el aumento de temperatura favorece el proceso de activación, como era de esperar. No obstante, para las partículas más pequeñas, se produce una pérdida de superficie específica y de

volumen de mesoporos al aumentar la temperatura de tratamiento, contrariamente a lo que ocurría con las partículas de mayor tamaño, lo que hace pensar que en esas condiciones se puede producir un reordenamiento parcial de la estructura en la partícula de menor tamaño por la mayor intensidad de activación a la que se ve sometida.

Los resultados obtenidos para los volúmenes de microporo calculados con cada uno de los métodos, permiten observar lo siguiente: se presentan una discrepancia apreciable entre los valores obtenidos por el modelo de Dubinin-Radushkevich, que están entre 0,013 y 0,213 cm^3g^{-1}, y los obtenidos por el método t-plot, que se encuentran entre 0,001 y 0,049 cm^3g^{-1}, debido a que el método t-plot se usa generalmente en la asignación de la microporosidad en sólidos con altos porcentajes de activación, que no es el caso de los carbones activados preparados en este trabajo a partir de residuos de llantas; ya que estos presentan valores bajos de área superficial y altos de volúmenes de mesoporos.

Los valores de superficie externa, calculados por medio del método t-plot, son altos y los de volumen de microporo bajos, permitiendo así confirmar el carácter de mesoporosidad de los carbones activados obtenidos. A partir de los volúmenes de microporo calculados por este método, se obtiene la superficie de microporo, S_{micro}, que para la mayoría de los carbones activados presenta valores bajos, entre 0,26 y 117 m^2g^{-1}.

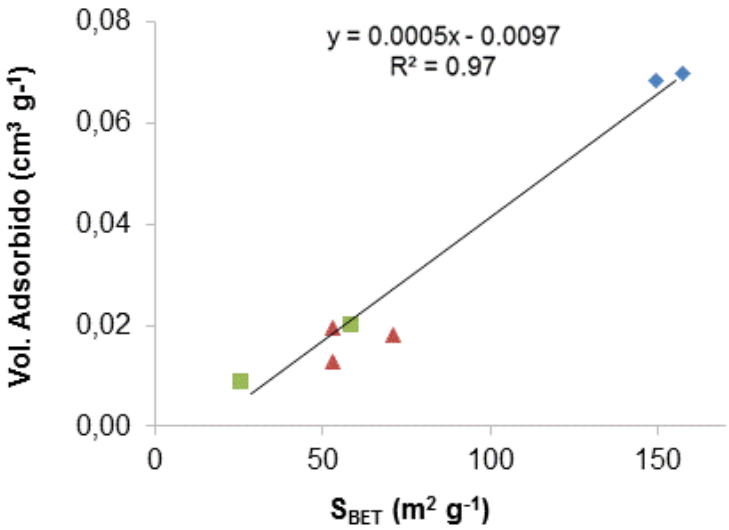
Los valores de los volúmenes de microporo calculados por el método alpha-plot son similares a los obtenidos con el modelo DR, ya que el método alpha se basa en la comparación de la isoterma del carbón activado preparado con una isoterma de un sólido de referencia no poroso [50] y donde se tiene en cuenta la adsorción total en el sólido; de forma que se obtienen los resultados, que se muestran en la tabla 3-1, que confirman la poca microporosidad y mayor mesoporosidad de los carbones activados preparados. Con respecto a los valores de la superficie externa, calculados por este método, se observa en la tabla 3-1 que varios valores, que se encuentran resaltados en rojo, son superiores a los del área superficial específica calculados por el modelo de BET, lo cual se puede explicar de nuevo en la naturaleza mesoporosa de las muestras y el método alpha-plot se utiliza para sólidos microporosos.

La falta de un mayor desarrollo en microporos en estos carbonos también es consistente con su falta de desarrollo superficie como se muestra en la Tabla 3-1. Estos resultados

coinciden con el punto de vista de que microporos contribuyen más al área superficial en un sólido poroso [52].

3.2.1 Relación entre parámetros texturales

Figura 3-6: Relación entre el volumen de microporo y el área superficial BET para los carbones activados con tamaño de 10 mm.



V_{CALLP} (▲),V_{CALLC} (■) y V_{CALLK} (♦).

En la figura 3-6, se muestra la relación entre el volumen de microporo y el área superficial para los carbones activados con los tres agentes activantes, KOH, H_3PO_4 y CO_2 con el tamaño de 10 mm. Se observa que la relación entre el volumen de microporo de los carbones activados, obtenido por el modelo Dubinin-Radushkevich, que presenta valores bajos entre 0,01 y 0,07 cm^3g^{-1}, correlaciona de manera lineal con el área superficial obtenida por el modelo BET. Esta relación presenta un coeficiente de correlación de 0, 9677 que indica la dispersión que se presenta entre los parámetros, la cual se debe a que los sólidos se preparan experimentalmente de manera diferente.

La relación muestra que el desarrollo de área superficial y de microporos tiene influencia en la capacidad de adsorción de nitrógeno; un comportamiento similar al anterior se

establece para la relación del área superficial con el volumen de mesoporos que es mayor para la mayoría de los carbones activados preparados y que permite decir que los sólidos son mesoporosos [56].

3.2.2 Isoterma a alta presión de dióxido de carbono y metano.

Una vez preparados y caracterizados los carbones activados a partir de llantas usadas, se ha observado que a condiciones de impregnación con agentes químicos activantes en solución, con un tiempo de impregnación corto y temperaturas y tiempos de carbonización también moderados y en una sola etapa; se han obtenido sólidos con valores de área superficial bajos y de carácter mesoporoso y no microporoso como lo es en general para carbones activados obtenidos a partir de otros precursores [57]. Con el propósito de aplicar en procesos de adsorción los carbones activados obtenidos, se determinaron isotermas de adsorción de CH_4 y CO_2 a alta presión [58].

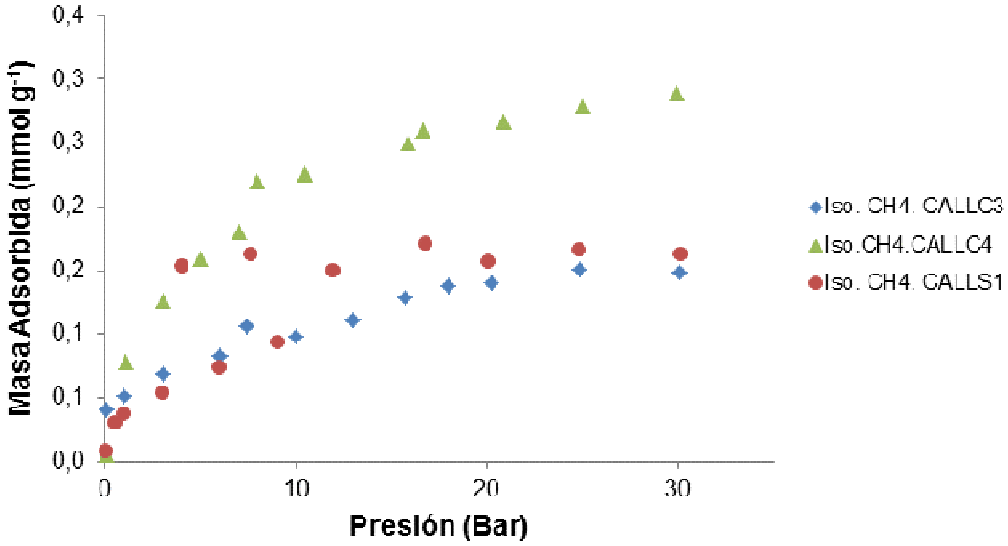
El metano, es el componente principal del gas natural que en las condiciones normales de temperatura y presión es un gas supercrítico con una baja densidad energética. Por lo tanto, la viabilidad de la aplicación del gas natural como combustible competitivo dependerá de la capacidad del depósito de almacenamiento. El gas natural comprimido, GNC, se almacena a alta presión; este es un método de almacenamiento popular que implica mayores costos en la construcción de buques para su transporte y en la energía de bombeo, en comparación con el almacenamiento del metano en forma adsorbida. [59].

El gas natural adsorbido, GNA, puede ser una alternativa interesante ya que reduce significativamente los inconvenientes del manejo y almacenamiento del gas natural comprimido, GNC, que son depósitos de grandes dimensiones, con geometría específica y de peso considerable. El uso de materiales adsorbentes para almacenar gas natural a presiones relativamente bajas, es una posibilidad que puede hacer que los usos del gas natural sean mayores y más competitivos [60-61].

El metano que se obtiene naturalmente y en varios procesos biológicos suele estar acompañado por dióxido de carbono y por tanto los dos compuestos deben ser separados por métodos de costo y eficiencia adecuados; para esto se propone la adsorción de los dos gases sobre materiales porosos que presenten una adsorción selectiva.

La figura 3-7 muestra las isotermas de CH_4 para las muestras CALLC3, CALLC4 y CALLS1 que presentan los mayores valores de área superficial y de volúmenes de mesoporo; dichas isotermas fueron determinadas a presiones hasta 30 Bar; se observa que la adsorción de CH_4 es baja, entre 0,15 y 0,30 mmol g^{-1}, debido a que esta se presenta principalmente en los microporos, y en los carbones activados escogidos los valores de microporo son bajos, de 0,042, 0,037 y 0,213 m^2g^{-1} respectivamente.

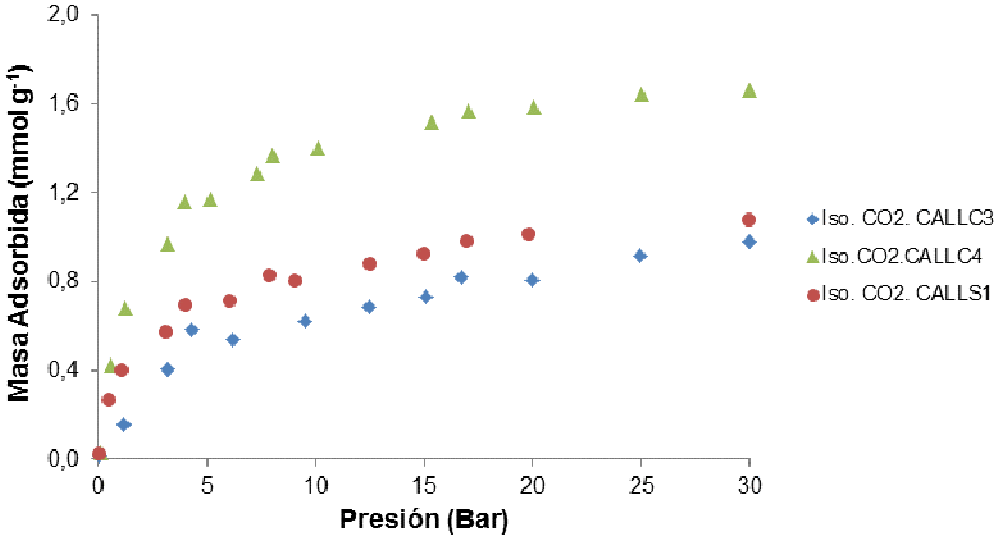
Figura 3-7: Isotermas de adsorción de metano a alta presión.



Se conoce en la literatura, que tanto el área superficial, el volumen de microporos y la distribución de poros son importantes para la adsorción del metano, en el trabajo reportado por M. Bastos-Neto, et al [62], se presenta que en carbones activados con valores de área superficial similares, el carbón con mayor volumen de microporo presenta una adsorción de metano de hasta 6,25 mmol g^{-1}.

En la figura 3-8, se muestran las isotermas de adsorción de CO_2 para las mismas muestras de carbones activados, en estas se observa una adsorción mayor de este compuesto, entre 0,9 y 1,6 mmol g^{-1}, lo que permitiría una separación entre el CH_4 y el CO_2 que se encontrarán en una corriente de dichos gases.

Figura 3-8: Isotermas de adsorción de dióxido de carbono a alta presión.



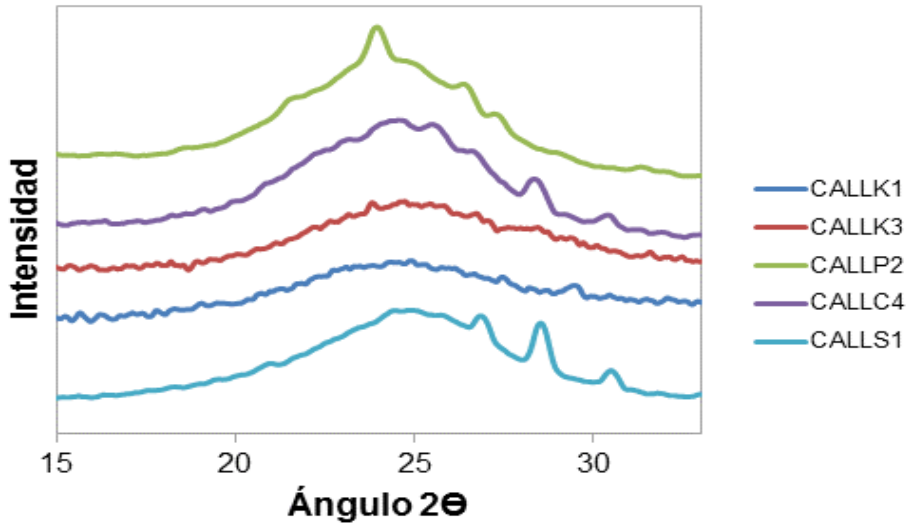
Los resultados anteriores muestran la posibilidad que tienen los residuos de llantas en la preparación de carbones activados mediante condiciones experimentales de temperatura y tiempos de activación moderados. Los resultados obtenidos en la caracterización textural, de área superficial y volumen de poros, son menores a los que se obtienen para carbones activados obtenidos a partir de otros materiales, sin embargo sus características permiten realizar una aplicación como la separación de metano y dióxido de carbono.

3.2.3 Difracción de rayos X (DRX)

Se realizó la difracción de rayos X de 5 muestras de carbón activado obtenidos a partir de llantas a distintas condiciones de preparación y diferentes valores de área superficial y volúmenes de mesoporo.

En la figura 3-9 se presenta los difractogramas de rayos X tomados a las muestras de carbón activado, donde el pico observado entre 20 y 25° 2Θ corresponde a las dimensiones de los cristalitos perpendiculares a las capas aromáticas presentes en la estructura del carbón activado. Las diferencias en las amplitudes de los picos que se presentan en dichos ángulos proporcionan información de la estructura del sólido, ya que son materiales que provienen del mismo precursor que ha sido impregnado con distintos agentes activantes y en diferentes atmósferas de activación [56].

Figura 3-9: Difracción de rayos X de las muestras de carbón activado.



En la tabla 3-2, se presenta los resultados obtenidos, mediante el análisis del difractograma, de Ñ que corresponde al número de capas aromáticas de apilamiento y Ps corresponde a la fracción de estructura apilada.

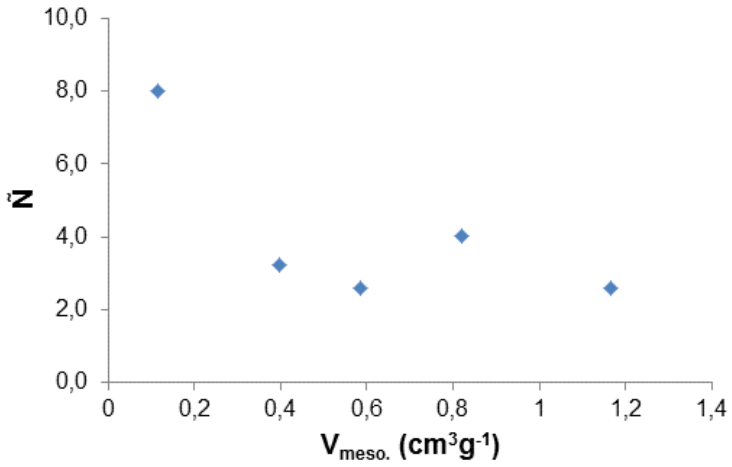
Tabla 3-2: Numero de capas aromáticas por apilamiento y fracción de estructura apilada.

Muestra	Ñ	Ps
CALLK1	2,57	0,59
CALLK3	4,01	0,48
CALLC4	2,57	0,66
CALLP2	3,21	0,69
CALLS1	8,03	0,62

En la figura 3-10 se puede observar la correlación que existe entre el volumen de mesoporo de los carbones activados y el número de capas aromáticas de apilamiento presente en estos materiales. Se observa que a mayor volumen de mesoporo disminuye las capas aromáticas de apilamiento, Ñ, lo cual indica que al presentarse la destrucción de microporosidad para dar lugar a la formación de mesoporos también ocurre una pérdida de la estructura cristalina, como se ha presentado en otros trabajos la

microporosidad del carbón está influenciado fuertemente con la microestructura, especialmente con las capas aromáticas apiladas [45]

Figura 3-10: Correlación de volúmenes de mesoporos y el número de capas aromáticas por apilamiento para las muestras estudiadas.



3.3 QUÍMICA SUPERFICIAL DE LOS CARBONES ACTIVADOS.

3.3.1 Titulaciones Boehm y Punto de carga cero (pH_{PCC})

En la tabla 3-3 se muestran los resultados obtenidos mediante las titulaciones Boehm y la determinación del punto de carga cero de las muestras. Los datos de las titulaciones Boehm se presentan como µmol por unidad de peso (gramos) de la muestra.

De acuerdo con los resultados obtenidos y considerando que el que el método de Boehm solo cuantifica aproximadamente un 50% de los grupos superficiales oxigenados de materiales carbonosos [33], y la estabilidad térmica de dichos grupos, como se establece a continuación [63]:

- Los grupos carboxílicos se descomponen entre los 523 y 673 K,
- Los grupos lactónicos entre 673 y 923 K
- Los grupos fenoles entre los 873 y 1073 K

- Y por último los grupos quinona y pirona se descomponen a mayores temperaturas sobre los 1273 K

Es posible evaluar los cambios producidos en la química superficial de cada muestra de acuerdo con el tratamiento al que fue sometida.

Tabla 3-3: Caracterización de grupos ácidos y básicos.

Muestras	Carboxilos ($\mu molg^{-1}$)	Fenoles ($\mu molg^{-1}$)	Acidez Total ($\mu molg^{-1}$)	Basicidad Total ($\mu molg^{-1}$)	pH_{PCC}
CALLP1	56,7	79,7	79,7	39,31	3,4
CALLP2	23,4	539,2	319,5	21,02	4,1
CALLP3	141,6	57,15	152,4	80,66	4,8
CALLP4	-	160,0	183,7	38,77	4,4
CALLP5	15,7	110,8	116,9	17,67	5,2
CALLK1	229,8	130,2	254,1	60,75	6,3
CALLK2	-	45,5	129,1	33,87	6,7
CALLK3	139,5	30,4	96,6	15,6	7,0
CALLK4	125,0	96,0	170,2	15,9	7,3
CALLC1	109,7	76,47	131,2	93,48	7,1
CALLC2	-	239,3	-	34,82	9,0
CALLC3	96,3	99,6	151,8	15,79	9,2
CALLC4	-	79,7	67,9	87,0	9,8
CALLS1	41,1	176,4	86,2	79,47	6,8

- Indica no detectables.

En primera instancia se observa en la Tabla 3-3 que para algunos de los carbones activados no se registran valores de grupos carboxilos y para todos los carbones activados obtenidos en este trabajo no se registran grupos lactónicos ya que no fueron detectados por la técnica de titulaciones Boehm, lo cual podría indicar la ausencia de estos grupos oxigenados en la superficie, o que su baja concentración no permite que sea cuantificable; estos resultados son comparables con trabajos anteriores a este, en donde se obtiene resultados similares a los reportados aquí, con carbones activados obtenidos a partir de llantas [64]. Por otro lado, se observa que en las muestras CALLP1, CALLP2, CALLP4, CALLP5, CALLK2, CALLC2, CALLC3, CALLC4 y CALLS1 los grupos fenólicos son los que dan un mayor aporte cuantitativo a la cantidad total de grupos ácidos, mientras que las muestras CALLP3, CALLK1, CALLK3, CALLK4 y CALLC1

presentan un mayor aporte de los grupos carboxilos. Si bien este método tampoco tiene en cuenta otros grupos oxigenados como: carbonilos, esteres y éteres, los cuales desempeñan un papel importante en los procesos de adsorción asociado a sus propiedades y capacidad polar y de formar enlaces de hidrógeno [33]. La mayor presencia de grupos ácidos en las muestras también permite explicar el comportamiento hidrofílico de los materiales carbonosos, dado que los grupos oxigenados dan lugar a centros primarios de adsorción de moléculas de agua, que a su vez estas adsorberán nuevas moléculas por formación de puentes de hidrógeno; lo que se confirma con los resultados obtenidos en las entalpías de inmersión en agua, que para algunos de los carbones activados obtenidos son mayores que las entalpías de inmersión en benceno.

En cuanto a la basicidad de los carbones activados, si bien en literatura no está totalmente clara y aún sigue siendo discutida por diferentes autores, se le atribuye a los grupos oxigenados pirona y cromeno; y a las regiones ricas en electrones π deslocalizados ubicados lejos de los bordes de las capas grafénicas que actúan como bases de Lewis, y presentan la capacidad de reaccionar con cationes u otras sustancias electrofílicas.

El punto de carga cero corresponde al pH en el cual la carga neta de la superficie es neutra; es decir cuando todos los grupos presentes sobre la superficie alcancen su equilibrio de disociación y asociación. Así, si el pH de la solución es menor al pHpcc el carbón exhibe una carga neta positiva, mientras que en valores mayores del pH de la solución el carbón tendrá una carga neta negativa [65].

Los valores del pH_{PCC} de los carbones activados obtenidos muestran que aquellos que fueron sintetizados con tratamientos químicos con ácido sulfúrico y ácido fosfórico, exhiben un punto de carga de por debajo de 7, mostrando como un aumento de la acidez superficial de los carbones activados con el tratamiento ácido, da paso a un pH_{PCC} ácido o ligeramente ácido.

En contraste los sólidos tratados con hidróxido de potasio exhiben un pH_{PCC} ligeramente básico o neutro, y los activados con CO_2 muestran un carácter totalmente básico.

A continuación se evalúa por separado el efecto de los agentes de activación:

- En cuanto al tratamiento con ácido fosfórico en la tabla 3-3 se puede observar que el tamaño de la muestra de partida no influye en el parámetro de basicidad, considerando que se encuentra valores muy cercanos de dicho parámetro entre las muestras tratadas a la misma concentración, comportamiento que no se observa en el parámetro de acidez total.

- Con respecto al tratamiento con hidróxido de potasio se observa que en el parámetro de basicidad no hay un patrón de comportamiento visible, ya que de una serie a otra no hay cambios significativos asociados con el cambio de concentración del agente, al menos para el menor tamaño. En cambio para las muestras de mayor tamaño con el aumento de la concentración de la solución se presenta un aumento en su basicidad mostrando que son carbones ligeramente básicos.

- El tratamiento con dióxido de carbono, promovió la obtención de sólidos de carácter básico como se mencionó anteriormente, efecto que aumenta con la disminución del tamaño del precursor por procesos difusionales [51]. Se considera que este resultado es el producto del aumento en la densidad electrónica sobre las capas grafénicas, específicamente de los electrones π deslocalizados, ubicados lejos de los bordes de las capas grafénicas, de acuerdo con las ecuaciones (8-11) por la descomposición de los grupos superficiales oxigenados [66-67], lo cual proporciona el carácter hidrófobo a estos carbones, que más adelante será ratificado en las calorimetrías de inmersión en agua. Por ejemplo, el carbón activado CALLC2, presentan un carácter básico y dado que cuantitativamente se pudieron determinar solo grupos fenólicos, con un valor de 293 $\mu molg^{-1}$, más adelante al mostrar los resultados de la calorimetría de inmersión de esta muestra en ácido, se confirma su carácter netamente básico.

- Para la muestra obtenida por tratamiento con ácido sulfúrico, con un $pH_{PCC} < 7$, revela su carácter acido, como se presenta en la literatura, el ácido sulfúrico se utiliza para la oxidación de carbones activados, mejorando las propiedades ácidas de la superficie del carbón activado, eliminando los elementos minerales y aumentando la hidrófilo de la superficie [67], lo cual se comprueba más adelante

con las calorimetrías de inmersión en agua que presenta un valor correspondiente al doble del valor que se obtiene en la inmersión de la muestra en benceno.

3.3.2 Espectroscopia Infrarrojo DRIFT:

Los resultados obtenidos en la espectroscopía IR son consistentes con los grupos determinados mediante las titulaciones de Boehm, en los espectros que se presentan en las figuras 3-11 a 3-13, se muestran las bandas obtenidas por los sólido de acuerdo con los agentes de activación.

Figura 3-11: Espectro IR de carbones activados con KOH.

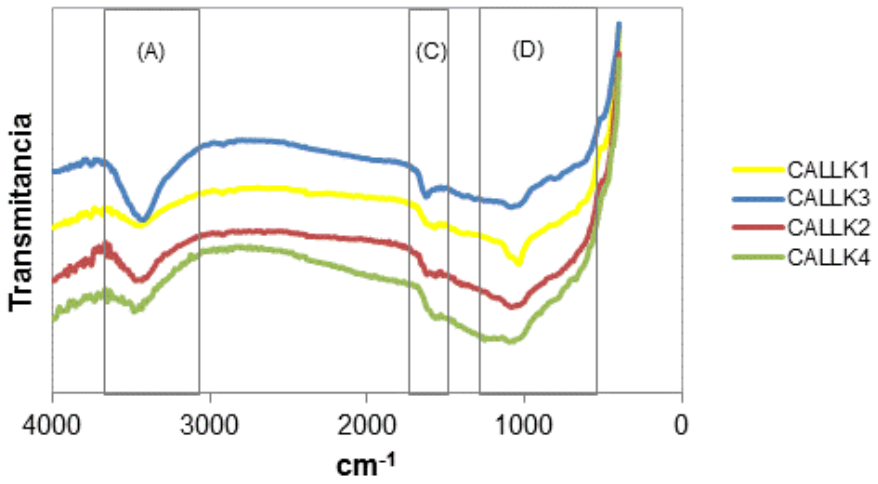


Figura 3-12: Espectro IR de carbones activados con H_3PO_4.

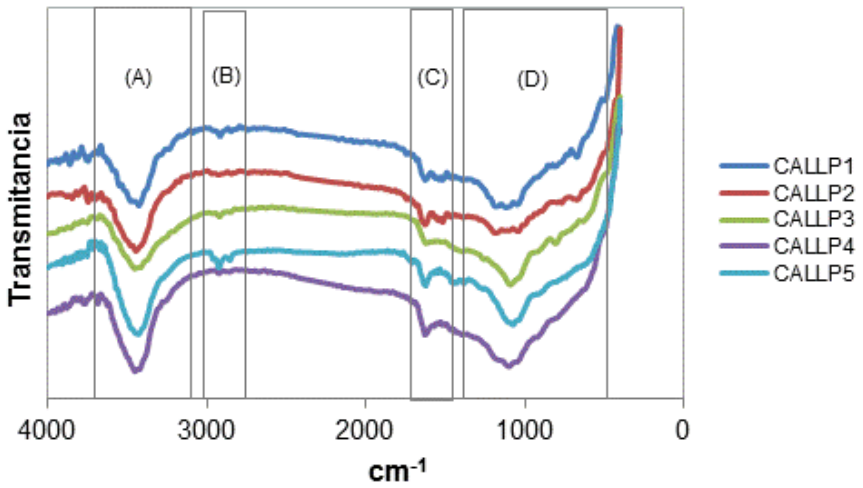


Figura 3-13: Espectro de IR de carbones activados con CO_2.

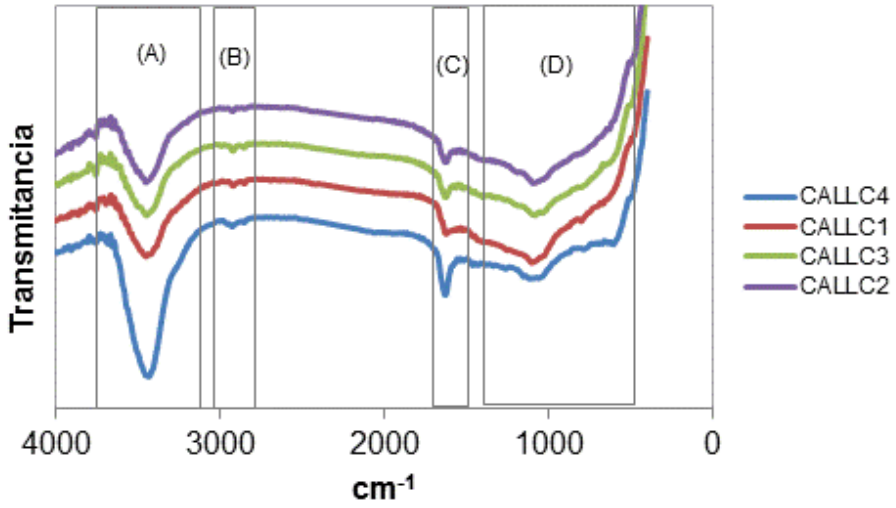
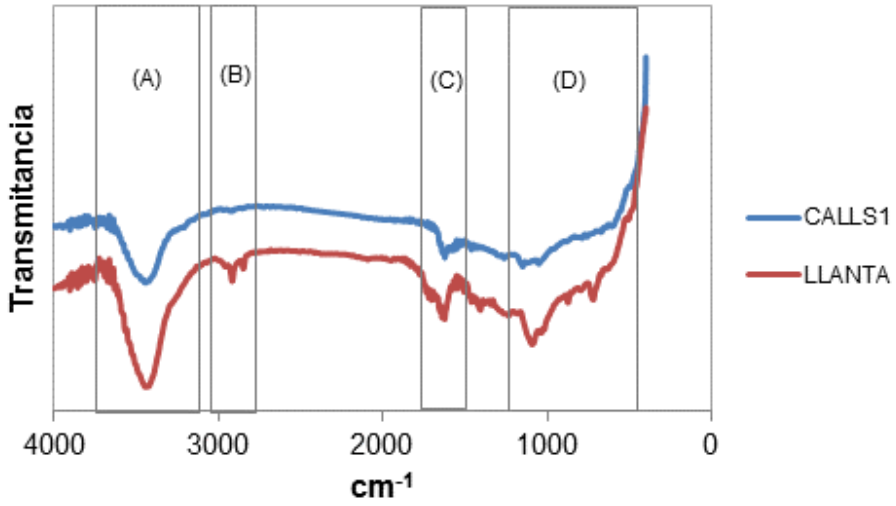


Figura 3-14: Espectro IR de muestra CALLS1 y la llanta.



En las figuras se observa las bandas de los espectros infrarrojos divididas por zonas, la primera zona de absorción llamada (A), es propia de la vibración de estiramientos –OH debida a la presencia de humedad en las muestras, sin embargo ésta también puede ser atribuida a grupos alcoholes o fenoles pertenecientes a este grupo, los cuales se encuentran localizados en el rango 3200 a 3650 cm^{-1}, también se atribuye a ácidos

carboxílicos que se encuentran en rangos entre 3200 y 3600. Esta banda está presente en todos los carbones activados en los distintos tratamientos.

La presencia de la banda en la zona (B) corresponde al contenido de hidrocarburos alifáticos saturados dados por la vibración de enlaces C-H en el rango de 2850-3000 cm^{-1} [68]. Grupos que se presentan con una mayor intensidad solo en las muestras activadas con H_3PO_4, en las muestras activadas con KOH se ha removido completamente y en la muestra CALLS1, y en las activadas con CO_2 ha disminuido notoriamente con respecto al precursor, esto se debe a que la activación con KOH presenta una pérdida de masa significativa, que puede afectar a la fracción orgánica del material formado por componentes ácidos y anfóteros [5].

Entre 1500 y 1700 cm^{-1} el espectro presenta una serie de bandas superpuestas, zona (C), características de grupos carbonilos -C=O, [63].

Las bandas que se encuentran alrededor de 1100 cm^{-1} observadas en la zona (D) pertenecen a estiramientos asimétricos del enlace C-O, en esta zona también se encuentran vibraciones de grupos fosfato [68], confirmado en el análisis de metales donde se observa la presencia de fosforo en algunas de las muestras estudiadas, CALLC3, CALLC4, CALLS1, y en el precursor.

Los grupos oxigenados presentes en estos carbones activados son los grupos fenólicos, carboxílicos y carbonilos. No se evidencian grupos lactónicos los cuales se localizan en los rangos 1160-1370 cm^{-1} y 1675-1790 cm^{-1}. Estos resultados confirman lo obtenido en el método de Boehm: la mayor presencia de grupos fenólicos y la ausencia del grupos lactónicos lo cual se observó en el resultado no obtenido.

3.3.3 Análisis Elemental

El análisis elemental se realiza sobre la llanta usada, que se ha escogido como material precursor, y sobre los carbones activados CALLC3, CALLC4 y CALLS1, que presentan los valores de área superficial mayores del conjunto total de carbones activados preparados, y que corresponden a, una muestra activada químicamente con ácido sulfúrico y dos muestras activadas físicamente, a distintas temperatura. Los elementos analizados son carbono, nitrógeno, hidrógeno y azufre.

En la tabla 3-4 se presentan los resultados obtenidos, en estos se observa que el contenido de carbono en la llanta es 84 %, lo que indica que cumple con algunas de las propiedades que deben poseer los precursores, como son: que sean materiales ricos en carbono, con bajo contenido en componentes inorgánicos, que tenga disponibilidad y bajo costo y que no sufra degradación durante su almacenamiento. Se observa que al realizar los tratamientos de activación, el contenido de carbono en todos los casos aumenta debido a la reorganización que se produce en el material, sin embargo la diferencia en los valores es bajo, lo cual está en acuerdo con los resultados obtenidos en la caracterización textural de los carbones activados. Con respecto a los resultados para el contenido de nitrógeno e hidrógeno estos son bajos y no presentan una tendencia definida; para el azufre se presenta un resultado anormal para el carbón activado CALLC4.

Tabla 3-4: Análisis elemental de la llanta y algunos carbones activados

Muestra	N (% p/p)	C (% p/p)	H (% p/p)	S (% p/p)
Llanta	0,32	84,4	2,28	0,21
CALLS1	0,30	89,2	2,64	0,11
CALLC3	0,32	90,9	1,98	0,12
CALLC4	0,47	84,6	1,67	8,37

3.3.4 Análisis de metales

Para el análisis de los metales se escogen los mismos carbones activados que en el numeral anterior; se analizan 10 metales que de acuerdo a la composición de la llanta pueden estar presentes en los sólidos carbonosos preparados. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 3-5.

Tabla 3-5: Análisis de metales de la llanta y algunos carbones activados.

Muestra	Al (% p/p)	Ca (% p/p)	Co (% p/p)	Cr (% p/p)	Fe (% p/p)
Llanta	0,050	0,130	0,001	0,001	0,037
CALLS1	0,301	0,059	0,003	0,010	0,790
CALLC3	0,301	0,196	0,005	0,001	0,061
CALLC4	0,490	0,320	0,012	0,001	0,090
	Mg (% p/p)	Ni (% p/p)	P (% p/p)	Ti (% p/p)	Zn (% p/p)
Llanta	0,022	0,001	0,055	0,002	3,27
CALLS1	0,023	0,042	0,290	0,020	1,43
CALLC3	0,046	0,002	0,040	0,036	2,29
CALLC4	0,070	0,003	0,067	0,055	1,59

En los carbones activados en general el contenido en cenizas y su composición varía de un carbón a otro y es función del precursor utilizado. Puede oscilar desde menos del 1% para carbones activados preparados a partir de precursores relativamente puros a más del 10% cuando se preparan a partir de un carbón mineral. Los componentes de las cenizas juegan un papel importante en los procesos de adsorción puesto que modifican las interacciones de la superficie del carbón activado con la molécula que se pretende adsorber.

Se observa que los contenidos de metales en los carbones activados son menores al 1%, con excepción del Zn cuyos valores se encuentran entre 1,43 y 3,27 % ; estos valores pueden afectar tanto la adsorción en fase líquida como las interacciones energéticas de los sólidos con los solventes y con soluciones.

3.4 CARACTERIZACIÓN CALORIMÉTRICA DE LOS CARBONES ACTIVADOS.

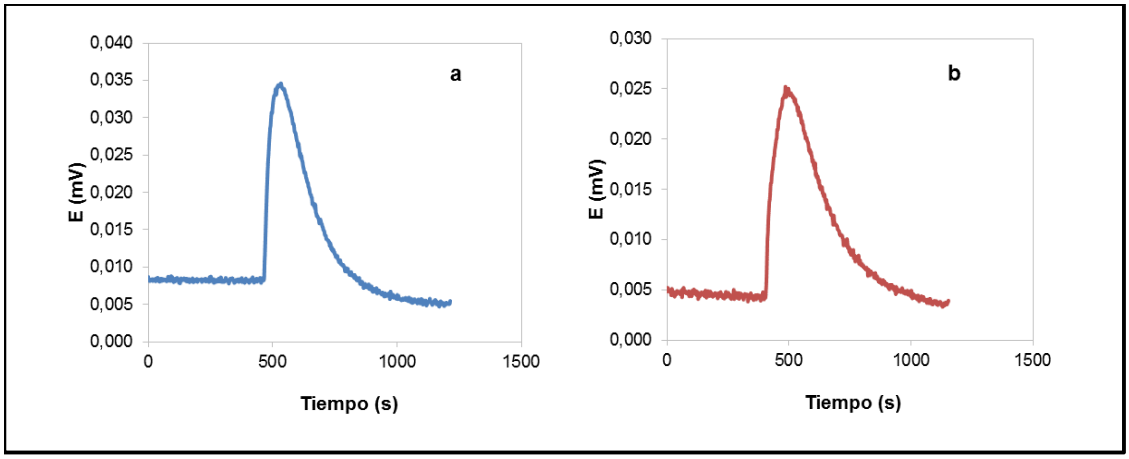
3.4.1 Determinación de entalpías de inmersión en solventes.

Las técnicas de carácter energético se pueden usar en la caracterización de los carbones activados, por esto la calorimetría de inmersión se usa para conocer el calor que se produce cuando se pone en contacto un sólido con un líquido de inmersión y por tanto la entalpía del proceso. El efecto térmico resultante de este contacto cuando el solvente es de tipo no polar como el benceno, con el cual el sólido no tiene interacciones químicas,

se puede relacionar con el área superficial del sólido mediante modelos que combinan parámetros de adsorción y energía [11], en tanto que cuando el sólido se sumerge en agua la entalpía que se determina se relaciona con la interacción específica con los sitios químicos superficiales.

Las entalpías de inmersión para los carbones activados preparados se llevan a cabo en benceno (0,37 nm) y hexano (0,48 nm) que son solventes no polares con diferentes tamaños y en agua. Con el propósito de conocer la interacción de los grupos químicos de la superficie de los carbones activados se realiza también la calorimetría de inmersión en soluciones acuosas de HCl y NaOH 0,1 M.

Figura 3-15: Termogramas de la inmersión del carbón activado CALLC4 a 293 K

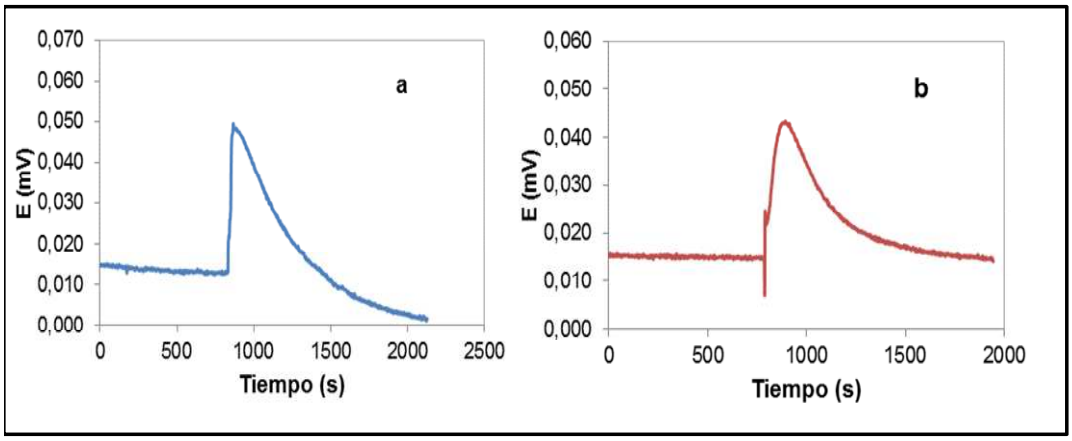


a) benceno b) agua.

En la figura 3-15 se presentan los termogramas característicos de la calorimetría de inmersión en benceno y agua del carbón activados CALLC4, determinados en un calorímetro de conducción de calor tipo Calvet [69]. En las gráficas se observa un pico que se produce cuando se genera una cantidad de calor por el contacto entre el sólido y el líquido de inmersión; el área bajo la curva, de dicho pico, permite calcular el valor de la entalpía de inmersión del carbón activado. Como se observa en la figura 3-14, el termograma correspondiente a la inmersión del carbón activado en benceno presenta un máximo a mayor potencial eléctrico que el pico que se produce en la inmersión de este sólido en agua.

En la figura 3-16 se muestran los termogramas correspondientes a la inmersión del carbón activado CALLK4 en los solventes apolares benceno y hexano, el propósito de realizar las determinaciones en los dos solventes es obtener la interacción de los carbones activados con dos solventes que tienen diferente diámetro molecular y por tanto una distinta accesibilidad a la superficie de los sólidos. Cualitativamente se observa un efecto menor en el termograma obtenido para la inmersión del carbón activado en hexano.

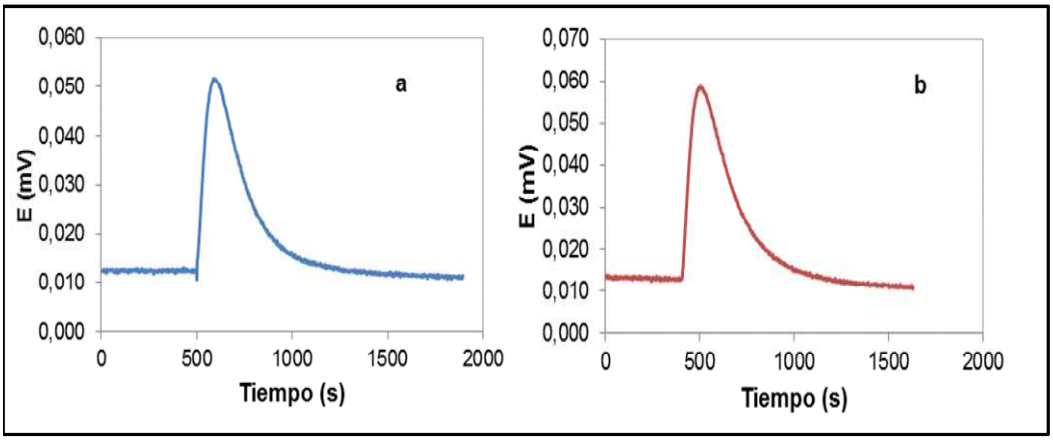
Figura 3-16: Termograma de la inmersión del carbón activado CALLK4 a 293 K



a) Hexano y b) Benceno

La figura 3-17 presenta los termogramas obtenidos en la inmersión del mismo carbón activado, CALLK4, en soluciones acuosas de HCl y NaOH 0,1 M; estas inmersiones generan calor por las interacciones específicas que ocurren entre el sólido y la solución, es decir entre el solvente y los solutos de la solución. Por presentarse grupos oxigenados en la superficie de los carbones activados, éstos interactúan con la solución ácida o básica de forma proporcional al contenido de grupos químicos de la superficie.

Figura 3-17: Termograma de la inmersión del carbón activado CALLK4 en soluciones de ácido y base a 293 K



a) NaOH 0,1 M y b) HCl 0,1 M

Tabla 3-6: Entalpías de inmersión de los carbones activados en diferentes líquidos de inmersión

Muestra	-ΔHinm H_2O (Jg^{-1})	-ΔHinm C_6H_6 (Jg^{-1})	-ΔHinm C_6H_{14} (Jg^{-1})	-ΔHinm HCl (Jg^{-1})	-ΔHinm NaOH (Jg^{-1})
CALLP1	13,6	9,27	8,97	32,8	28,5
CALLP2	17,4	8,49	9,77	34,3	43,1
CALLP3	11,1	7,91	5,33	20,5	25,3
CALLK1	26,4	35,6	11,0	46,0	-
CALLK2	31,3	26,2	13,1	52,9	-
CALLC1	9,81	11,5	6,49	35,3	21,5
CALLC2	16,5	21,4	14,9	45,4	17,0
CALLP4	17,9	10,5	8,59	27,7	20,6
CALLP5	18,9	8,77	4,11	55,5	28,9
CALLK3	28,9	13,5	8,29	47,1	33,7
CALLK4	9,21	23,9	13,8	52,4	27,1
CALLC3	9,17	9,75	6,45	32,9	14,8
CALLC4	14,8	12,8	9,41	87,8	30,4
CALLS1	20,4	10,9	3,87	26,5	15,0

- No fueron detectados

En la Tabla 3-6 se presentan los valores de las entalpías de inmersión para cada sólido activado en agua, benceno, hexano y las soluciones de HCl y NaOH 0,1 M; que son todas de carácter exotérmico; las determinaciones se realizaron en la mayoría de los casos por triplicado y para el conjunto de entalpías de inmersión obtenidas las desviaciones estándar se encuentran en un rango de 0,202 a 1,58 Jg^{-1}.

Se puede observar que los valores de las entalpías de inmersión en agua para los carbones activados químicamente, son mayores que las entalpías de inmersión en benceno, con excepción de las muestras CALLK1 y CALLK4; también se encuentra que al aumentar la concentración de la solución de KOH de 20 a 40% p/p, las entalpías de inmersión en agua aumentan.

Las muestras activadas con ácido fosfórico presentan valores bajos de las entalpías de inmersión en benceno debido a que estos carbones activados presentan los menores valores de área superficial.

Los carbones activados físicamente, tienen valores de entalpías de inmersión en agua menores que las entalpías de inmersión en benceno, lo cual indica un carácter hidrófobico para estos sólidos, excepto para la muestra CALLC4 en la que la entalpía de inmersión en agua es ligeramente mayor; este resultado puede estar relacionado con la menor superficie específica y menor volumen de mesoporos del carbón CALLC4. Estas entalpías de inmersión en agua de las muestras activadas térmicamente, presentan una similitud en los valores para las muestras que se tratan a la misma temperatura, evidenciando como el tamaño de partícula no influye de manera sustancial en la interacción específica entre la molécula de agua y la superficie de los carbones activados.

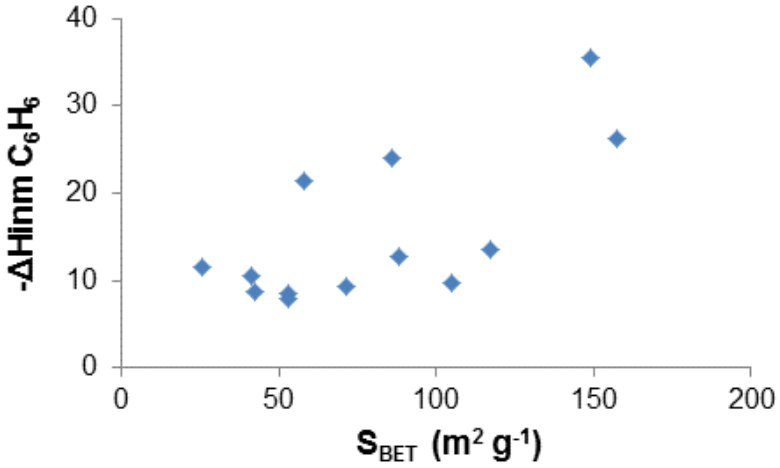
Con respecto a los valores de las entalpías de inmersión en hexano, como ya se dijo son de carácter exotérmico pero de magnitud menor a los valores que se obtienen para la inmersión en benceno; dichos resultados se asocian al tamaño de cada uno de los compuestos, que tendrán una interacción diferente con el sólido. El realizar la inmersión en estos dos solventes se llevó a cabo para conocer el comportamiento de carbones activados mesoporosos con áreas superficiales bajas; los resultados obtenidos tienen el mismo comportamiento que los que muestra Rodríguez-Reino [70] para carbones activados obtenidos a partir de semilla de aceituna y del trabajo de Temdrara, L., et.al,

donde al aumentar la concentración de la solución de hidróxido de potasio activante y la temperatura de activación, aumenta la entalpía de inmersión en ciclohexano [71].

Finalmente se determinaron las entalpías de inmersión de los carbones activados en las soluciones de 0,1 M de HCl y de NaOH; los valores de estas entalpías corresponden al efecto total entre las interacciones del sólido con el agua y con los compuestos ácido y base de prueba. Se observa que para la mayoría de los carbones activados los valores de las entalpías de inmersión en la solución de HCl son mayores con respecto a las respectivas entalpías de inmersión en la solución de NaOH; esto indica que hay una mayor interacción de la solución de ácido con los carbones activados, la cual para el caso de este trabajo se debe al efecto cooperativo de la basicidad de la superficie y a la presencia de metales en el sólido, ya que el precursor no fue lavado antes de preparar los carbones activados.

3.4.2 Relación entre las características energéticas y texturales

Figura 3-18: Relación entre la entalpía de inmersión de los carbones activados en benceno y el área superficial BET.



En la figura 3-18 se presenta la relación entre la entalpía de inmersión de los carbones activados en benceno y el área superficial BET, excepto para el carbón activado

CALLS1, se observa que a medida que aumentan los valores de área superficial la entalpía de inmersión en benceno también aumenta, según lo reportado en otras investigaciones la entalpia de inmersión en benceno debe aumentar con el área superficial debido a que se aumenta el área accesible para el benceno [9, 72]. El efecto de la mesoporosidad de las muestras se refleja también en los valores de las entalpías de inmersión en benceno, como se observa en la muestra CALLC4 que presenta un volumen de mesoporo de 1,12 cm^3g^{-1} se obtiene el valor más bajo de dicha entalpía, lo que indica una menor interacción entre la molécula de benceno y la superficie del sólido en comparación con las demás muestras [73], y en definitiva, que la accesibilidad de la molécula de benceno a la superficie interna de la muestra viene condicionada por el tamaño de poro [72], como se presenta en la muestra CALLK1 donde el volumen de mesoporo es similar, 1,167 cm^3g^{-1}, pero el volumen de microporo es mayor, 0,068 cm^3g^{-1}, siendo la muestra con mayor entalpia en benceno, confirmando que la interacción entre la molécula de benceno y los poros es dada principalmente en aquellos de menor tamaño.

3.5 ADSORCIÓN DE FENOL Y COBRE EN FASE LÍQUIDA.

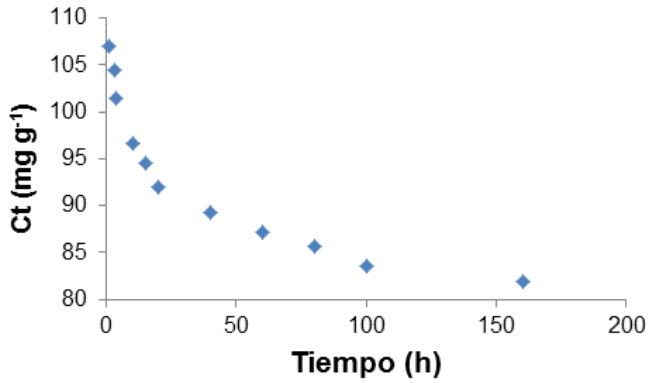
Con el propósito de conocer la capacidad de los carbones activados obtenidos en la adsorción desde solución acuosa de fenol y de iones Cu^{2+}, se determinaron isotermas para estos dos solutos. Los resultados experimentales obtenidos en las isotermas, se ajustaron a los modelos de Langmuir y Freundlich y se evaluaron por el método de mínimos cuadrados con la optimización de Rosenbrok y quasi-Newton. Se consideró para todos los casos, que las isotermas que mejor se ajustaron a los datos experimentales son aquellas que presentan un coeficiente de correlación cercano a 1. También se determinó la cinética de adsorción de fenol para el carbón activado CALLC4.

3.5.1 Cinética de adsorción de fenol.

La cinética describe la velocidad de adsorción del adsorbato en el adsorbente y determina el tiempo en que llega al equilibrio, para conocer como es este comportamiento se aplicó el modelo de seudo segundo orden para la muestra CALLC4.

En la figura 3-19 se presenta la gráfica del cambio de la concentración en equilibrio tomado en cada tiempo, Ct en mg por gramos de carbón activado, en función del tiempo. Esto permitió determinar el tiempo de equilibrio de las muestras estudiadas para la adsorción de fenol en solución. Como se muestra en la figura la adsorción de fenol llega al equilibro de 100 horas, lo cual indica que el proceso difusional es lento hacia los poros de menor tamaño del sólidos y por la mayor cantidad de presencia de mesoporos en el carbón activado.

Figura 3-19: Velocidad de adsorción de fenol.



Por la aplicación del modelo de seudo segundo orden, a los datos experimentales se tuvieron las siguientes consideraciones y se aplicaron las ecuaciones a continuación expuestas:

Modelo cinético de seudo segundo orden

La ecuación de seudo segundo orden basado en la adsorción de equilibrio se expresa como se muestra en la ecuación 20.

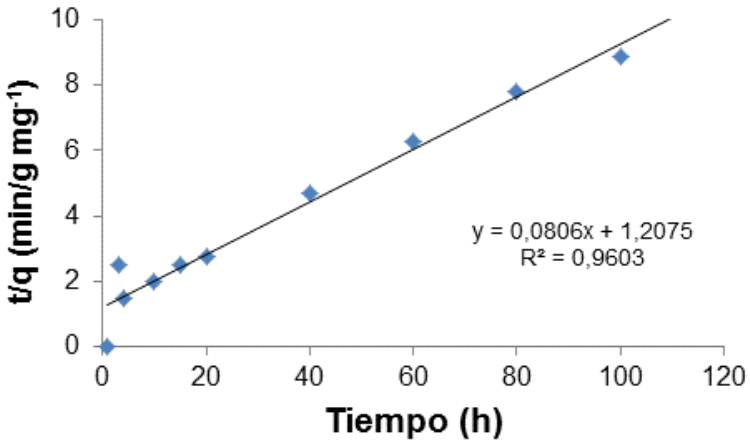
$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_e - q)^2 \tag{20}$$

Integrando la ecuación 21 con respecto a las condiciones límites q = 0 a t = 0 y q = qe a t = t, se obtiene:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \tag{21}$$

Donde k_2 es la constante de velocidad de seudo-segundo orden (g mg^{-1} min^{-1}); q_t y q_e son las cantidades de fenol adsorbido a un tiempo t y en el equilibrio respectivamente [40]. Al graficar la forma integrada de la ecuación, se obtiene una línea recta de la cual se puede obtener el valor de los parámetros; en la figura 3-20 se muestra la representación de dicha ecuación.

Figura 3-20: Modelo cinético de seudo segundo orden para la adsorción de fenol.



Los parámetros cinéticos del modelo de seudo segundo orden son: q_e=12,407 mg g^{-1}, k_2= 0,0054 y un R^2=0,9603. El valor de estos parámetros y del coeficiente de correlación R^2; permiten concluir que los datos de la cinética se ajusta al modelo de seudo segundo orden.

Donde el valor calculado de q_e, mediante la ecuación, es cercano al qe experimental que se encuentra en 11,24 mgg^{-1}, comparando los resultados obtenidos con los de la literatura, se puede explicar que la adsorción ocurre por quimisorción que involucra fuerzas de valencia a través del intercambio de electrones entre el adsorbente y el adsorbato [40].

3.5.2 Isotermas de fenol

Los carbones activados obtenidos a partir de llantas se consideran como potenciales adsorbentes en el tratamiento de aguas, con el propósito de remover contaminantes orgánicos tales como fenol y p-clorofenol [74]. En las figuras 3-21 a 3-23, se presentan las isotermas obtenidas para la adsorción de fenol en solución acuosa sobre algunos de los carbones activados obtenidos.

En la figura 3-21, se presenta la isoterma para la muestra activada con solución de ácido fosfórico, CALLP3, para la cual se observa una adsorción de 185 mg g^{-1} de fenol sobre el carbón activado, para la mayor concentración de equilibrio.

La figura 3-22 muestra las isotermas obtenidas para dos de los carbones activados tratados con hidróxido de potasio, CALLK3 y CALLK4, donde la adsorción para la mayor concentración de equilibrio se encuentra entre 162 y 201 mg g^{-1}, respectivamente.

Por último, en la figura 3-23, se encuentran las isotermas para dos muestras activadas térmicamente con dióxido de carbono CALLC2 y CALLC4, con una adsorción en la mayor concentración de equilibrio de 175 y 170 mg g^{-1}, respectivamente.

La muestra CALLK4 es la que presenta una mayor adsorción fenol, lo cual puede atribuirse a la mayor presencia de grupos oxigenados y al ser el más hidrófoba de las muestras estudiadas para la adsorción de fenol, dicha propiedad del carbón activado favorece la adsorción de fenol porque disminuye la competencia del fenol con el agua por los sitios de adsorción. La muestra activada con ácido fosfórico es la de menor área superficial y volumen de microporo, y a la vez es la muestra con mayor cantidad de grupos superficiales oxigenados básicos que permiten una mayor adsorción de compuestos aromáticos como el fenol.

La muestra que presenta mayor adsorción de fenol es la CALLK4, tratada con hidróxido de potasio que al ser comparada con otros trabajos con carbones activados a partir de llantas usadas en distintos tratamientos de preparación, como se observa en la tabla 3-7, evidenciando que hay una mayor adsorción en la muestra obtenida en este trabajo.

Tabla 3-7. Comparación de carbones activados a partir de llantas y sus capacidades de adsorción de fenol.

Autor	Área superficial BET (m^2 g^{-1})	Capacidad de adsorción de fenol (mg g^{-1})	Método de activación
Miguel, et al [74]	1070	106,00	Activación con vapor
Nakagawa [3]	770	100,00	Activación con vapor
Nurulhuda, et al [74]	273	156,25	Activación fisicoquímica (KOH/CO2)
Éste trabajo	86	201,00	Activación química con KOH

La adsorción de fenol en un carbón activado con baja área superficial se atribuye a varios factores, entre los cuales se encuentra la microporosidad del carbón, ya que la molécula de fenol tiene un tamaño de aproximadamente 6 Å según lo reportado por algunos autores a nivel experimental y por simulación y el tamaño de los microporos es menor a los 8 Å. Un mecanismo más probable para la adsorción de fenol, es la presencia de grupos oxigenados en la superficie, sin embargo, en literatura científica se reporta una disminución de esta capacidad de adsorción con la presencia de agua en la superficie, ya que ésta interactúa con estos grupos oxigenados, entrando en competencia con la molécula de fenol [75].

Caughlin y Ezra proponen que las moléculas de agua de la disolución se unen mediante enlaces de hidrogeno a los grupos superficiales de oxígeno. Estos autores adoptan la propuesta de Dubinin de que las moléculas actúan como centros de adsorción secundarios reteniendo otras moléculas de agua y formando enlaces sobre la superficie del carbón, y de ésta manera bloquean el acceso de las moléculas de fenol al interior de su estructura porosa. Otros autores proponen que las moléculas de fenol y agua entran en competencia con los grupos oxigenados, (como los grupos carboxilo) por los enlaces de hidrógeno en la superficie. En esta competencia, las moléculas de agua tienen preferencia por el fenol para unirse mediante enlaces de hidrógeno a la superficie del carbón. Sin embargo, cuando la adsorción de fenol sobre carbones activados se lleva a cabo en disolución ciclohexánica, se presenta una mayor adsorción en aquellos carbones con mayor acidez superficial [76].

Figura 3-21: Isoterma de adsorción de fenol de la muestra CALLP3.

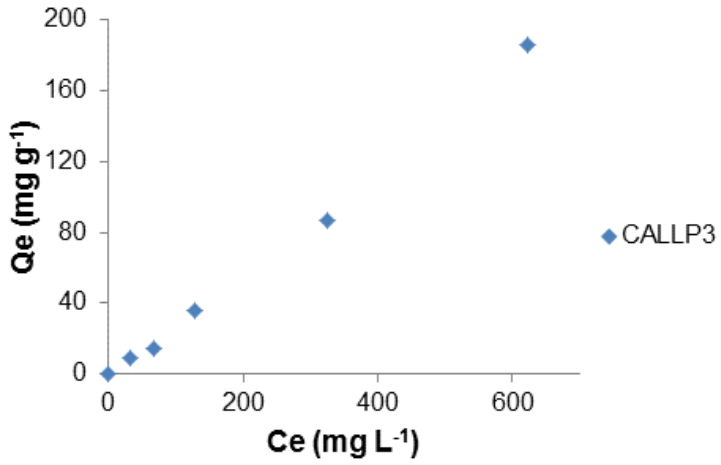


Figura 3-22: Isotermas de adsorción de fenol de las muestras CALLK3 y CALLK4.

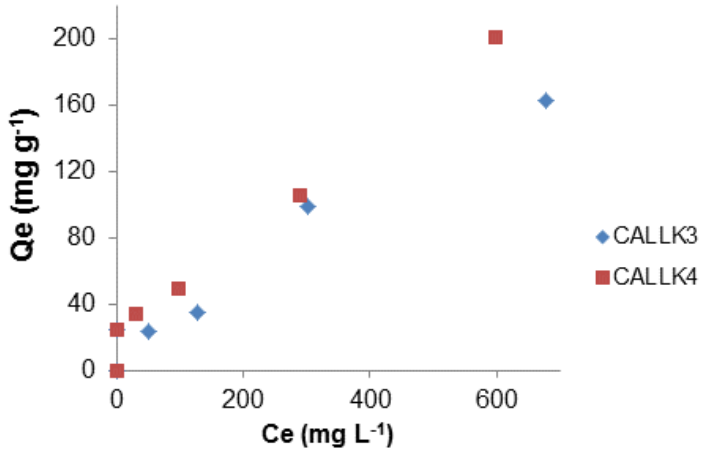
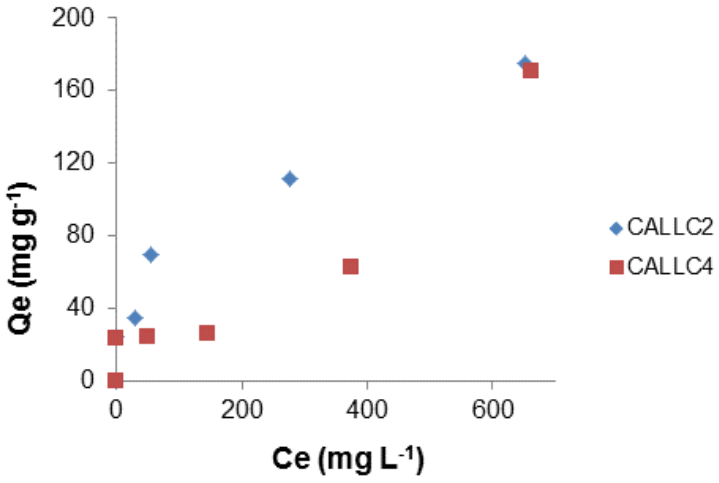
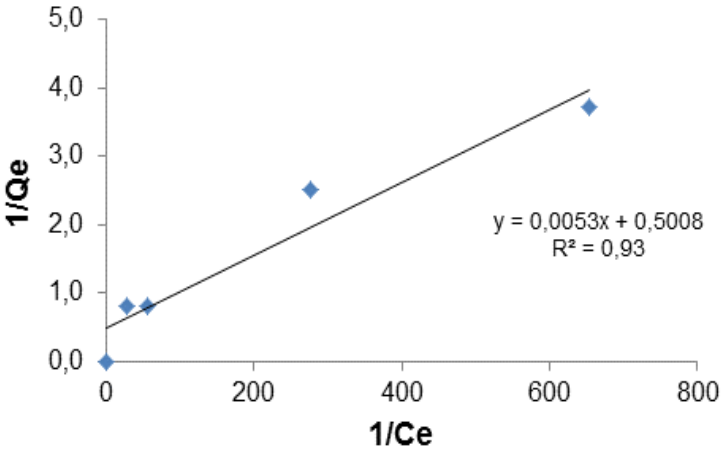


Figura 3-23: Isotermas de adsorción de fenol de las muestras CALLC2 y CALLC4.



Para conocer los parámetros de adsorción del fenol en los carbones activados, se ajustan los datos experimentales a los modelos de adsorción de Langmuir y Freundlich, como se presenta en la tabla 3-8. La mayoría de las muestras se ajustaron a modelo de Freundlich con R^2 entre 0,45 y 0,99. Sólo la muestra CALLC2 se ajustó a los parámetros de Langmuir como se presenta en la figura 3-24.

Figura 3-24: Ajuste al modelo de Langmuir para muestra CALLC2.



Obteniendo como parámentros para lagmuir de Qm= 199,68 mg g^{-1}, b =0,006975 L mg^{-1}, y un R^2 de 0,93.

Tabla 3-8: Parámetros de los modelos de Langmuir y Freundlich para la adsorción de fenol.

	Freundlich		
Muestra	K_f ($L^1/nmgl^{-1/ng-1}$)	n	R^2
CALLP3	0,536	1,843	0,99
CALLK3	4,758	18,57	0,59
CALLK4	0,277	0,799	0,74
CALLC2	0,492	1,659	0,89
CALLC4	7,365	31,29	0,45

La isoterma de Freundlich representa la fisisorción de fenol sobre el material adsorbente, asumiendo que la superficie de éste es energéticamente heterogénea y dispone de varios centros activos, en donde las moléculas adsorbidas no tienen interacciones laterales entre ellas [77].

3.5.3 Isotermas de cobre:

Se han realizado varios estudios de adsorción de metales en solución, para conocer el comportamiento de sólidos porosos obtenidos a partir de llantas con cada una de los siguientes cationes: cromo (VI) [4-5] y cadmio (II) [5, 78]. En este trabajo se realiza la adsorción de cobre desde solución acuosa sobre los carbones activados, donde se observa en la figura 3-25 la isoterma de cobre para la muestra CALLP3 con una adsorción para la máxima concentración de equilibrio de 78 mg g^{-1}.

Para los carbones activados CALLK3 y CALLK4 las isotermas obtenidas se presentan en la figura 3-26, con una adsorción para la máxima concentración de equilibrio de 77 y 49 mg g^{-1}, respectivamente.

En la figura 3-27, se muestran la isotermas de adsorción de Cu^{2+} para los carbones activados CALLC2 y CALLC4, dichas curvas presentan una adsorción para la máxima concentración de equilibrio de 106 y 91 mg g^{-1}, respectivamente.

Figura 3-25: Isoterma de cobre para la muestra CALLP3.

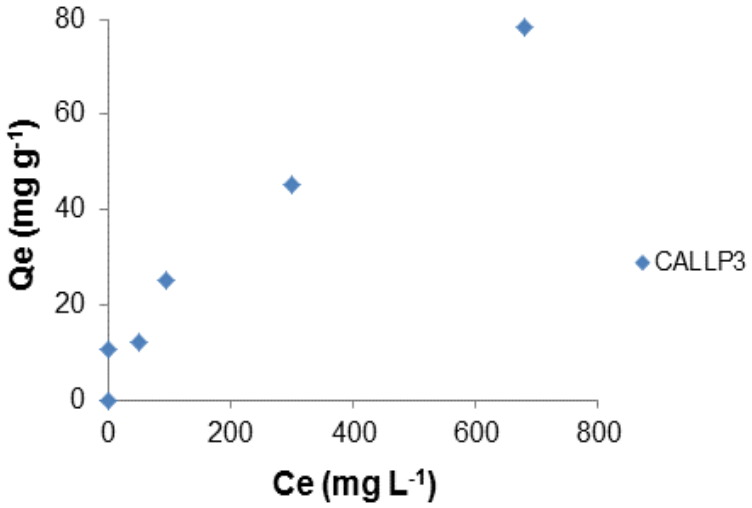


Figura 3-26: Isoterma de cobre para las muestras CALLK3 y CALLK4.

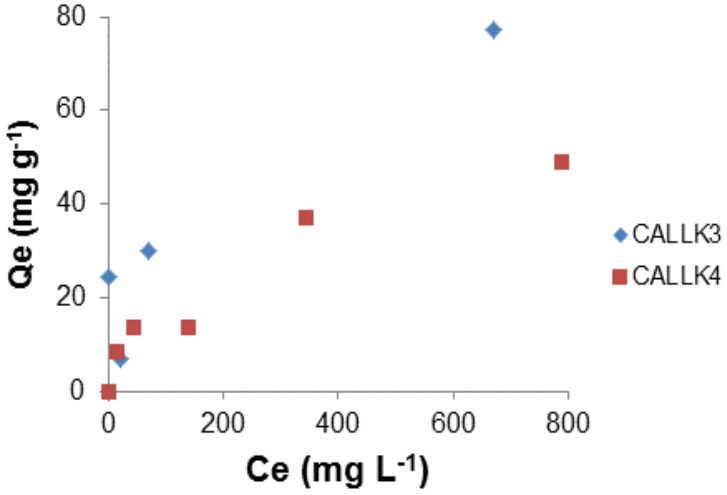


Figura 3-27: Isoterma de cobre para las muestras CALLC2 y CALLC4.

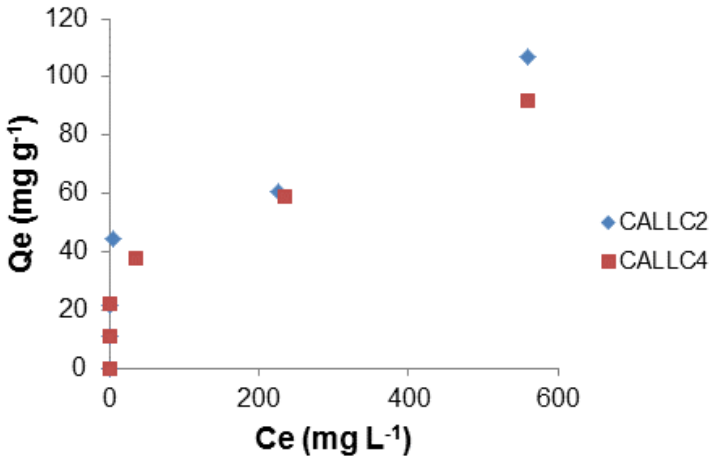


Tabla 3-9: Parámetros de los modelos de Langmuir y Freundlich para la adsorción del ion Cu^{2+} sobre los carbones activados.

	Langmuir			Freundlich		
Muestra	Q_m (mg g^{-1})	b (L mg^{-1})	R^2	K_f (L^1/nmg$l^{-1/ng-1}$)	n	R^2
CALLP3	139,18	0,0018	0,78	0,163	1,316	0,72
CALLK3	72,31	0,0027	0,82	0,116	1,639	0,9
CALLK4	85,27	0,205	0,92	0,156	0,772	0,82
CALLC2	92,59	0,0147	0,95	0,172	0,958	0,91
CALLC4	96,83	0,0059	0,92	0,101	0,851	0,28

Los modelos de Langmuir y Freundlich se aplicaron a los datos experimentales de adsorción del ion Cu^{2+} sobre las muestras de carbón activado escogidas y los resultados obtenidos para sus parámetros se presentan en la tabla 3-9. Se observa que los coeficientes de correlación para las muestras CALLP3, CALLK4, CALLC2, CALLC4, fueron menores para el modelo de Freundlich, con valores entre 0,28 y 0,91 y mayores para el modelo de Langmuir, con valores entre 0,78-0,95, con excepción de la muestra CALLK3, donde el modelo de Freundlich presenta un mejor ajuste, 0,9.

Los parámetros del modelo de Langmuir indican que la adsorción que ocurre entre el adsorbato y el adsorbente se presenta por quimisorción, supone que el potencial de

adsorción es constante en toda la superficie, también considera que la adsorción ocurre en sitios activos donde tiene la posibilidad de adsorber una sola molécula.

La adsorción de cobre puede explicarse por distintas interacciones entre el ion Cu2+ y la superficie del sólido; entre los cuales se puede mencionar la dependencia de los grupos funcionales como los grupos C-O, que juegan un papel importante en la adsorción de solutos iónicos en agua [79]; el otro tipo de interacción puede estar relacionada con el desplazamiento de un metal presente en el sólido por el ion metálico que se encuentra en solución, por lo tanto implica un mecanismo de intercambio de iones, cuyos reportes se encuentran en la literatura [80].

4. Conclusiones

Conclusiones

- Los carbones activados obtenidos a partir de condiciones moderadas de carbonización y activación, en tiempo de retención y temperatura, son buenos adsorbentes para la remoción de fenol y cobre.
- Los residuos de llantas de acuerdo a los resultados obtenidos, son buenos precursores para la obtención de carbones activados mesoporosos, con desarrollos de áreas superficiales moderadas y mayores volúmenes de mesoporo.
- Se obtuvieron carbones con áreas superficiales que se encuentran entre 25,44 y 648,29 m^2 g^{-1}, volúmenes de microporos de 0,009 a 0,213 cm^3 g^{-1} y volúmenes de mesoporo de 0,114 a 1,167 cm^3 g^{-1}.
- Las isotermas de alta presión de CO_2 y CH_4, presenta una adsorción más baja que aquella que presenta carbones comerciales, pero permite mostrar una posible aplicación de los carbones activados obtenidos a partir de llantas, para la separación de los gases estudiados.
- Mediante la técnica de DRX se calcularon algunos parámetros de cristalinidad de los carbones activados y como la formación de mesoporos, conduce a la destrucción de poros microporos y por consiguiente la disminución de la cristalinidad del carbón.
- La mayores áreas superficiales obtenidas fueron para las muestras de la serie tratada con hidróxido de potasio de mayor tamaño, 10 mm, y para la muestra que se trató con solución de ácido sulfúrico, que fueron carbones microporosos con isotermas de adsorción tipo II
- A través de las entalpías de inmersión de los carbones activados en benceno y hexano se logró también conocer las características texturales de las muestras de

carbón activado, siendo mayores los valores para las muestras con mayor área superficial y mayor volumen de microporos.

- Las entalpías de inmersión en agua y en benceno permitierón confirmar que la mayoría de los carbones activados presentan un carácter hidrofílico.
- Los carbones activados obtenidos a partir de los distintos tratamientos químicos muestran una buena capacidad de adsorción de fenol, siendo la muestra CALLK4 con mayor adsorción de fenol, con un valor de 201 mg g^{-1}, que es comparable con carbones activados obtenidos del mismo precursor, distintos tratamientos y mayores áreas superficiales.
- La adsorción de fenol está influenciada por la hidrofobicidad del carbón y la presencia de grupos oxigenados básicos.
- La adsorción de cobre fue favorable con una adsorción de 106 mg g^{-1} para la muestra CALLC2.

A. Anexo: Productos obtenidos

Publicaciones

Autores: M, Cantillo, J.C. Moreno y L. Giraldo.

Título: Preparación de carbones activados a partir de residuos de llantas. Activación física y Química.

Revista: Revista colombiana de Química. Fecha: 2011

Autores: M, Cantillo, J.C. Moreno y L. Giraldo.

Título: Mesoporous activated carbons obtained by chemical activation of waste tire.

Revista: International Review of Chemical Engineering. Fecha: 2012

Autores: M, Cantillo, J.C. Moreno y L. Giraldo.

Título: Carbones activados obtenidos a partir de residuos de llantas con diferente tamaño.

Revista: Afinidad. Revista de Química Teórica y Aplicada. Fecha: 2012

- Participación en eventos nacionales

IV Seminario interdisciplinaria, innovación de productos, materiales y automatización de proceso industriales.

Autores: M, Cantillo, J.C. Moreno y L. Giraldo.

Título: Preparación de los materiales porosos a partir de residuos de llantas por activación química y térmica. Fecha: 2011

- Capítulo en libro

Interaction Thermodynamics Between Gas-Solid and Solid-Liquid on Carbon Materials. Vanessa García-Cuello, Diana Vargas-Delgadillo, Yesid Murillo-Acevedo, Melina Yara-Castrillón, Paola Rodríguez-Estupiñán, Liliana Giraldo1 y Juan Carlos Moreno-Piraján. En Thermodynamics /Book 1.Editor Académico: Juan Carlos Moreno-Piraján. INTECH,

University Campus, Step Ri, Rijeka, Croatia. 2011. ISBN 978-953-307-563-1. En publicación.

- Pasantía.

Títulos: Medidas en alta presión para adsorción de CO2 y CH4 en carbones activados a partir de llantas.

Con la Dra. Diana Azevedo en los laboratórios del departamento Engenharia Química (PGEQ) da Universidade Federal do Ceará (UFC), Fortaleza, Ceará, Brasil.

Fecha: 31 Octubre al 16 de Diciembre del 2011.

Bibliografía

[1] Rodriguez Reinoso, F. El carbón activado como adsorbente universal. En: Sólidos porosos. Preparación, caracterización y aplicaciones. Ed. J.C. Moreno P. Bogotá. Ediciones Uniandes. 2007. pp. 1-42.

[2] Zabaniotou, A.; Madau, P.; Oudenne, P.D. Active carbon production from used tire in two-stage procedure: industrial pyrolysis and bench scale activation with H_2O–CO_2 mixture. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2004. **72**: 289–297.

[3] Nakagawaa, K.; Nambaa, A; Mukaia, S. R.; Tamon, H. Adsorption of phenol and reactive dye from aqueous solution on activated carbons derived from solid wastes. *Water Research.* 2004. **38**: 1791–1798.

[4] Nadhem, K. H.; Xiao, D. C.; Mohammed, M. F. Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solution by adsorbents derived from used tyres and sawdust. *Chemical Engineering Journal*. 2001. **84**: 95-105.

[5] Troca-Torrado, C.; Alexandre-Franco, M.; Fernández-González, C.; Alfaro-Domínguez, M.; Gómez-Serrano, M. Development of adsorbents from used tire rubber their use in the adsorption of organic and inorganic solutes in aqueous solution. *Fuel Processing Technology*. 2011. **92**: 206–212.

[6] Ko, D.C.K.; Mui, E.L.K.; Lau, K.S.T.; McKay, G. Production of activated carbons from waste tire – process design and economical analysis. *Waste Management*. 2004. **24**: 875-888.

[7] Knocke, W.; Hemphill, L.H. Mercury (II) adsorption by waste rubber. *Water Research*. 1981. **15** (2): 275-282.

[8] Mui, E.; Ko, D.; McKay, G. Production of active carbons from waste tyres–a review. *Carbón*. 2004. **42**: 2789-2805.

[9] Rodríguez Reinoso, F.; Molina Sabio, M. Textural and chemical characterization of microporous carbons. *Adv in Colloid and Interf Sci*. 1998.**76-77**: 271-294.

[10] Bansal R. C.; Goyal M. Activated carbon adsorption. Taylor & Francis Group. USA. 2005. pp. 487.

[11] Moreno, J.C.; Giraldo, L. Instrumentación calorimétrica aplicada a la determinación de entalpías de inmersión de sólidos porosos. En: Sólidos porosos. Preparación, caracterización y aplicaciones. Ed. J. C. Moreno P. Bogotá. Ediciones Uniandes. 2007. pp. 281-299.

[12] Giraldo, L.; Moreno, J.C. Immersion enthalpy and the constant of Langmuir model in the 3-chloro phenol adsorption on activated carbon. *J. Therm. Anal. Cal*. 2010. **100** (2): 695-700.

[13] Seidelt S.; Muller-Hagedorn M.; Bockhorn H. Description of tire pyrolysis by thermal degradation behaviour of main components. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2006. **75**: 11–18.

[14] Rice G.E; Miles N.J.; Atkin B.P. Generating products from tyre incineration residues. Proc. Waste 2000 – Waste Management at the Dawn of the Third Millennium. PhD thesis, University of Nottingham, 2001. pp. 9.

[15] Lehmann, C. Activated carbon adsorbents from waste tires for air quality applications. University of Illinois at Urbana-Champaign. PhD thesis. 1998. pp. 5.

[16] Mis-Fernandez, R. ; Azamar-Barrios, J.A. ; Rodriguez-Laviada, J.; Rios-Soberanis, C.R. Caracterización fisicoquímica de residuos obtenidos por métodos pirolíticos y choque térmico de neumáticos de desecho, XIX Congreso Nacional de Polímeros. Saltillo, Coahuila, México, S/N. 2006. Publicación en CD.

[17] Nune, M. R.; Perez, G. M; Loguercio L. F.; Alves, Eliete W. et. al. Active Carbon Preparation from Treads of Tire Waste for Dye Removal in Waste Water. *J. Braz. Chem. Soc.* 2011. **22** (11): 2027-2035.

[18] Tanthapanichakoon W.; Ariyadejwanich P.; Japthon P. Adsorption–desorption characteristics of phenol and reactive dyes from aqueous solution on mesoporous activated carbon prepared from waste tires. *Water Research*. 2005. **39**: 1347–1353.

[19] Morales A. M. Simulación molecular del equilibrio de adsorción mediante el método de Monte Carlo. Memoria Doctor en Tecnología Química y Ambiental. Grupo de Ingeniería Química y Ambiental. Departamento de Tecnología Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos. 2006. pp. 279.

[20] Bastidas M.; Buelvas L. M.; Márquez M. I.; Rodríguez K. Producción de Carbón Activado a partir de Precursores Carbonosos del Departamento del Cesar, Colombia. *Información Tecnológica*. 2010. **21** (3): 87-96.

[21] Marsh, H.; Rodriguez-Reinoso, F. Activated Carbon. Elsevier Science & Technology Books. Netherlands. 2006. pp. 554.

[22] Rodriguez-Reinoso F. Encyclopedia of Materials: Science and Technology. 2007. pp. 22-34.

[23] V. Torné F. Preparación, caracterización y aplicaciones de carbones activados preparados a partir de lignina Kraft. Ph. D. Thesis. Universitat Rovira I Virgili. Cataluña, España. 2006. pp. 47.

[24] Menéndez Díaz J.A. Residuos de biomasa para la producción de carbones activos y otros materiales de interés tecnológico. Ph. D. Thesis. Universidad de Oviedo. Oviedo, España. Facultad de Geología. 2008. pp.10.

[25] Labrada Vázquez B.; Sánchez del Campo A. Efecto de la lixiviación con soluciones acuosas de hidróxidos de sodio y potasio en la obtención de carbón activado por el método de activación con etapa de lixiviación. *Tecnología Química*, Universidad de Oriente. 2006. **26** (1):78-87.

[26] Rodríguez-Reinoso F. Production and applications of activated carbons. Eds. Schuth F.;Sing K.S.; Weitkamp J. Handbook of Porous Solids. Vol. 3, Weinheim Wiley VCH. 2002. pp. 1766-1770.

[27] Alcañiz-Monge J.; Illán-Gómez, M.J. Insight into hydroxides-activated coals: Chemical or physical activation?. *Journal of Colloid and Interface Science.* 2008. **318**: 35–41.

[28] Seong-Ho, Y.; Seongyop, L., Yan S.; Yasunori O.; Wenming, Q. KOH activation of carbon nanofibers. *Carbon.* 2004. **42**: 1723–1729.

[29] Yang, T.; Lua, A. C. Characteristics of Activated Carbons Prepared from Pistachio-Nut Shells by Physical Activation. *Journal Colloid Interface Sci*. 2003. **267**: 408-417.

[30] Donnet J. B.; Bansal R. C.; Wang M. J. Carbon black: science and technology. 2 edición. 1993. pp. 123.

[31] Khalili, N.; Campbell, M.; Sandi, G.; Golas, J. Production of micro- and mesoporous activated carbon from paper mill sludge I. Effect of zinc chloride activation. *Carbon*. 2000. **38**: 1905–1915

[32] Almazan M.C. Carbones activados a partir de residuos de politereftalato de etileno (PET). Ph. D. Thesis, Universidad de Granada, Facultad de ciencias, departamento de química inorgánica, Ciudad de Granada. 2006. pp. 32.

[33] Burg P.; Cagniant D. Characterization of Carbon Surface Chemistry En: Chemistry and Physiscs of carbon. New York: Taylor & Francis Group. 2008. pp 29-172.

[34] García Lovera R. Caracterización de la química superficial de adsorbentes. Ph. D. Thesis. Universidad de Concepción. Reunion del CYTED grupo VF, adsorbentes para la descontaminación ambiental. Nicaragua. 2005. pp. 50-54.

[35] Boehm, H. P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. 2001. *Carbon*. **40**: 145-149.

[36] Babic, B.M.; Milonjic, S.K.; Polivina, M.J.; Kaludierovic, B.V. Point of zero charge and intrinsic equilibrium constants of activated carbon cloth. *Carbon*. 1999. **37**: 477-481.

[37] Moreno, J.C.; Giraldo, L. Determination of the Immersion Enthalpy of activated carbon by Microcalorimetry of the Heat Conduction. *Instrum. Sci. Technol*. 2000. **2** (28): 171-178.

[38] Silvestre–Albero, J.; Gómez, C.; Sepúlveda-Escribano, A.; Rodríguez–Reinoso, F. Characterization of microporous solids by Inmersion calorimetry. *Colloids Surf. A.* 2001. **187**: 151-165.

[39] Angel Menéndez, J. On the use of Calorimetric Techniques for the Characterization of Carbons. *A Brief Review. Termochimica*. 1998. **312**: 79-86.

[40] Ioannou, Z.; Simitzis, J. Adsorption kinetics of phenol and 3-nitrophenol from aqueous solutions on conventional and novel carbons. *J. Hazard Mater*. 2009.**171** (1-3): 954-64.

[41] Giraldo, L.; García, V.; Moreno, J.C. Caracterización superficial en fase gas y líquida de carbones activados. *#27 Revista de Ingeniería*, Universidad de los andes. 2008. pp. 1-16.

[42] Yan-hua, X., Tsunenori, N.; Akira, O.; Adsorption and removal of arsenic(V) from drinking water by aluminum-loaded Shirasu-zeolite. *Journal of Hazardous Materials*. 2002. **B92***:*275–287.

[43] Rodríguez, G. Giraldo, L.; Moreno, J. C. Preparación y caracterización de telas de carbón activado. Influencia del material precursor de algodón. *Rev. Colomb Quím.*2007. **36** (1): 43-53.

[44] López, G.; Olazar, M.; Artetxe, M.; Amutio, M.; Elordi, G.; Bilbao, J. Steam activation of pyrolytic tyre char at different temperatures. J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2009. **85**: 539–54.

[45] Yoshizawa N, Maruyama K, Yamada Y, Zielinska-Blajet M. XRD evaluation of CO_2 activation process of coal- and coconut shell-based carbons. *Fuel*. 2000. **79** (12): 1461-1466.

[46] Giraldo, L.; Moreno, J.C.; Huertas, J.I. Heat Conduction Micro-Calorimeter with Metallic Reaction Cells. *Instrumentation Science & Technology*. 2002. **30** (2): 177-186

[47] Rodríguez, G.; Giraldo, L.; Moreno, J.C. Evaluación de la señal generada en un calorímetro de conducción de calor en la determinación de entalpías de inmersión para caracterización de sólidos porosos. *Afinidad. Revista de Química Teórica y Aplicada*. 2009. **66** (539): 1-9.

[48] Betancur, M.; Martínez, J. D.; Murillo, R. Production of activated carbon by waste tire thermochemical degradation with CO_2. *Journal of Hazardous Materials*. 2009. **168**: 882–887.

[49] Berenguer B., A. Oferta tecnológica: Reciclado de neumáticos por pirólisis y combustión. Grupo de investigación de residuos. SGITT-OTRI (Universidad de Alicante). 2012. pp. 1-8.

[50] Martin-Matinez, J.M. Adsorción física de gases y vapores por carbones. Universidad de Alicante. 1988. pp. 465.

[51] Mina, A.; Harris, A.T. Influence of carbon dioxide partial pressure and fluidization velocity on activated carbons prepared from scrap car tyre in a fluidized bed. *Chemical Engineering Science*. 2006. **61**: 8050- 8059.

[52] Mui, E. L.K.; Cheung, W.H.; Valix, M.; McKay, G. Mesoporous activated carbon from waste tyre rubber for dye removal from effluents. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2010. **130**: 287–294.

[53] Girgis, B. S. Abdel-Nasser, A. Hendawy, E. Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2002. **52**: 105–117.

[54] Songlin, Z.; Jianxiao, Y.; Junli, L. Effects of the heating history of impregnated lignocellulosic material on pore development during phosphoric acid activation. 2010. *Carbon.* **48**: 3293 –3311.

[55] Evans, M.J.B.; Halliop, E.; MacDonald, J.A.F. The production of chemically-activated carbon. *Carbon*. 1999. **37**: 269–274

[56] Cantillo C., M.; Giraldo, L; Moreno, J.C. Preparación de carbones activados a partir de residuos De llantas. Activación física y química. *Rev. Colomb. Quím.*, 2011, **40** (2): 269-282.

[57] García, A. A.; Moreno, J.C.; García, J. A. Giraldo, L. Evaluación del cálculo del volumen de microporos en el estudio de la adsorción de metano sobre carbones activados. *Rev. Colomb. Quím*. 2007. **36** (1):109-120.

[58] Comunicación personal. Cantillo, M. La estudiante de Maestría realizo pasantía de investigación con la Dra. Diana Azevedo. Medidas en alta presión para adsorción de CO_2 y CH_4 en carbones activados a partir de llantas. Del 31 de octubre al 16 de diciembre del 2011, en las instalaciones del Departamento Engenharia Química (PGEQ) da Universidade Federal do Ceará (UFC), Fortaleza, Ceará, Brasil.

[59] Bastos-neto,M.; Torres, E.; Azevedo, D.;Cavalcante, C. Jr. Methane Adsorption Storage Using Microporous Carbons Obtained from Coconut Shells. *Adsorption*. 2005.**11**: 911–915.

[60] Jingjie, L.;Yuefeng, L.; Chengfa J.; Wei C.; Wen J.; Heping, X. Experimental and Modeling Study of Methane Adsorption on Activated Carbon Derived from Anthracite. *J. Chem. Eng.* 2011. **56**: 4919–4926.

[61] Rahman, K. A.; Wai Soong, L.; Hideharu, Y.; Anutosh, C. Experimental Adsorption Isotherm of Methane onto Activated Carbon at Suband Supercritical Temperatures. *J. Chem. Eng.* 2010. **55**: 4961–4967.

[62] Bastos-Neto, M.; Canabrava, D.V.; Torres, A.E.B.; Rodriguez-Castellón, E.; Jiménez-López, A.; Azevedo, D.C.S.; Cavalcante, C.L. Jr. Effects of textural and surface characteristics of microporous activated carbons on the methane adsorption capacity at high pressures. *Applied Surface Science*. 2007. **253**: 5721–5725.

[63] Figueiredo, J.L.; Pereira, M.F.R.; Freitas, M.M.A.; Órfao, J.J.M. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon*. 1999. **37**: 1379–1389.

[64] Arcia R, L A.; Cantillo C, M. Y.; Vega C, L.; Montero M, L. A. Efecto de las condiciones de activación química sobre las características de los adsorbentes obtenidos a partir de llantas usadas. Universidad del Atlántico. Tesis de Pregrado, Ingeniería Química. 2009. pp 64.

[65] Chan, O.S.; Cheung, W.H.; McKay, G. Preparation and characterisation of demineralised tyre derived activated carbon. 2011. **49**: 4674 –4687.

[66] Chenhang, S.; John, C. B. A review of the different techniques for solid surface acid–base characterization. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2003. **105**: 151–175.

[67] Wenzhong, S.; Zhijie, L.; Yihong, L. Surface Chemical Functional Groups Modification of Porous Carbon. *Recent Patents on Chemical Engineering*. 2008. **1**: 27-40.

[68] Gupta, V.K.; Gupta, B.; Rastogic, A.; Agarwald, S.; Nayaka, A. A comparative investigation on adsorption performances of mesoporous activated carbon prepared from waste rubber tire and activated carbon for a hazardous azo dye—Acid Blue 113. *Journal of Hazardous Materials*. 2011. **186**: 891–901.

[69] Moreno, J.C.; Giraldo, L.; Garcia-cuello V, Sapag K, Zgrablich G. Calibration and test of a new Tian-Calvet Heat flow Microcalorimeter for Measurement of differential heats of adsorption. *Instrumentation Science & Technology.* 2008. **36** (5): 455-475.

[70] Juárez-Galán, J.M.; Silvestre-Albero, A.; Silvestre-Albero, J.; Rodríguez-Reinoso, F. Synthesis of activated carbon with highly developed ‘‘mesoporosity”. *Microporous and Mesoporous Materials.* 2009. **117**: 519–521.

[71] Temdraraa, L.; Khelifia, A.; Addouna, A.; Spahis, N. Study of the adsorption properties of lignocellulosic material activated chemically by gas adsorption and immersion calorimetry. *Desalination*. 2008. **223**: 274–282.

[72] Stoeckli, F., Centeno, T.A. On the characterization of microporous carbons by inmersion calorimetry alone. *Carbon*. 1997. **35** (8): 1097-1100.

[73] Rodríguez, G.; Giraldo, L.; Moreno, J.C. Entalpías de inmersión de telas de carbón activado como parámetro de caracterización fisicoquímica. *Rev. Colomb. Quím.* 2009. **38**: 435-445.

[73] Koganovskii, A.M.; Seidel, A.; Radeke, R.H. 1987. Effect of ionized surface functional groups of active carbons on the adsorption of indole, phenol and p-chloroaniline from diluted aqueous solutions. pp. 500– 504. Citado por: Dabrowski, A.; Podkoscielny, P.; Hubicki, Z.; Barczak, M. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon—a critical review. *Chemosphere*. 2005. **58**: 1049–1070.

[74] Amri, N.; Zakaria, R.; Abu, M. Z. Adsorption of Phenol Using Activated Carbon Adsorbent from Waste Tyres. *Pertanika Journal of Science & Technology.* 2009. **17** (2): 371-380.

[75] H. Polat, M. Molva, M. Polat. Capacity and mechanism of phenol adsorption on lignite. Int. J. Miner. 2006. *Process*. **79**: 264–273.

[76] Moreno-Castilla, C. López-Ramón, M.V. Adsorción de compuestos orgánicos disueltos en agua sobe carbones activados. En: Sólidos porosos. Preparación,

caracterización y aplicaciones. Ed. J. C. Moreno P. Bogotá. Ediciones Uniandes. 2007. pp. 213-241.

[77] Haghbeen, K.; Legge, R. L. Adsorption of phenolic compounds on some hybrid xerogels. *Chemical Engineering Journal*. 2009. **1** (150): 1-7.

[78] Mohammad H. E.; Narjes G.; Mahmood C. Ultrasound facilitates and improves removal of Cd (II) from aqueous solution by the discarded tire rubber. *Journal of Hazardous Materials.* 2006. **B131**: 84–89.

[79] Augustine, Q.; Rajashekhar, B. Removal of copper by oxygenated pyrolytic tire char: Kinetics and mechanistic insights. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2011. **356**: 203–210.

[80] Calisir, F.; Roman, F.R.; Alamo, L.; Perales, O.; Arocha, M.A.; Akman, S. Removal of Cu(II) from aqueous solutions by recycled tire rubber. *Desalination.* 2009. **249**: 515–518.