



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Esta tesis doctoral contiene un índice que enlaza a cada uno de los capítulos de la misma.

Existen asimismo botones de retorno al índice al principio y final de cada uno de los capítulos.

[Ir directamente al índice](#)

Para una correcta visualización del texto es necesaria la versión de [Adobe Acrobat Reader 7.0](#) o posteriores

Aquesta tesi doctoral conté un índex que enllaça a cadascun dels capítols. Existeixen així mateix botons de retorn a l'índex al principi i final de cadascun dels capítols .

[Anar directament a l'índex](#)

Per a una correcta visualització del text és necessària la versió d' [Adobe Acrobat Reader 7.0](#) o posteriors.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

UNIVERSIDAD DE ALICANTE
CEDIP - TERCER CICLO

Exhibición para hacer constar que la presente tesis doctoral es copia exacta del original depositado, a efectos de archivo y documentación, y que resultó deteriorado por la rieda ocurrida en el Campus de la Universidad de Alicante el día 30 de septiembre de 1997.

La tesis doctoral se registró el día 16 de mayo de 1989 con el nº de entrada 249

Obtuvo la calificación de APTO "CUM LAUDE" por unanimidad el día 9 de junio de 1989

En Alicante, a 24 de marzo de 2003

Fdo.: 
Antonio Ferrández Rodríguez
Secretario del CEDIP

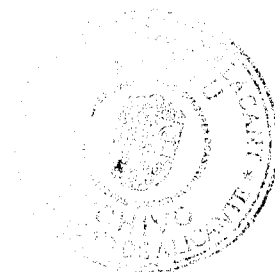


Universitat d'Alacant

Universidad de Alicante
Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química
División de Química Inorgánica

**ADSORCION DE MOLECULAS CON
DISTINTA POLARIDAD EN
CARBONES ACTIVOS.
EFECTO DE LA POROSIDAD Y
GRADO DE OXIDACION SUPERFICIAL**

Miguel Angel Muñecas Vidal



Tesis Doctoral

Alicante, 1989





Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

La Memoria

"ADSORCIÓN DE MOLECULAS CON DISTINTA POLARIDAD
EN CARBONES ACTIVOS.
EFECTO DE LA POROSIDAD Y GRADO DE OXIDACION SUPERFICIAL"

presentada para aspirar al título de Doctor en Ciencias por:

Miguel Angel Muñecas Vidal

se realizó bajo la dirección del Prof. Dr. D. Francisco Rodríguez Reinoso, Catedrático del Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química de la Universidad de Alicante, y del Prof. Dr. D. Miguel Molina Sabio, Profesor Titular en dicho departamento.

y fue defendida el día 9 de junio de 1989
en la Universidad de Alicante ante el siguiente tribunal:

PRESIDENTE: Dr. D. Cristóbal Valenzuela Calahorra. *Catedrático de Química Inorgánica de la Universidad de Extremadura.*

VOCALES: Dr. D. Juan Faus Payá. *Catedrático de Química Inorgánica de la Universidad de Valencia.*

Dr. D. Juan Rodríguez Jiménez. *Catedrático de Ingeniería Química de la Universidad de Málaga.*

Dr. D. Angel Linares Solano. *Catedrático de Química Inorgánica de la Universidad de Alicante.*

SECRETARIO: Dr. D. Juan Miguel Feliu Martínez. *Prof. Titular de Química Física de la Universidad de Alicante.*

obteniendo la calificación de

APTO CUM LAUDE



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

A mis padres

A mi hermana



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento a los Prof. Dr. D. Francisco Rodríguez Reinoso y Dr. D. Miguel Molina Sabio, por su acertada labor de dirección y su colaboración, gracias a los cuales ha podido ser realizada esta Tesis Doctoral.

Asimismo, doy las gracias a todos mis compañeros y amigos de la División de Química Inorgánica y, especialmente, a Ana, por su apoyo en todo momento y, a veces, también por su paciencia.

Deseo agradecer igualmente a Generalitat Valenciana, por la concesión de una Beca para la Realización de Proyectos de Investigación, sin la cual no hubiera sido posible la realización de esta Tesis.

Este trabajo se ha llevado a cabo con financiación de la C.A.I.C.Y.T. (proyectos números 996/84 y PB86-279).



RESUMEN DE LA MEMORIA

En la presente Memoria se evalúa la influencia de la porosidad y la naturaleza química de carbones activos en procesos de adsorción en fase gaseosa de moléculas con distinta polaridad (SO_2 , CH_3OH , H_2O) y en disolución acuosa (Fenol y Paranitrofenol).

Para ello se prepararon 4 carbones activos con diferente volumen y distribución de tamaño de microporos. Estos carbones se oxidaron con HNO_3 , H_2O_2 y aire, introduciendo así diferente cantidad y tipo de grupos superficiales sin modificar sustancialmente la porosidad del carbón original. El estudio de la naturaleza química superficial se realizó por dos técnicas complementarias: valoración ácido-base y desorción térmica programada, determinándose que el grado de oxidación alcanzado aumenta al hacerlo el volumen de microporos de menor tamaño del carbón, siendo el HNO_3 el oxidante que fija la mayor cantidad de grupos superficiales.

Sobre los carbones preparados se realizaron las isotermas de adsorción en fase gas de los adsorbtivos citados. Estas isotermas difieren fundamentalmente en el rango de bajas presiones relativas: la cantidad adsorbida disminuye con la polaridad del adsorbtivo y aumenta al oxidar el carbón, por efecto de una interacción adicional grupo superficial-adsorbtivo. Así, la adsorción de N_2 depende sólo de la porosidad del adsorbente, mientras que la adsorción de H_2O depende fundamentalmente de la cantidad de grupos superficiales. Los mecanismos de adsorción de SO_2 y CH_3OH son intermedios dependiendo, a bajas presiones relativas, tanto de la porosidad como del número



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

de grupos superficiales, mientras que a altas presiones relativas la porosidad del sólido gobierna el proceso de adsorción.

Para la adsorción de fenol y paranitrofenol a 298K en disolución acuosa se observa que cuando el carbón no está oxidado, toda la superficie del carbón es accesible a ambos solutos, excepto si hay efectos de tamiz molecular. En carbones oxidados, disminuye la capacidad adsorbente respecto de los no oxidados debido a que, en general, las moléculas de agua tienden a adsorberse de forma preferente sobre los grupos superficiales. El descenso observado es mayor para fenol que para paranitrofenol, atribuyéndose a que por la mayor densidad de carga negativa en el anillo bencénico del fenol, éste interaccionará en menor medida con el carbón.



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

LISTADO DE TABLAS

CAPITULO I

1.1. Grupos funcionales existentes en un carbón y productos a que dan lugar en su descomposición en atmósfera inerte..... 15

CAPITULO II

2.1. Condiciones de preparación de los carbones activos.... 28
 2.2. Condiciones del tratamiento con H₂..... 31
 2.3. Condiciones de los tratamientos oxidantes..... 31
 2.4. Condiciones del tratamiento térmico posterior a la oxidación..... 32
 2.5. Condiciones del Sistema de Análisis de CO y CO₂..... 43

CAPITULO III

3.1. Resultados de los procesos de preparación de carbones activos..... 47
 3.2. Resultados de los procesos de oxidación de los carbones activos..... 49
 3.3. Resultados del tratamiento térmico posterior a la oxidación..... 51
 3.4. Cantidades adsorbidas de N₂ a 77K a varias presiones relativas (referidas a la cantidad adsorbida a P/P₀=0.95) en carbones no oxidados..... 55
 3.5. Valores de V₀ (cm³/g) y D deducidos según el método D-R para la adsorción de N₂ a 77K y CO₂ a 273K. Carbones no oxidados..... 60
 3.6. Valores de n₀ (mmol/g) y D deducidos según el método D-R para la adsorción de N₂ a 77K y CO₂ a 273K para todos los carbones activos preparados..... 76
 3.7. Valores de V₀ (cm³/g) y S (m²/g) deducidos según el método D-R para la adsorción de N₂ a 77K y CO₂ a 273K para todos los carbones activos preparados..... 77
 3.8. pH en disolución acuosa de varios carbones de la serie M..... 85



3.9. Cantidad de grupos superficiales (meq/g) deducidos mediante neutralización selectiva para todos los carbones activos.....	87
3.10. Cantidad de Grupos superficiales (mmoles/g) que evolucionan como CO y como CO ₂ en DTP.....	107
3.11. Relación grupos CO/grupos CO ₂ (deducidos por DTP) para diversos carbones activos oxidados.....	110
3.12. Grupos superficiales deducidos por valoración con NaOH y por DTP para los carbones de la serie B.....	120
3.13. Grupos superficiales deducidos por valoración con NaOH y evolucionados como CO ₂ en los carbones de la serie MT.....	120
3.14. Pérdida de peso (%) experimental y calculada en base a DTP para los carbones preparados.....	122
3.15. Cantidades adsorbidas como líquido (cm ³ /g) de N ₂ a 77K y SO ₂ a 262K a P/P ₀ =0.95.....	134
3.16. Parámetros deducidos por aplicación del método BET a las isotermas de adsorción de N ₂ a 77K y SO ₂ a 273K sobre los carbones activos no oxidados.....	141
3.17. Datos de calor isostérico de SO ₂ para algunos carbones activos de las series M y R.....	145
3.18. Valores de C y E (kJ/mol) deducidos según BET para la adsorción de N ₂ a 77K y SO ₂ a 273K.....	146
3.19. Parámetros deducidos mediante aplicación del método D-R a las isotermas de adsorción de SO ₂ a 273K.....	152
3.20. Valores de presión relativa de cambio de pendiente de la representación D-R y cantidad adsorbida (mmol/g) a dicha presión en carbones de la serie M para la adsorción de SO ₂ a 262, 273 y 299K.....	162
3.21. Presión relativa a la que ocurre la transición entre las zonas II y III de la isoterma de adsorción de H ₂ O, cantidad adsorbida y área cubierta a dicha presión.....	172
3.22. Cantidades adsorbidas (cm ³ /g) a P/P ₀ =0.95 en las isotermas de adsorción de H ₂ O a 298K y N ₂ a 77K....	177
3.23. Parámetros deducidos por aplicación del método DS a las isotermas de adsorción de H ₂ O a 298K.....	181
3.24. Cantidades adsorbidas (cm ³ /g) a P/P ₀ =0.95 de N ₂ , SO ₂ , CH ₃ OH y H ₂ O para varios carbones activos	194
3.25. Parámetros deducidos por aplicación del método BET a las isotermas de adsorción de CH ₃ OH a 298K.....	196



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

3.26. Parámetros deducidos por aplicación del método D-R a las isothermas de adsorción de CH ₃ OH a 298K.....	200
3.27. Dependencia de la isoterma de adsorción de la polaridad del adsorativo.....	204
3.28. Parámetros deducidos por aplicación del método D-R a las isothermas de adsorción de fenol a 298K.....	224
3.29. Parámetros deducidos por aplicación del método D-R a las isothermas de adsorción de PNF a 298K.....	225



LISTADO DE FIGURAS

CAPITULO I

1.1. Tipos de Isotermas de Fisisorción.....	5
1.2. Posibles grupos funcionales existentes en carbón activo	13
1.3. Modelo Idealizado de lámina grafitica.....	16
1.4. Mecanismo de las reacciones de Sustitución Aromática Electrofilica.....	25

CAPITULO II

2.1. Generador de Vapor de Agua	29
2.2. Sistema gravimétrico de Adsorción.....	33
2.3. Espectros de Absorción de Fenol y Paranitrofenol en disolución acuosa.....	38
2.4. Esquema del Sistema de Desorción Térmica Programada....	42

CAPITULO III.

3.1. Isotermas de Adsorción de N ₂ a 77K. Carbones no oxidados.....	53
3.2. Isotermas de Adsorción de CO ₂ a 273K. Carbones no oxidados.....	56
3.3. Aplicación del Método D-R a las isotermas de adsorción de N ₂ a 77K de los carbones activos no oxidados.....	58
3.4. Aplicación del Método D-R a las isotermas de adsorción de CO ₂ a 273K de los carbones activos no oxidados.....	59
3.5. Isotermas de Adsorción de N ₂ a 77K. Series A y B.....	62
3.6. Isotermas de Adsorción de N ₂ a 77K. . a) Series MA y MP.....	63
b) Serie MN.....	64
3.7. Isotermas de Adsorción de N ₂ a 77K. Serie R.....	65
3.8. Isotermas de Adsorción de N ₂ a 77K. Serie MT.....	66
3.9. Isotermas de Adsorción de CO ₂ a 273K. Series A y B.....	67



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

3.10. Isotermas de Adsorción de CO ₂ a 273K.	
a) Series MA y MP.....	68
b) Serie MN.....	69
3.11. Isotermas de Adsorción de CO ₂ a 273K. Serie R.....	70
3.12. Aplicación del Método D-R a las isotermas de adsorción de N ₂ a 77K de varios carbones activos de las Series M y B.....	72
3.13. Aplicación del Método D-R a las isotermas de adsorción de N ₂ a 77K de varios carbones activos de las Series A y R.....	73
3.14. Aplicación del Método D-R a las isotermas de adsorción de CO ₂ a 273K a varios carbones activos de las Series M y B.....	74
3.15. Aplicación del Método D-R a las isotermas de adsorción de CO ₂ a 273K a varios carbones activos de las series A y R.....	75
3.16. Representación gráfica de V ₀ (cm ³ /g) deducido para N ₂ a 77K y CO ₂ a 273K para los carbones activos de la serie M.....	79
3.17. Valores de V ₀ (cm ³ /g) en función del porcentaje de peso perdido en el tratamiento térmico para los carbones de la serie MT.....	80
3.18. Representación gráfica de V ₀ (cm ³ /g) de N ₂ a 77K y CO ₂ a 273K para los carbones oxidados con Acido Nítrico de cada serie preparada.....	82
3.19. Influencia de la porosidad del carbón y la concentración de HNO ₃ en la cantidad de grupos superficiales introducidos.....	89
3.20. Relación entre el incremento de grupos ácidos (medidos con NaOH) y la disminución de grupos básicos (medidos con HCl) con respecto a MO y RO, en el proceso de oxidación.....	94
3.21. Relación entre las cantidades consumidas (meq/g) de NaHCO ₃ y NaOH para los carbones de las series A, M y R.....	96
3.22. Curvas de Desorción Térmica Programada. Serie B.....	99
3.23. Curvas de Desorción Térmica Programada.	
a) Serie MA	100
b) Serie MP	101
c) Serie MN	102
3.24. Curvas de Desorción Térmica Programada.	
a) Serie RA	103
b) Serie RN	104



3.25. Curvas de Desorción Térmica Programada. Serie A.....	105
3.26. Curvas de Desorción Térmica Programada. Serie MT.....	106
3.27. Relación entre la cantidad de grupos superficiales iniciales y las cantidades que se introducen en el proceso de oxidación con HNO ₃	113
3.28. Relación entre la cantidad de grupos superficiales que evolucionan como CO ₂ en DTP con la cantidad de NaOH consumido.....	117
3.29. Relación entre la cantidad de grupos superficiales que evolucionan como CO en DTP con la cantidad de NaOH consumida.....	118
3.30. Isotermas de Adsorción de SO ₂ a 273K. Carbones no oxidados.....	124
3.31. Isotermas de Adsorción de SO ₂ a 273K. Series A y B.....	125
3.32. Isotermas de Adsorción de SO ₂ a 273K. a) Serie MA.....	126
b) Serie MN.....	127
3.33. Isotermas de Adsorción de SO ₂ a 273K. Serie R.....	128
3.34. Isotermas de Adsorción de SO ₂ a 273K. Serie MT.....	129
3.35. Isotermas de Adsorción de SO ₂ a 299K. Carbones MO y RO.....	130
3.36. Isotermas de Adsorción de SO ₂ a 262K. Carbones MO y RO.....	131
3.37. Isotermas de Adsorción de SO ₂ a 273K a bajas presiones relativas. Carbones no oxidados.....	133
3.38. Isotermas de Adsorción de SO ₂ a 273K a bajas P/P ₀ para algunos carbones activos de las series M y R.....	136
3.39. Aplicación del método BET a las isotermas de adsorción de SO ₂ a 273K de los carbones activos no oxidados.....	138
3.40. Aplicación del método BET a las isotermas de adsorción de N ₂ a 77K de los carbones activos no oxidados.....	139
3.41. Isoterma de Adsorción de SO ₂ a 273K sobre un carbón no poroso (V3G).....	143
3.42. Aplicación del método D-R a las isotermas de adsorción de SO ₂ a 273K de algunos carbones de las series B y M.....	149

3.43. Aplicación del método D-R a las isothermas de adsorción de SO ₂ a 273K de algunos carbones de las series A y R.....	150
3.44. Relación entre los volúmenes de microporos de N ₂ a 77K y SO ₂ a 273K.....	136
3.45. Evolución de D* (SO ₂ a 273K) con el número de grupos CO.....	155
3.46. Evolución de D* (SO ₂ a 273K) con el número de grupos CO ₂	156
3.47. Estados termodinámicos teóricos de "líquido" y "gas comprimido".....	160
3.48. Relación entre la presión relativa de cambio de pendiente de la representación D-R (SO ₂ a 273K) con el porcentaje de quemado para los carbones no oxidados.	161
3.49. Isothermas de Adsorción de H ₂ O a 298K. a) Series MA y MP	166
b) Serie MN	167
3.50. Isothermas de Adsorción de H ₂ O a 298K. Serie R.....	168
3.51. Isothermas de Adsorción de H ₂ O a 298K para los carbones no oxidados.....	169
3.52. Relación entre P _{rt} (H ₂ O a 298K) y el número de grupos superficiales deducidos por DTP para los carbones activos estudiados.....	174
3.53. Isothermas de Adsorción de H ₂ O a 298K en coordenadas DS para algunos carbones de las series M y R.....	180
3.54. Relación entre las cantidades de grupos CO (mmol/g) y grupos CO ₂ (mmol/g) con a ₀ (mmol/g) para los carbones activos estudiados.....	182
3.55. Relación entre la cantidad de grupos CO ₂ de baja temperatura (<500°C) (mmol/g) y a ₀ (mmol/g).....	185
3.56. Relación entre la cantidad de grupos ácidos valorados con NaOH (meq/g) y a ₀ (mmol/g).....	185
3.57. Relación entre el valor de c deducido de la ecuación DS con el número de grupos CO (mmol/g)	187
3.58. Isothermas de Adsorción de CH ₃ OH a 298K para varios carbones activos.....	190
3.59. Ampliación de la zona de bajas presiones relativas de las isothermas de adsorción de CH ₃ OH a 298K.....	192
3.60. Aplicación del método BET a las isothermas de adsorción de CH ₃ OH a 298K obtenidas.....	196



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

3.61. Aplicación del método D-R a las isothermas de adsorción de CH ₃ OH a 298K obtenidas.....	198
3.62. Isothermas de Adsorción en coordenadas D-R para todos los adsorbtivos empleados y para los carbones MO y M15N.	206
3.63. Isothermas de Adsorción de Fenol a 298K en disolución acuosa. Series A y B.....	209
3.64. Isothermas de Adsorción de Fenol a 298K en disolución acuosa a 298K.	
a) Series MA y MP	210
b) Serie MN	211
c) Serie MT	212
3.65. Isothermas de Adsorción de Fenol a 298K en disolución acuosa. Serie R.....	213
3.66. Isothermas de Adsorción de Paranitrofenol a 298K en disolución acuosa. Series A y B.....	214
3.67. Isothermas de Adsorción de Paranitrofenol a 298K en disolución acuosa.	
a) Series MA y MP	215
b) Serie MN	216
c) Serie MT	217
3.68. Isothermas de Adsorción de Paranitrofenol a 298K en disolución acuosa a 298K. Serie R.....	218
3.69. Isothermas de Adsorción de a) Fenol y b) Paranitrofenol a 298K en disolución acuosa para los carbones no oxidados.....	220
3.70. Aplicación del método D-R a las isothermas de adsorción de a) Fenol y b) PNF a 298K en disolución acuosa para los carbones no oxidados	223
3.71. Relación entre las superficies de Fenol y PNF deducidas según el método D-R y la superficie de N ₂ para los carbones no oxidados.....	228
3.72. Comparación de las superficies aparentes (m ² /g) de N ₂ a 77K con las de F y PNF a 298K en disolución acuosa para diversos carbones de la serie M.....	231
3.73. Evolución de los factores S _{F/N₂} y S _{PNF/N₂} en función del número de grupos CO en carbones que no tienen grupos CO ₂ de baja temperatura (Series MA y MT).....	233
3.74. Evolución de los factores S _{F(c)/N₂} y S _{PNF(c)/N₂} en función del número de grupos CO en carbones que no tienen grupos CO ₂ de baja temperatura (Series MA y MT).....	234



- 3.75. Evolución del factor $S_{F(c)}/N_2$ en función del número de grupos CO_2 para los carbones activos estudiados..... 237
- 3.76. Evolución del factor S_{PNF}/N_2 en función del número de grupos CO_2 para los carbones activos estudiados..... 238

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

I N D I C E

RESUMEN DE LA MEMORIA	I
LISTADO DE TABLAS	III
LISTADO DE FIGURAS	VI
I.- INTRODUCCION	
1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y OBJETIVOS	1
1.2. ANTECEDENTES DEL PRESENTE TRABAJO	3
1.2.1. Textura porosa y Caracterización de Carbones Activos	3
1.2.2. Textura Química Superficial	12
1.2.3. Adsorción Física de gases en Carbones Activos	17
1.2.4. Adsorción de fenoles en disolución acuosa .	22
II.- MATERIALES Y METODOS	
2.1. PREPARACION DE LOS CARBONES ACTIVOS	27
2.2. ISOTERMAS DE ADSORCION	32
2.2.1. Adsorción de Gases	32
2.2.2. Parámetros Estructurales deducidos de la Adsorción de Gases	35
2.2.3. Adsorción de solutos en disolución acuosa .	37
2.3. MEDIDA DE LOS GRUPOS SUPERFICIALES DEL CARBON	39
2.3.1. Valoración Acido-Base	39
2.3.2. Desorción Térmica Programada	40
III.- RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION	
3.1. POROSIDAD Y TEXTURA QUIMICA DE LOS CARBONES ACTIVOS PREPARADOS	45
3.1.1. Proceso de preparación y oxidación de los carbones	45



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

3.1.2. Porosidad de los carbones activos	52
a) Porosidad de los carbones no oxidados ..	52
b) Efecto de la oxidación en la porosidad .	61
3.1.3. Evaluación de la textura química superficial.....	84
a) Modificación de la naturaleza química de los carbones en el proceso de oxidación....	84
b) Diferenciación de los grupos superficiales según su acidez.....	92
c) Diferenciación de los grupos superficiales según su estabilidad térmica.....	98
3.2. ADSORCION DE MOLECULAS POLARES EN FASE GAS	
3.2.1. Adsorción de SO ₂	123
a) Características generales.....	123
b) Calores de Adsorción.....	137
c) Representación D-R.....	148
d) Discusión del mecanismo de adsorción....	158
3.2.2. Adsorción de Vapor de Agua	
a) Características generales.....	165
b) Aplicación de la ecuación de Dubinin-Serpinski (DS).....	178
3.2.3. Influencia del grado de polaridad en el mecanismo de adsorción.....	188
a) Adsorción de metanol sobre algunos carbones activos.....	189
b) Influencia de los grupos superficiales en la adsorción de Metanol.....	195
c) Discusión comparada de todos los adsor-tivos.....	201
3.3. ADSORCION DE FENOLES EN CARBON ACTIVO.....	208
3.3.1. Isotermas de adsorción de fenol y para-nitrofenol a 298K.....	208



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

3.3.2. Superficies aparentes de fenol y para-nitrofenol.....	221
3.3.3. Influencia de los grupos superficiales en la adsorción de fenoles.....	230
IV. CONCLUSIONES.....	245
V. BIBLIOGRAFIA.....	249
VI. APENDICE	259



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

I.

Introducción



I. INTRODUCCION

1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y OBJETIVOS.

Existe en la actualidad un creciente interés hacia la mejora de calidad de vida y el control de las emisiones al medio natural de productos contaminantes. A la atmósfera se vierten anualmente importantes cantidades de SO_2 y NO_x , producidos fundamentalmente por el uso de combustibles fósiles con alto contenido en azufre y por la utilización de motores de explosión en automóviles, respectivamente [1,2]. En el medio acuoso, la presencia, entre otros, de contaminantes de tipo fenólico originados básicamente por oxidación de hidrocarburos vertidos de forma incontrolada al agua [2], causa un efecto muy perjudicial en la calidad de la misma [3,4].

En estos campos, por su enorme potencialidad, el uso de carbones activos en procesos de descontaminación ha adquirido en los últimos años un enorme auge [5]. Junto a sus aplicaciones clásicas como decolorante o adsorbente general de gases [6,7], en la actualidad está empezando a utilizarse en procesos de alto interés tecnológico, como, por ejemplo, en la eliminación simultánea de SO_2 y NO_x mediante catalizadores soportados en carbón activo [8-10], así como para eliminación de compuestos orgánicos a bajas concentraciones relativas en aguas potables [5,11,12].

Este amplio uso del carbón activo se debe a que posee una serie de características únicas: Alta superficie adsorbente [13-



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

[5] de fácil acceso a un número considerable de moléculas, y una naturaleza química fundamentalmente apolar, pero fácilmente modificable mediante introducción de grupos superficiales [16,17]. Por ello, la investigación de las propiedades adsorbentes de un determinado carbón hacia una determinada molécula, debe basarse en un estudio tanto de su naturaleza porosa como en su naturaleza química superficial.

En la presente Memoria se pretende estudiar la capacidad de retención por carbón activo de moléculas consideradas como contaminantes (SO_2 , fenoles) en el marco teórico más general de las características del proceso de adsorción de moléculas con diferente grado de polaridad. Se pondrá especial énfasis en la incidencia de la naturaleza química del carbón activo en su capacidad de retención de una determinada molécula.

De forma desglosada, los objetivos puntuales que se van a seguir son:

1. Obtener series de carbones activos, de forma que en cada una se mantenga una misma porosidad pero diferente grado de oxidación superficial. En esta etapa se relacionará la cantidad y naturaleza de los grupos superficiales introducidos con el tipo de agente oxidante y la porosidad del carbón.

2. Contrastar los resultados obtenidos al aplicar las técnicas de determinación e identificación de grupos superficiales de oxígeno a los distintos carbones oxidados.

3. Establecer la importancia de la porosidad y cantidad de grupos superficiales del carbón activo en la capacidad adsorbente y forma de las isotermas de adsorción de compuestos con distinta



polaridad (N_2 , CO_2 , SO_2 , CH_3OH y H_2O) en fase gaseosa.

4. Determinar la influencia de los grupos superficiales del carbón y de los sustituyentes en el anillo aromático del benceno en la cantidad adsorbida de fenol y paranitrofenol en disolución acuosa.

1.2. ANTECEDENTES DEL PRESENTE TRABAJO.

1.2.1. TEXTURA POROSA Y CARACTERIZACION DE CARBONES ACTIVOS.

Una forma habitual de preparación de carbones activos es mediante "activación física" de carbonizados procedentes de materiales lignocelulósicos tales como madera y cáscara de coco [7] y una amplia variedad de subproductos agrícolas [18-21], todos ellos ricos en el elemento carbono.

Dicha preparación tiene, por lo común, dos etapas: carbonización en atmósfera inerte y activación con un gas activante a alta temperatura [7].

El proceso de carbonización es complejo [22,23], produciéndose una degradación térmica para formar productos que sufren reacciones de condensación o volatilización. La competencia entre estos dos procesos determina el rendimiento del proceso. El mecanismo propuesto para materiales lignocelulósicos es el siguiente [22,23]:



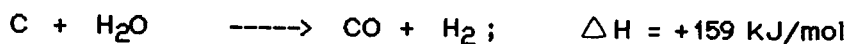
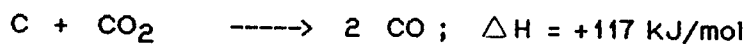
Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

1. Deshidratación de las unidades de celulosa entre los 150 y los 240°C.
2. Ruptura térmica de uniones glicosídicas y escisión de otros enlaces C-O y C-C entre 240 y 400°C.
3. Progresiva aromatización a partir de 400°C.

La estructura que presenta el carbonizado [7,24-26] no está ordenada tridimensionalmente, sino que está constituido por capas gráficas microcristalinas con un tamaño muy inferior a las del grafito y orientadas al azar, las cuales dejan entre sí una serie de huecos de pequeño tamaño que constituyen la porosidad del material [25]. Esta porosidad es de pequeño tamaño y de difícil acceso, ya que habitualmente se encuentra bloqueada por la presencia de residuos alquitranosos producidos en el proceso de carbonización [27,28].

En las primeras fases de la activación, este material más desorganizado se elimina [29] y posteriormente, la activación transcurre por ataque del gas oxidante sobre las zonas más reactivas de la estructura: vértices y lugares con valencias no saturadas, a partir de los cuales la porosidad se va desarrollando [17,29].

Entre los agentes activantes [7,17], los más habitualmente utilizados son el CO₂ y el H₂O, a temperaturas del orden de los 800-900°C, según la reacción neta [23,25]:



Los mecanismos de reacción de CO₂ [29-31] y de H₂O [32,33], aunque todavía no bien conocidos, son muy distintos



entre sí, de modo que dependiendo de cual se utilice, la porosidad del carbón activo resultante variará de forma considerable [34].

La porosidad de un carbón activo comprende un variado rango de tamaños de poro [13-15]. Estos, de acuerdo a la clasificación admitida por la IUPAC [35] se dividen en:

Macroporos: Diámetro mayor de 50 nm.

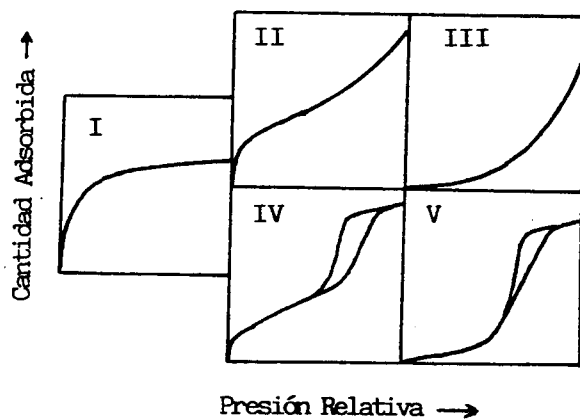
Mesoporos: Diámetro entre 2 y 50 nm.

Microporos: Diámetro menor de 2 nm.

La presencia de cada uno de estos tipos de poros, da lugar a diferentes tipos de isothermas de adsorción de gases, tales como los mostrados en la Figura 1.1 [35].

FIGURA 1.1

Tipos de Isothermas de Fisisorción [35]





Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Las propiedades adsorbentes de un carbón activo vienen determinadas fundamentalmente por la adsorción en microporos, obteniéndose isothermas de adsorción de N_2 a 77K del tipo I [13,35], en las que la adsorción principal ocurre a presiones relativas extremadamente bajas (menores de 0.01) [13-15]. La presencia de meso y macroporos modifica ligeramente la forma de la isoterma de adsorción a presiones relativas superiores a 0.2-0.3, siendo su papel fundamental el facilitar la difusión de las moléculas del adsorbido hacia la microporosidad [13,14,15].

La adsorción exaltada en microporos a bajas presiones relativas se debe al solapamiento de los campos de fuerza de las paredes opuestas de cada microporo [25,36]; ello conduce a que el potencial de adsorción en microporos sea muy superior al de una superficie libre [13]. Este incremento es máximo para diámetros de poro del orden del tamaño molecular, y disminuye continuamente al aumentar la relación tamaño de poro/tamaño de adsorbido [36].

Para diámetros de poro algo superiores al tamaño molecular y hasta 2 nm., sigue produciéndose una exaltación del potencial de adsorción, pero es debida a fenómenos cooperativos [13,25], según los cuales una molécula adsorbida favorece la adsorción de nuevas moléculas.

De acuerdo con este modelo, diversos autores [37-39] han encontrado evidencia de dos mecanismos distintos de adsorción de N_2 a 77K sobre carbones activos:

- Primario: que ocurre a presiones relativas inferiores a 0.01, debido a una interacción exaltada adsorbente-adsorbato.
- Secundario: a presiones relativas algo superiores a la anterior y hasta alrededor de 0.2, debido a interacción cooperativa adsorbato-adsorbato.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

A presiones relativas superiores a 0.2-0.3 se inicia el llenado de los mesoporos, por un mecanismo de condensación capilar [13].

A partir de la isoterma experimental de adsorción se han elaborado teorías que permiten deducir los parámetros estructurales del adsorbente. Caben destacar fundamentalmente dos: la Teoría del Volumen de Llenado de los microporos, desarrollada por Dubinin y col. [40] y la de Brunauer, Emmett y Teller o teoría BET [41].

Dubinin, considera que existe alrededor de cada microporo un "espacio de adsorción", caracterizado por una serie de superficies equipotenciales, cuyo volumen es llenado por el adsorbato en estado líquido. Asimismo, considera que la cantidad adsorbida para un determinado adsorbivo (utilizaba el benceno como referencia), es función exclusiva del potencial de adsorción, definido como $A = RT \ln (P_0/P)$, donde R es la constante de los gases, T es la temperatura, y P/P_0 es la presión relativa.

En un sólido exclusivamente microporoso, cuando $A=0$ (es decir, a la presión de saturación), el adsorbato llenará todo el espacio de adsorción, determinándose así el volumen de microporos del carbón. La relación volumen adsorbido-potencial de adsorción es conocida como curva característica, la cual es independiente de la temperatura. De acuerdo con Dubinin [40], en carbones microporosos dicha curva es característica del adsorbente y común para todos los adsorbivos si se introduce un coeficiente de similitud para cada adsorbivo -un factor de escala- determinable por comparación de la isoterma de adsorción para un adsorbivo



dado con la de un adsorbtivo de referencia (benceno).

Si el espacio de adsorción está confinado a los microporos, se obtiene la denominada ecuación de Dubinin-Raduskevich o ecuación D-R:

$$\log V = \log V_0 - D \log^2 (P_0/P)$$

donde V = Volumen Adsorbido a P/P_0 .

V_0 = Volumen de microporos.

D = parámetro dependiente de la distribución de tamaños de microporos del carbón.

La representación de $\log V$ frente a $\log^2 (P_0/P)$ conduce a una línea recta, obteniéndose V_0 y D de la ordenada en el origen y la pendiente de la representación respectivamente.

La aplicabilidad de la ecuación D-R no es, sin embargo, general a todo tipo de carbones y, en particular, existen desviaciones cuando la microporosidad es, o bien muy estrecha o bien muy amplia [42]. Los sucesivos refinamientos y generalizaciones de la ecuación D-R propuestos para solventar estos inconvenientes [40,43-45] han tenido, sin embargo, un uso muy limitado por su gran complejidad de cálculo en comparación con la ecuación D-R.

La ecuación D-R presenta, asimismo, desviaciones si el adsorbato posee un marcado carácter polar, como puede ser el caso de la adsorción de alcoholes [46], amoníaco [47] o dióxido de azufre [13].

La teoría propuesta por Brunauer, Emmett y Teller (Teoría BET) [41], y recopilada en diversos textos sobre adsorción [13,48], parte de suposiciones distintas a las de Dubinin y col. Inicialmente fue propuesta para adsorción en sólidos no porosos,



basándose en los siguientes postulados:

- a) La superficie es uniforme
- b) Las moléculas se adsorben sobre la superficie en capas sucesivas, completas o no, en equilibrio dinámico entre sí y con las moléculas del gas.
- c) El calor de adsorción en la primera capa es diferente al de las demás, en que es igual al calor de condensación.

De acuerdo con esta teoría, la isoterma de adsorción podría expresarse mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{P/P_0}{n (1-P/P_0)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{(C-1)}{n_m C} P/P_0$$

donde n y n_m son la cantidad adsorbida a una determinada P/P_0 y en la monocapa superficial respectivamente.

El parámetro C es función del calor de adsorción según:

$$C = \exp [(E - E_L) / RT]$$

donde E es el calor de adsorción en la primera capa de adsorbato, E_L es el calor de condensación del líquido

Por tanto, la representación gráfica del cociente $(P/P_0)/n (1-P/P_0)$ frente a la presión relativa, debe conducir a una línea recta de cuya pendiente pueden deducirse los valores n_m y C ; a partir de C , el valor de E .

La ecuación BET presenta ciertos inconvenientes si se aplica de forma estricta a sólidos microporosos debido a que las hipótesis utilizadas no son las más adecuadas; en particular, no considera la exaltación del potencial de adsorción en microporos



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

[25,49]. No obstante, la teoría ha sido aplicada a sólidos microporosos [25], e incluso se han desarrollado métodos de distribución de volúmenes y superficies de microporos [50,51], ajustándose el modelo matemático a la forma de la isoterma de adsorción del tipo I. En este caso, el valor de n_m representaría el volumen de microporos.

La problemática tanto de la preparación como de la caracterización de la textura porosa de carbones procedentes de materiales lignocelulósicos (huesos de melocotón y ciruela [20], aceituna [52,53], albaricoque y cereza [54], así como de cáscara de almendra [19,55-57]), ha sido ampliamente analizada por el equipo de investigación de Química Inorgánica de la Universidad de Alicante. Puesto que los resultados y conclusiones que se han obtenido han sido muy numerosas y variadas, tan sólo se van a destacar algunas conclusiones que pueden considerarse como antecedentes del presente trabajo:

1. Los carbones activados con CO_2 y vapor de agua a temperaturas del orden de 800-900°C presentan una pureza notable; especialmente la proporción de cenizas es muy baja, menor del 0.3%, el contenido en oxígeno no es, en ningún caso, superior al 5%, y el contenido en azufre prácticamente nulo [18,58].

2. El material lignocelulósico carbonizado presenta una microporosidad de tamaño próximo al de moléculas como N_2 [18,53]. Por tanto, dicha microporosidad es difícilmente accesible al gas, a la temperatura normal de medida, 77K, favoreciéndose el proceso de adsorción de N_2 al aumentar la temperatura [18,57], fenómeno conocido como difusión activada [13].



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

3. La pérdida de peso debida a la activación es determinante de la microporosidad del material. Al ir aumentando el quemado, la microporosidad del carbón activo varía desde muy estrecha y homogénea, hasta muy amplia y heterogénea [52-58].

4. Los carbones activos obtenidos son microporosos (isotermas de adsorción de N_2 del tipo I), si bien existen diferencias considerables en la porosidad de carbones activados con CO_2 y H_2O [34] cuando el grado de activación es elevado (mayor del 40%). Los activados con vapor de agua presentan una distribución de tamaños de microporos más heterogénea y una mayor mesoporosidad que los activados con CO_2 .

En definitiva, estos trabajos realizados anteriormente sobre preparación de carbones activos a partir de materiales lignocelulósicos permiten seleccionar unas condiciones de preparación al objeto de obtener carbones con porosidades prefijadas. Ello constituirá el punto de partida del estudio que se pretende realizar en esta Memoria.

Además de la porosidad, hay otros factores que determinan la capacidad adsorbente de un carbón activo, tales como la materia inorgánica y el contenido en oxígeno [5,16,30]. Este último tendrá especial relevancia en el presente trabajo, puesto que los carbones activos preparados se oxidan en condiciones adecuadas para que se modifique la naturaleza química superficial sin variar sensiblemente la porosidad original.



1.2.2. TEXTURA QUÍMICA SUPERFICIAL

Los heteroátomos más comunes en un carbón (O, N, S y H), están presentes en mayor o menor grado, en forma de grupos superficiales sobre la estructura grafítica del carbón [16].

En general, los más importantes y mejor conocidos son los grupos de oxígeno superficiales, que han sido estudiados por varios autores utilizando diversas técnicas: valoración ácido-base [16,30,59-63], reactividad química [64], IR [30,59,65,66] y desorción térmica programada [59,63,67,68], técnicas que han permitido abordar el estudio de la estructura de los grupos superficiales existentes.

Dichos estudios concluyen que existen diversos grupos funcionales sobre la superficie de un carbón, tales como los mostrados en la Figura 1.2 [30]. La presencia de estos grupos condiciona, entre otras, las propiedades ácido-base y el comportamiento térmico de un carbón.

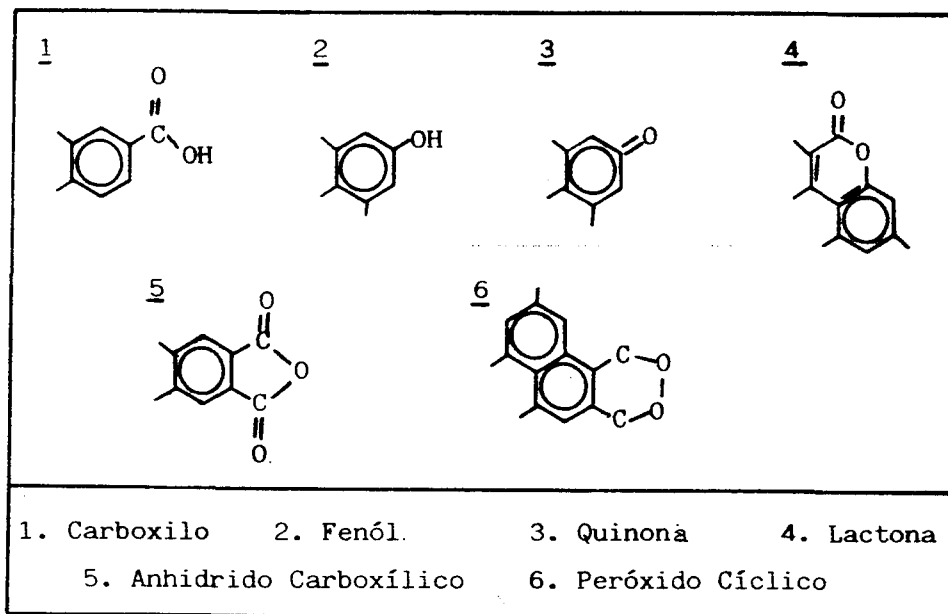
Es conocido que un carbón adquiere propiedades ácidas o básicas dependiendo de la historia de su formación [30]; en general, se observa que los carbones activados con CO₂ o H₂O a alta temperatura (>700°C) son de carácter básico, mientras que los preparados a baja temperatura (<400°C) son de carácter ácido.

Para explicar estas circunstancias, se ha admitido que sobre el carbón existirán estructuras que sufren en medio acuoso una hidrólisis [30,61], caracterizada por un valor de pK_a o de pK_b. Una simple valoración ácido-base dará la cantidad de grupos superficiales existentes.



FIGURA 1.2

Posibles grupos funcionales existentes en carbón activo.



En el método de Boehm [69] de valoración selectiva, cuatro bases de diferente fortaleza son utilizadas para valorar los grupos ácidos del carbón:



donde pK_a es el correspondiente al ácido conjugado [30]. De esta manera, los grupos más ácidos (carboxilos), sólo los valora el NaHCO_3 . Los grupos no valorables con NaHCO_3 y sí con Na_2CO_3 , se consideran lactonas. La diferencia entre NaOH



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

y Na_2CO_3 daría la cantidad de fenoles, y la diferencia entre etóxido sódico y NaOH daría el número de grupos carbonílicos.

Este método tiene el inconveniente de que asigna valores arbitrarios de acidez a los grupos superficiales, sin tener en cuenta que la posición en la red gráfica y la presencia de grupos funcionales vecinos [30,59,70] modifican el valor de pK original. No obstante, su carácter intuitivo y su facilidad de aplicación justifican el extenso uso que se ha hecho de este método para determinar el número de grupos superficiales de un carbón [16,59,60,71,72].

La naturaleza de los grupos superficiales básicos es notablemente menos conocida y, si bien se han propuesto estructuras de tipo cromeno (pireno) [73,74] que se neutralizarían con HCl en medio acuoso, la propia existencia de grupos básicos es actualmente cuestionada [30,75].

El método de desorción térmica programada se basa en que al tratar térmicamente un carbón oxidado, los grupos superficiales de oxígeno se descomponen a una determinada temperatura, liberándose CO y CO_2 [59,67], por lo que se les denomina grupos CO y grupos CO_2 . En la Tabla 1.1 se muestran los productos de desorción a que dan origen diversos grupos funcionales [67].

La desorción de CO y CO_2 ocurre a diferentes temperaturas en materiales carbonosos pudiéndose dar como norma general [16,30,59,63,68,76] que tanto los grupos CO como los grupos CO_2 presentan dos máximos situados en torno a los 700-800°C y los 800-900°C para CO , y hacia los 300-400°C y los 600-



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

TABLA 1.1

Grupos funcionales existentes en un carbón y productos a que dan lugar en su descomposición en atmósfera inerte.

Carbonilo	CO
Quinona	CO
Eter	CO
Anhidrido Carboxílico	CO, CO ₂
Lactona	CO ₂
Acido Carboxílico	CO ₂ , H ₂ O
Fenol	CO, H ₂ O

800°C los grupos CO₂; siendo la desorción de CO superior generalmente a la de CO₂.

Los factores que van a condicionar la estabilidad térmica de una especie quimisorbida, además de su estructura, son la posición en que se sitúe dentro de la estructura microcristalina y la interacción con grupos superficiales vecinos [67,68] (modificación del nivel electrónico de Fermi) [77].

En una estructura gráfica, existirían dos tipos de superficie reactiva [67,68], conocidos como caras en configuración "zig-zag" y caras en configuración de "bote" sobre los que una especie podría quimisorberse. La eliminación de determinados átomos de algunas de estas caras en un proceso de gasificación u oxidación daría lugar a la existencia transitoria

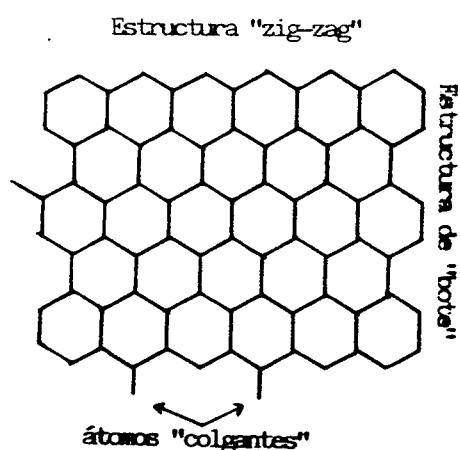


de "átomos colgantes" . En estas estructuras, mostradas en la Figura 1.3, los grupos superficiales quimisorbidos serían de acuerdo a Otake [68], de los siguientes tipos:

- Grupos CO (Alta temperatura): Carbonilos situados sobre bordes con estructura de "bote".
- Grupos CO (Baja temperatura): Carbonilos situados sobre bordes con estructura "zig-zag".
- Grupos CO₂ (Alta temperatura): Anhídridos carboxílicos situados sobre átomos colgantes adyacentes.
- Grupos CO₂ (Baja temperatura): Ácidos carboxílicos situados sobre átomos colgantes no adyacentes.

FIGURA 1.3

Modelo Idealizado de lámina grafitica





Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

En relación al comportamiento ácido-base de cada una de estas estructuras superficiales, ha sido comprobado, como norma general [30,63,68,75] que los grupos CO_2 son de carácter ácido, mientras que los grupos CO son muy débilmente ácidos o incluso de carácter neutro.

Los grupos superficiales de oxígeno pueden introducirse fácilmente mediante oxidación del carbón con oxidante tanto en fase gas: O_2 , O_3 [16,64,78] como en medio acuoso: ácido nítrico, peróxido de hidrógeno, permanganato potásico, etc. [16,74,79-81]. Estos oxidantes, de acuerdo a su potencial de oxidación, introducen diferente cantidad y tipo de grupos superficiales; de este modo, la polaridad de un carbón puede variarse considerablemente, modificándose la interacción entre éste con el adsorbtivo, como se verá a lo largo de la presente Memoria. Asimismo, puesto que atacan a las zonas más desorganizadas de la estructura microcristalina, una cierta cantidad de carbono se pierde en el proceso, provocando algunos cambios en la porosidad del carbón [81-83].

1.2.3. ADSORCIÓN FÍSICA DE GASES EN CARBONES ACTIVOS.

La adsorción física de gases sobre un determinado adsorbente se debe a la existencia de una serie de fuerzas de atracción intermoleculares entre el sólido (carbón activo) y el adsorbato [17,84,85]. Las interacciones físicamente posibles, clasificadas en orden de intensidad creciente son [86]:



1. Fuerzas de Dispersión de London:

Se originan cuando, en algún momento, los electrones de una molécula se encuentran en una configuración tal, que dé lugar a un momento dipolar instantáneo que, a su vez, induce otro momento dipolar en la molécula vecina, originándose una atracción electrostática. Son extremadamente débiles, viniendo dada su energía por $E = -C \alpha^2 / r^6$, donde α es la polarizabilidad, r la distancia y C una constante. Aumentan muy rápidamente con el peso molecular, debido a la existencia del factor α^2 .

2. Dipolo-Dipolo Inducido:

Se deben a que un dipolo puede inducir otro dipolo en una especie que no esté cargada ni sea polar; la energía de esta interacción es: $E = -\mu^2 \alpha / r^6$, donde μ es el momento dipolar inductor.

3. Interacción Dipolo-Dipolo.

Son notablemente más intensas que las anteriores y de tipo direccional ya que siguen orientaciones preferentes. Su energía de interacción es: $E = -k \mu_1 \mu_2 / r^3$, en donde μ_1 y μ_2 son los momentos dipolares de las dos especies. Un caso especial de esta interacción es el conocido enlace de hidrógeno, responsable de las propiedades físicas excepcionales del agua, fluoruro de hidrógeno y amoniacó.

El mecanismo de adsorción de un gas o vapor en carbón activo vendrá determinado por la magnitud relativa entre las fuerzas intermoleculares carbón-adsorbato y adsorbato-adsorbato [5,13,87]. Puesto que el carbón es un adsorbente fundamentalmente

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

apolar, se comprende que la magnitud de la interacción adsorbato-carbón sea relativamente pequeña, normalmente por fuerzas de dispersión de tipo London, siendo máxima para la adsorción en microporos debido a la exaltación del potencial de adsorción en ellos [25,36,40].

En la adsorción de moléculas fundamentalmente apolares (N_2 , CO_2), la interacción neta carbón-adsorbato es de un orden de magnitud similar a la de las interacciones intermoleculares en el adsorbente [13] si el carbón es microporoso, obteniéndose isothermas de adsorción de N_2 a 77K del tipo I (Figura 1.1); por el contrario, si el carbón no es poroso, la isoterma de adsorción será de los tipos II ó III (Figura 1.1); en el caso de sólidos mesoporosos, la isoterma obtenida es del tipo IV, produciéndose el llenado del poro según las leyes de la condensación capilar [13] a una presión relativa que dependerá del radio de poro y de la tensión superficial del adsorbente.

A medida que el adsorbente adquiere un mayor grado de polaridad, bien por tener momento dipolar permanente (SO_2) o bien por poder interactuar adicionalmente por enlace de hidrógeno (alcoholes, aminas), la interacción carbón-adsorbato diferirá respecto a la de un adsorbente no polar, a la vez que la interacción adsorbente-adsorbente será cada vez más importante [13,14,17,85,87]; por ello, a la hora de aplicar los modelos deducidos para la adsorción de moléculas no polares, resultan desviaciones del comportamiento previsto [13,42,47,88,89], que se han atribuido a cambios en las propiedades de la fase adsorbida (cambios en la densidad respecto al líquido puro [88] y existencia de un ordenamiento de los dipolos en el campo de fuerzas de los microporos [90,91] y a que los adsorbentes polares



tenderán a adsorberse específicamente sobre determinados grupos superficiales [10,60,92,93].

En este sentido, es conocido que la introducción de grupos superficiales -con lo que el carbón adquiere un cierto grado de polaridad- conduce a un aumento en el calor de adsorción frente a adsorbtivos polares (del orden de 3-8 KJ/mol para la adsorción de agua en carbón activo [93,94]) que causa importantes cambios en la cantidad adsorbida y en la forma de las isotermas de adsorción de moléculas polares [71,92,95,96]. De hecho, se ha observado que las isotermas de adsorción de SO₂ sobre adsorbentes carbonosos presentan distintas formas según la porosidad y naturaleza química del carbón [54,90,97-99]:

- * Tipo I en carbones microporosos [90,97].
- * Tipo II en carbones no porosos oxidados [98].
- * Tipo III o V en carbones no porosos sin grupos superficiales [54,98].

La adsorción de vapor de agua en carbones activos, debido a la alta magnitud del enlace de hidrógeno y a la naturaleza fundamentalmente hidrofóbica de la superficie del carbón [7,13], presenta un mecanismo propio de adsorción [94,100-102], condicionado a la mayor o menor cantidad de grupos superficiales del carbón; estos actúan como centros hidrofílicos atractores de moléculas de agua en las primeras etapas del proceso de adsorción, posteriormente, cada molécula de agua adsorbida podrá interaccionar mucho más fuertemente por enlace de hidrógeno con nuevas moléculas de agua, con lo que la cantidad adsorbida



aumentará extraordinariamente a medida que la superficie va siendo cubierta por moléculas de agua. Este mecanismo es conocido como "adsorción cooperativa" [102,103].

A fin de explicar cuantitativamente este modelo, Dubinin y Serpinski propusieron un mecanismo basado en las siguientes premisas:

1. El agua se adsorbe sobre centros primarios de adsorción (por ejemplo, sobre grupos de oxígeno superficiales).
2. Las moléculas adsorbidas actúan como centros secundarios de adsorción, adsorbiendo nuevas moléculas de H₂O por enlace de hidrógeno, cuya magnitud es muy superior a la interacción agua-carbón.
3. Existe un equilibrio dinámico entre moléculas que se adsorben y aquellas que se desorben.

La ecuación final que obtienen, denominada ecuación D-S, puede expresarse de la siguiente forma [103]:

$$n/h = A_1 + A_2 n - A_3 n^2$$

donde n = cantidad adsorbida a presión relativa h .

$$A_1 = c a_0$$

$$A_2 = c (1-a_0k); \quad A_3 = ck$$

Los parámetros de los que dependen los tres coeficientes son:

c = cociente entre las constantes de velocidad de la etapa de adsorción y la etapa de desorción

a_0 = número de centros primarios de adsorción

k = constante de disminución del número de centros de adsorción a medida que se van cubriendo de adsorptivo.



Por tanto, a partir de un ajuste parabólico de n frente a n/h , pueden obtenerse los parámetros de interés c , a_0 y K ; especialmente importante es a_0 , que varios autores [103-105] han tratado de relacionar con el número total de grupos superficiales del carbón.

No obstante, hay que señalar que la ecuación no es válida en todo el rango de presiones relativas de la isoterma, existiendo desviaciones descritas por varios autores tanto a bajas como a altas presiones relativas, indicando que el mecanismo cooperativo ocurre únicamente en un rango limitado de presiones relativas [103-106].

1.2.4. ADSORCIÓN DE FENOLES EN DISOLUCIÓN ACUOSA

La adsorción de fenoles en disolución acuosa presenta unas características propias respecto de la adsorción de gases [5,12,30], debido a que el agua está mojando el carbón y el soluto para ser adsorbido debe desplazar a las moléculas de agua de los microporos del carbón. En conjunto, pueden definirse 3 interacciones:

1. Carbón - Soluto
2. Carbón - Agua
3. Agua - Soluto

las cuales no sólo son función de la porosidad del carbón [4,5,11,12,107], sino también de factores tales como:



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

a) Orientación de la molécula sobre la superficie.

Un fenol puede adsorberse de dos formas sobre la superficie de un carbón [5,30,107,108]: paralelamente o de forma transversal a las láminas gráficas del carbón. En el caso de adsorción paralela a la superficie, existirá una interacción entre los sistemas de electrones π de los anillos aromáticos del fenol y del plano basal del carbón. Si la adsorción es perpendicular, el empaquetado de los grupos fenólicos será más compacto y el carbón admitirá mayor cantidad de soluto. De hecho, se han observado isoterma de fenol "escalonadas" [30,109,110], que sugieren una transición entre ambos mecanismos, que ocurrirían a bajas y a altas concentraciones relativas respectivamente.

b) Influencia del pH:

Puesto que los fenoles son ácidos débiles, existirá a un determinado pH un equilibrio entre las formas disociada y no disociada. Debido a las diferencias de polaridad entre el carbón y el agua, la forma no disociada interactuará mejor con el carbón (efecto de resonancia con electrones π), mientras que la forma disociada (la especie aniónica), se asociará preferentemente con el agua, mediante solvatación con iones H_3O^+ o bien, en función de su acidez podrá interactuar con los grupos superficiales del carbón [12,30,110-112]. De este modo, diversos trabajos [30,71,110] han mostrado que los fenoles se adsorben en mayor cantidad en medio ácido, donde la proporción de la especie neutra es superior.

c) Grupos superficiales del carbón

Por una parte, modifican el número de electrones π disponibles en la red aromática del carbón [30,68]; y, puesto que



son centros hidrofílicos, pueden adsorber moléculas de agua con preferencia a las de un compuesto fenólico [30]. Experimentalmente se observa como consecuencia de esto, que en presencia de grupos superficiales de oxígeno, la cantidad de fenoles retenida por un carbón oxidado es inferior a la del carbón no oxidado original [5,11,12,30,81].

d) Sustituyentes en el anillo aromático:

Los más conocidos son el grupo hidroxilo, $-OH$, y el grupo nitro, $-NO_2$. La presencia de estos grupos produce cambios en la solubilidad del fenol [12,109], cambios en el carácter ácido (pK_a) [113] y en el carácter nucleofílico: activante ($-OH$) o desactivante ($-NO_2$) [114]; ello causa que la afinidad relativa entre el carbón y cada fenol varía considerablemente [72, 115-117].

Partiendo de estas premisas, uno de los mecanismos actualmente más aceptados [11,30], supone una interacción entre los anillos aromáticos del carbón y del fenol. Hay considerable evidencia en la bibliografía de la formación de complejos donador-aceptor (el llamado complejo π o de transferencia de carga) como causa de la adsorción de fenoles en carbón activo en medio acuoso [5,11,12,30,109,118]. De hecho, este tipo de complejos son intermedios en las reacciones de sustitución aromática en Química Orgánica [114]; el esquema sería el mostrado en la Figura 1.4. Dependiendo de la disponibilidad de electrones por parte del carbón (mayor en carbones no oxidados) y por parte del compuesto fenólico (mayor en fenol que en paranitrofenol), uno u otro podrían actuar como dador o como aceptor [30,107,109].

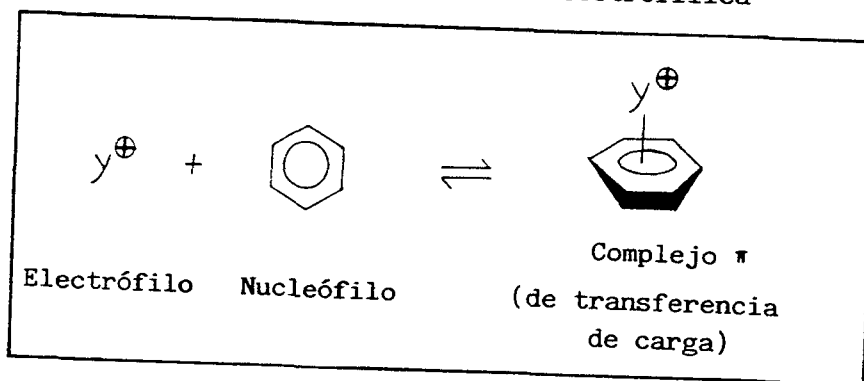
Por otra parte, podría esperarse que los fenoles, por su



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

FIGURA 1.4

**Mecanismo de las Reacciones
 de Sustitución Aromática Electrófila**



acidez, pudieran interaccionar mediante enlace de hidrógeno con los grupos superficiales. Esto únicamente ha sido encontrado para la adsorción de fenoles en disolventes apolares [12,30,71], pero no en medio acuoso, explicándose como consecuencia de que la interacción agua-grupo superficial es elevada y que la presencia de moléculas de agua solvatando el grupo superficial impide la formación del enlace fenol-grupo superficial [11,12,30].



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

II.

Materiales y Métodos



II. MATERIALES Y METODOS

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

2.1. PREPARACION DE LOS CARBONES ACTIVOS.

En este trabajo se ha utilizado como materia prima el hueso de melocotón y el hueso de ciruela, procedentes ambos de fábricas de conservas de la región.

Estos materiales se fragmentaron y tamizaron a un tamaño de partícula entre 1.68 y 2.0 mm., separándose la semilla por flotación en agua. Tras un lavado con ácido sulfúrico al 10% en peso durante 6 horas y posteriormente con agua destilada hasta eliminación del ácido residual, el producto final se dejó secar al aire.

La preparación de los carbones activos fue realizada en dos etapas: carbonización y activación.

La carbonización se llevó a cabo en un horno cilíndrico horizontal (Heraeus, mod. ROK7.5), haciendo pasar un flujo de gas y calentando la muestra en las condiciones que se detallan en la Tabla 2.1. La cantidad de material a carbonizar fue de unos 200 g. para hueso de ciruela y alrededor de 240 g. en el caso de hueso de melocotón, que se introdujeron en el horno sobre una nave de cuarzo. Una vez finalizada la experiencia, se dejó enfriar con idéntico flujo de nitrógeno, calculándose el rendimiento del proceso a partir del peso de carbonizado obtenido.

La activación se realizó en un horno similar, aunque de menor potencia y capacidad. Se utilizaron dos agentes activantes: Dióxido de carbono en el caso de hueso de melocotón y una mezcla



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

TABLA 2.1.

Condiciones de preparación de los Carbones Activos

Parámetro	CARBONIZACION	ACTIVACION	
		H. Melocotón	H. Ciruela
Gas	N ₂ 99.998%	CO ₂ 99.998%	vapor de agua 50°C, 93 torr
Flujo	80 cm ³ /min	80 cm ³ /min	100 cm ³ /min
Velocidad Calentamiento	2°C / min	5°C / min	5°C / min
Temperatura	850°C	825°C	820°C
Tiempo	2 horas	9,24 y 48 h.	112 horas

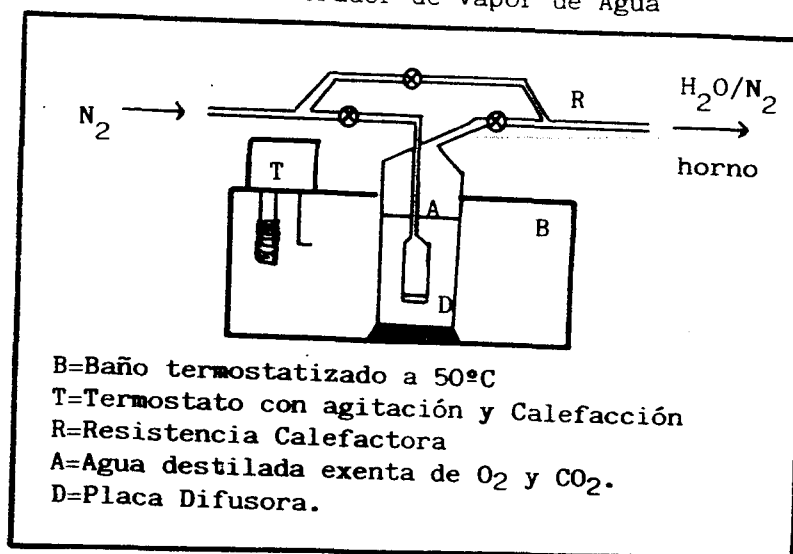


de H_2O/N_2 para el hueso de ciruela, introduciéndose unos 30 g. ó 60 g. respectivamente de cada carbonizado por experiencia. La activación del carbonizado de hueso de ciruela con H_2O/N_2 se ha comprobado que da lugar a carbones más mesoporosos que si se activara con CO_2 , lo que es adecuado a los objetivos que se pretenden cubrir. Las condiciones de activación de ambos materiales se han resumido en la Tabla 2.1.

La activación con H_2O/N_2 requirió la instalación de un montaje adicional para generar el vapor de agua, que se detalla en la Figura 2.1. En él, el vapor de agua es arrastrado por el N_2 que circula, siendo necesario mantener caliente la conducción hasta la entrada del horno, a fin de evitar la condensación de vapor de agua.

FIGURA 2.1

Generador de Vapor de Agua





Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Los carbones activos obtenidos se oxidaron en distintas condiciones, obteniéndose series de adsorbentes. Previamente, fueron sometidos a un tratamiento con hidrógeno en las condiciones especificadas en la Tabla 2.2. Este tratamiento, al igual que los que se comentarán posteriormente, se llevaron a cabo en un horno similar al utilizado para la activación, en los que se introdujeron alrededor de 25 g. de muestra.

El tratamiento oxidante realizado sobre los carbones activos preparados se llevó a cabo con los siguientes reactivos:

- * Aire comercial exento de vapor de agua (SEO).
- * Acido Nítrico PRS (Panreac).
- * Agua Oxigenada comercial

en las condiciones especificadas en la Tabla 2.3, obteniéndose series de carbones denominadas: A=Aire, N= Acido Nítrico, P=Agua oxigenada.

Para las oxidaciones con aire, se introdujo la muestra directamente en el horno a 300°C durante el tiempo seleccionado. Las oxidaciones con ácido nítrico y agua oxigenada se llevaron a cabo en disolución acuosa a 100°C y con agitación mecánica continua. En el caso del agua oxigenada fue necesario añadir una cantidad equivalente de disolución cada 30 minutos, debido a la intensa evaporación. El exceso de cada reactivo se eliminó por repetidos lavados con agua destilada hasta eliminación del ácido o peróxido residuales, dejándo secar las muestras en una estufa de vacío a 100°C durante 24 horas.

Por otra parte, algunos carbones oxidados fueron sometidos a un tratamiento térmico posterior en las condiciones que se detallan en la Tabla 2.4.



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

TABLA 2.2

Condiciones del Tratamiento Reductor

Gas:	H ₂ 99.998%
Flujo:	90 cm ³ /min.
Velocidad de Calentamiento:	5°C/min
Temperatura:	950°C
Tiempo:	90 minutos.

TABLA 2.3

Condiciones de los Tratamientos Oxidantes

Parámetro	OXIDANTE		
	Aire	HNO ₃	H ₂ O ₂
Flujo	80 cm ³ /min	-	-
Concentración	-	4,7 y 15N	60 vol.
Temperatura	300°C	100°C	100°C
Tiempo	8 y 24 h.	1 hora	1,2 y 3 h.
Peso Carbón	10 g.	8 g.	8 g.
Relación Peso / Volumen	-	1 : 6	1 : 6



Todos los carbones preparados fueron guardados hasta el momento de su uso en recipientes de los que, una vez eliminado parcialmente el aire tras pasar una corriente de N_2 , se cierran y se colocan en un desecador.

TABLA 2.4

Condiciones del Tratamiento Térmico
posterior a la oxidación

Gas:	N_2 99.998%
Flujo:	80 $cm^3/min.$
Velocidad de Calentamiento:	5°C/min.
Temperatura:	650°C
Tiempo:	30 min.

2.2. ISOTERMAS DE ADSORCION

2.2.1. ADSORCION DE GASES.

Las isotermas de adsorción de gases se han realizado en un sistema gravimétrico como el que se detalla en la Figura 2.2., descrito de forma más precisa en [119].

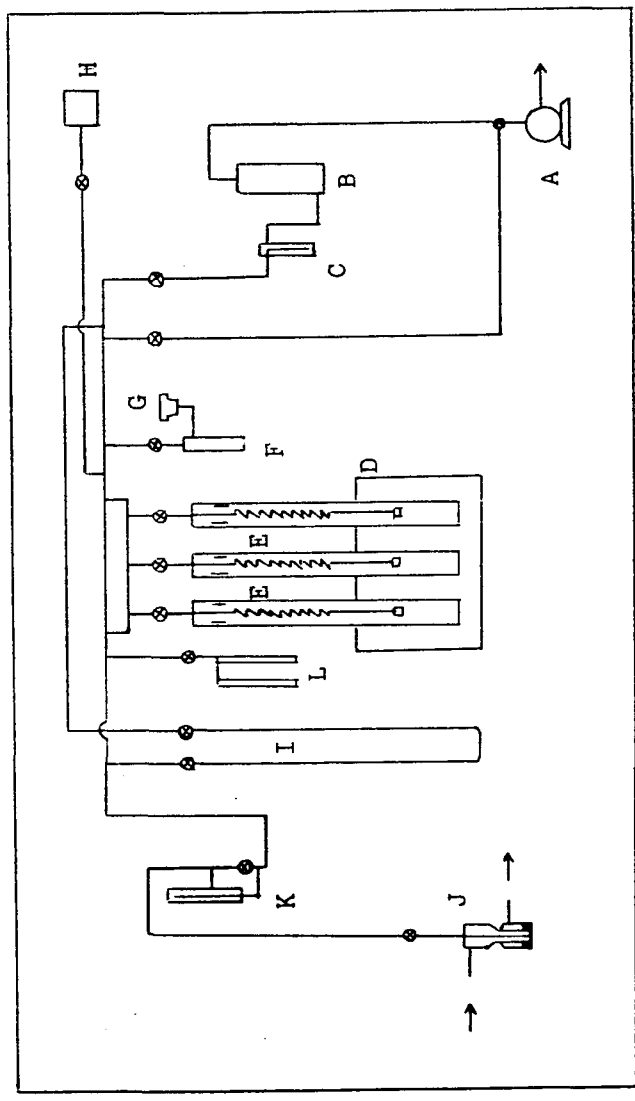
La isoterma se determina midiendo la elongación de una espiral de cuarzo de la que se suspende un cubilete con la muestra, a medida que aumenta la presión de gas en el aparato.



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

FIGURA 2.2

Sistema Gravimétrico de Adsorción



Sistema de Vacío: A-Bomba Rotatoria B-Bomba difusora de aceite. C-Trampa fría (N₂ liq.)
 Adsorción: D-Cámara de Adsorción Termostaticada E-Espirales de cuarzo.
 Medida de Presión: F-Trampa fría (N₂ liq.) G-Penning H-Sensor de presión (Baratrón) I-Manómetro de mercurio.
 Sistema de Dosificación: J-Dosificador de adsorbtivo (gas) K-Capilar de vidrio L-Dosificador de adsorbtivo (liq.)



Las espirales han sido previamente calibradas individualmente, siendo su constante de elongación del orden de 37 cm/g.

La medida de la presión se realiza con un sensor tipo Baratrón MKS (220 BHS) para presiones entre 1-1000 torr. y un medidor de cátodo frío tipo Penning, mod. PK 6026 para presiones entre 10^{-3} y 10^{-7} torr.

Se han realizado las isothermas de adsorción de los siguientes adsorbtivos:

- * N_2 (pureza 99.998%) a 77K
- * CO_2 (99.998%) a 273K.
- * SO_2 (99.98%) a 262, 273 y 299K
- * H_2O destilada a 298K
- * CH_3OH PA, a 298K.

Los gases fueron suministrados por S.E.O. Los reactivos líquidos se colocaron en el contenedor situado al efecto en el aparato de adsorción, eliminándose el aire residual por repetidas extracciones en vacío y con el adsorbtivo a temperatura cercana a la de su punto de congelación.

Las temperaturas de adsorción se consiguieron de la siguiente forma: 77K mediante un baño con N_2 líquido suministrado por el Servicio de Criogénia de la Universidad de Alicante; 273K con una mezcla de hielo y agua destilada, y con un baño termostatzado para el resto de las temperaturas.

Para determinar la isoterma de adsorción, se colocan aproximadamente 100 mg. de muestra, se desgasifica a un vacío de 10^{-5} torr. a 100°C una noche, tras lo que se mide el peso final de carbón, que será la base de cálculo de las cantidades



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

adsorbidas. Por último, se introducen diferentes cantidades de gas y se mide la presión de equilibrio y la cantidad adsorbida por diferencia con la inicial.

Los tiempos de equilibrio que se dejaron son variables, dependiendo de la porosidad de la muestra, presión y gas o vapor empleado. En general, para N_2 se requieren unos 20 minutos, 10-15 minutos para CO_2 , 30-50 minutos para SO_2 y de 1 a 3 horas para el vapor de agua y metanol.

2.2.2. PARAMETROS ESTRUCTURALES DEDUCIDOS DE LA ADSORCIÓN DE GASES

Los parámetros que definen la porosidad de un carbón activo son su capacidad de adsorción, expresada normalmente en términos de superficie, y su distribución de tamaños de poros.

En el caso de carbones activos esencialmente microporosos, es más adecuado hablar en términos de volumen de microporos, o del valor que resultaría de convertir este volumen en superficie, considerando al adsorbato extendido sobre una superficie de espesor monomolecular (superficie equivalente).

Estos parámetros pueden obtenerse de las isotermas de adsorción mediante la aplicación de modelos teóricos. Estos modelos prefijan unas determinadas condiciones de adsorción, cuyo grado de cumplimiento depende de la interacción existente entre el adsorbente y el adsorbato. En este trabajo, los adsorbivos seleccionados para la determinación de los parámetros estructurales de los carbones, han sido N_2 a 77K y CO_2 a 273K.



La adsorción física de estas moléculas es descrita por diversas ecuaciones teóricas, como las de Langmuir, BET y DR [13,14,15], cuya aplicación, a efectos comparativos, conduce a resultados similares [53,57]. Por ello, se ha elegido una de ellas, en concreto, la ecuación de Dubinin-Raduskevich (D-R), por ser la más específica para adsorbentes microporosos. Viene dada por la ecuación [15,40]:

$$\log n = \log n_0 - D \log^2(P_0/P)$$

que ya ha sido comentada en el apartado 1.1.

Los valores de superficie equivalente (en m^2/g) y de volumen de microporos (en cm^3/g de adsorativo líquido) pueden calcularse a partir de n_0 según las siguientes equivalencias:

$$S = n_0 N A_m 10^{-21}$$

$$V_0 = n_0 M / (1000 d)$$

donde S = superficie equivalente (m^2/g),

n_0 = cantidad adsorbida en microporos (mmol/g)

N = Número de Avogadro

M = Masa molecular

A_m = Área ocupada por una molécula de adsorativo (m^2/g)

V_0 = Volumen de microporos (cm^3/g)

y d = densidad del adsorbato (g/cm^3)

La densidad del adsorbato se ha considerado igual a la del líquido, si la temperatura de adsorción es igual o inferior a su temperatura normal de ebullición [40]. Para el resto de temperaturas se ha calculado por interpolación lineal entre las densi-



dades a las temperaturas de ebullición y crítica del líquido puro [40,120]. La densidad a la temperatura crítica (d^*) se obtuvo de acuerdo a [40] mediante la ecuación:

$$d^* \text{ (g/cm}^3\text{)} = M / 1000 \ b$$

en la que b es el covolumen de Van der Waals [113].

Los valores de A_m se han tomado de la bibliografía [13,121] y, en los casos que no están tabulados, se han calculado mediante la ecuación [122]:

$$A_m \text{ (m}^2\text{/g)} = 1.091 [(M/N \ d) \uparrow (2/3)]$$

En las Tablas I y II del Apéndice se recogen los valores de A_m y d para los adsorbtivos utilizados, junto con divesas constantes y magnitudes físicas de los mismos.

2.2.3. ADSORCIÓN DE SOLUTOS EN DISOLUCIÓN ACUOSA.

Se han determinado las isothermas de adsorción de fenol y paranitrofenol (PNF) en disolución acuosa sobre los carbones activos.

La adsorción se realizó en matraces Pyrex cerrados conteniendo alrededor de 100 mg. de carbón. Previamente los carbones fueron desecados en estufa a 100°C y 10^{-2} torr. de presión. A cada recipiente se le agregó un volumen 25 ml. de disolución con el correspondiente soluto, y se introdujeron junto con un matraz de referencia sin carbón en un baño con agitación

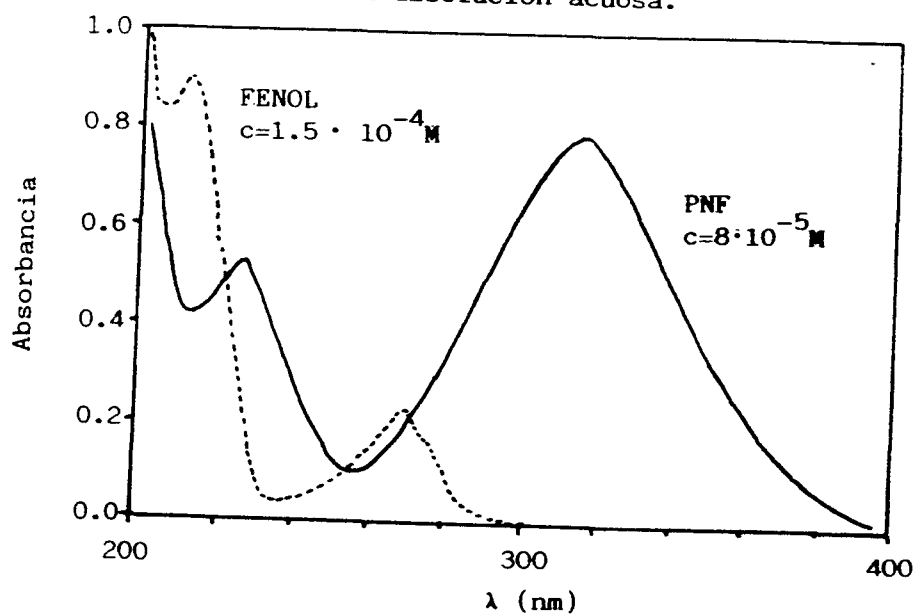


(Gallenkamp OB-1827 C) a 298 ± 0.1 K. Se dejó un tiempo de equilibrio de 5 días para fenol y 7 días para PNF, excepto para los carbones de la serie B, para los que dejó 17 días en ambos casos.

La concentración de equilibrio se determinó por un método espectrofotométrico (Phillips Pye Unicam 8800). Para evitar que cambios en el pH de la disolución (debidos a cambios en el carbón y concentración de soluto) pudieran afectar a la lectura de absorbancia, todas las medidas se realizaron en medio ácido, añadiendo 1 gota de ácido sulfúrico concentrado por cada 25 ml. de disolución de soluto (concentración aproximada de 10^{-4} para fenol y 10^{-5} para PNF). En estas condiciones se obtienen los espectros de adsorción que se muestran en la Figura 2.3.

FIGURA 2.3.

Espectros de Absorción de Fenol y Paranitrofenol en disolución acuosa.





Mediante aplicación de la ley de Lambert-Beer, se han obtenido los siguientes coeficientes de extinción (los correspondientes calibrados se encuentran en la Tabla 31 del Apéndice):

$$\epsilon \text{ (Fenol 270 nm.)} = 1493 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$\epsilon \text{ (PNF 316 nm.)} = 9816 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Las isotermas de adsorción se obtienen representando la cantidad adsorbida en función de la concentración de equilibrio del soluto.

2.3. MEDIDA DE LOS GRUPOS SUPERFICIALES DEL CARBÓN.

2.3.1. VALORACION ACIDO-BASE

La cantidad de grupos superficiales de un carbón se ha medido por retrovaloración frente a disoluciones de concentración conocida.

Como reactivos valorante se han utilizado disoluciones de HCl, HNaCO₃ y NaOH (Panreac y Scharlau, PA), las cuales se han factorizado frente a patrones primarios según el procedimiento descrito en [123]:

* NaOH frente a hidrogenoftalato potásico ($pK_a=5.5$, peso equivalente 204.2276, Panreac, PA)

* HCl frente a bórax ($pK_b=4.75$, peso equivalente 190.6845, Panreac, PA).



El método de operación, consiste en introducir en un matraz de 100 ml., unos 30 ml. de disolución 0.03N de reactivo y 0.2 g. de carbón (desechado a 100°C y 10⁻² torr.). Este matraz, se cierra y se coloca en el baño con agitación termostatazado a 298K durante 18 horas, valorándose frente a disolución factorizada de:

- * HCl frente a NaOH 0.05N
- * NaOH y HNaCO₃ frente a HCl 0.05N

El indicador de punto final es pH-métrico (Mod. Meteor 991A, con sonda Ingold U455 en KCl 3M, disoluciones tampón de pH=4 y pH=7 fabricadas por Radiometer, ref. S1316 y S1326). La precisión de la bureta de valoración es 10.00 ± 0.05 ml.

El punto final para la valoración de NaHCO₃ se ha tomado como el punto de inflexión de la curva de valoración, que corresponde a un pH = 4.0.

A las disoluciones de NaOH se les ha añadido una mínima cantidad de BaCl₂ (5 ml. BaCl₂ 0.1N por cada 250 ml. de NaOH 0.5N) a fin de descarbonatarlas [123]. Todas las disoluciones preparadas se hicieron con agua destilada hervida.

2.3.2.DESORCION TERMICA PROGRAMADA.

La técnica se basa en la medida de la cantidad de CO y CO₂ que se libera de un carbón y que procede de la descomposición de los grupos superficiales de oxígeno presentes en él (apartado 1.2.2.)



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

El sistema experimental empleado (Figura 2.4) consta de cuatro partes fundamentales:

- * Horno cilíndrico de 1.5 Kw donde se coloca la muestra. Su temperatura se visualiza en un termómetro digital (Felix Mateo, serie 2900) utilizando un termopar de Cr-Al.

- * Regulador electrónico de temperatura del horno (Mod. Minicor NK), para temperaturas de trabajo 0-1200°C.

- * Cromatógrafo de gases (Carle Ins. Co., GC 7200), con columna cromatográfica tipo Cromosorb 102 y detector de conductividad térmica (TCD).

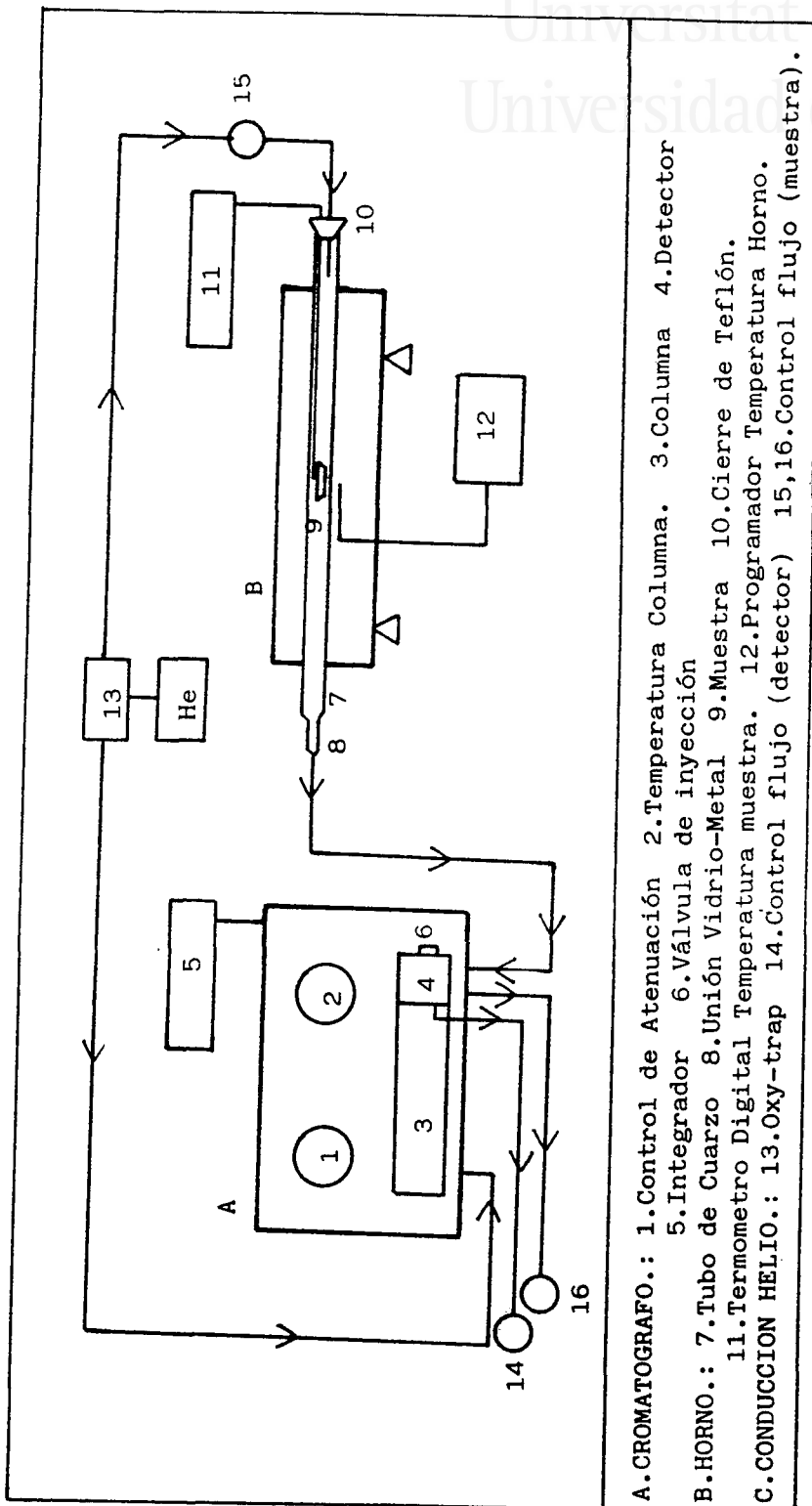
- * Integrador de señal procedente del cromatógrafo (Mod. Hewlett Packard, 5590A).

Las experiencias se llevaron a cabo colocando la muestra (50-100 mg. de carbón) en el interior del horno, haciendo pasar Helio como gas portador, y registrando la temperatura del horno frente a la cantidad de CO y CO₂ medida en el integrador, en las condiciones experimentales que se detallan en la Tabla 2.5; registrándose en estas condiciones tiempos de retención de 0.96 minutos para CO y 1.10 minutos para CO₂.

A partir de la representación de la señal dada por el integrador frente a la temperatura, el área cubierta por la curva es directamente proporcional a la cantidad de CO o CO₂ liberado por la muestra; esta proporción es calculable mediante un calibrado con oxalato cálcico monohidratado patrón [124,125].

FIGURA 2.4

Esquema del Sistema de Desorción Térmica Programada.





Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

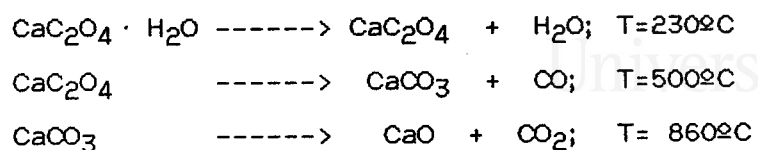
TABLA 2.5

Condiciones del sistema de
Análisis de CO y CO₂.

Gas Portador:	He, 99.998%
Flujo Detector:	33.7 cm ³ /min.
Flujo Muestra:	36.3 cm ³ /min.
Columna:	Chromosorb 102
Temperatura Columna y TCD:	110°C
Velocidad de Calentamiento:	5.5°C / min.
Temperatura Análisis:	20 - 1050 °C



Las tres etapas de la descomposición del oxalato cálcico en una atmósfera inerte son [126]:



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

El calibrado con oxalato realizado se incluye en la Tabla 41 del Apéndice. Los factores de respuesta del cromatógrafo que se obtuvieron son:

$$\begin{array}{l} f_{\text{CO}} = 243.9 \cdot 10^6 \text{ unid. integración seg/mmól CO} \\ f_{\text{CO}_2} = 239.0 \cdot 10^6 \text{ unid. integración seg/mmól CO}_2 \end{array}$$

los resultados finales se expresan en mmól CO o mmól CO₂ por gramo de carbón.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

III.

Resultados Experimentales y Discusión



III. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION

En este capítulo, se discutirán los resultados experimentales obtenidos. Para facilitar su desarrollo, se considerarán tres apartados, que cubrirán los objetivos formulados en el apartado 1.1.

3.1. POROSIDAD Y NATURALEZA QUIMICA DE LOS CARBONES ACTIVOS PREPARADOS

3.1.1. PROCESOS DE PREPARACION Y OXIDACION DE LOS CARBONES.

Los carbones activos objeto de estudio se han preparado por carbonización y activación del material vegetal, según se describió en el apartado 2.1, seguidos de una serie de tratamientos en distintas condiciones -reducción con H_2 y oxidación con HNO_3 , peróxido de hidrógeno y aire-, con los que se modifica de forma controlada la naturaleza química superficial del carbón.

Las variables preparativas tales como materia prima y condiciones de carbonización y activación, se han seleccionado de acuerdo con estudios realizados anteriormente [19-21,52-57] y básicamente son:

- a) Hueso de melocotón, carbonizado a $850\pm C$ en N_2 y activado con CO_2 a $825\pm C$ durante 9, 22 y 48 horas. Estos tratamientos permiten obtener 3 carbones fundamentalmente



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

microporosos y con distribución de tamaño de microporos de heterogeneidad creciente.

b) Hueso de ciruela, carbonizado a 850°C en N₂ y activado con vapor de agua/N₂ (presión parcial 93 torr.) a 820°C durante 112 horas. Este carbón es esperable que presente, junto a una distribución muy heterogénea de tamaño de microporos, una importante contribución de mesoporos.

Las condiciones experimentales y los rendimientos obtenidos se resumen en la Tabla 3.1. La nomenclatura seguida se recoge en la misma tabla, y consta de una letra que identifica al carbón (B, M ó A -bajo, medio o alto grado de quemado- para las series procedentes de hueso de melocotón y R para la serie de hueso de ciruela), seguida de un cero, que indica cargón original no oxidado.

El rendimiento alcanzado en la etapa de carbonización, 26%, es común para ambos materiales, y es concordante con el que se obtiene para otros materiales del mismo grupo botánico (albaricoque, cereza, etc.). Este hecho, parece deberse a la estructura lignocelulósica común que poseen estos materiales [21,54].

En la etapa de activación del hueso de melocotón con CO₂, se ha encontrado una velocidad de quemado aproximadamente constante y alrededor de un 1% de pérdida de peso/hora. Esta baja velocidad permite un mejor control experimental de la gasificación deseada que conllevará un cambio gradual de la porosidad de los carbones obtenidos; desde una microporosidad reducida y homogénea, a una microporosidad en mayor cantidad y más amplia en función del grado de activación.

La activación del carbonizado de hueso de ciruela con



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

TABLA 3.1
Resultados de los procesos de preparación de carbones activos

MATERIA PRIMA	CARBONIZACION		ACTIVACION			REDUCCION		NOMENCLATURA
	Rendimiento (%)		Agente Activante	Horas de Activación	Quemado (%)	Perdida de Peso (%)		
Hueso de Melocotón	26			9	11.6	3.8	BØ	
			CO ₂	22	23.7	2.5	MØ	
				48	52.9	1.8	AØ	
Hueso de Ciruela	26		H ₂ O/N ₂	112	48.7	1.7	RØ	

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

vapor de agua es más lenta que la correspondiente al hueso de melocotón con CO_2 (aproximadamente el 50%), si bien debido a que el mecanismo de reacción del vapor de agua [31-33] es diferente al del CO_2 , ello va a permitir desarrollar en los carbones de la serie R distintos rangos de porosidad a los obtenidos con CO_2 en el resto de las series de carbones.

El proceso de reducción con H_2 se ha llevado a cabo para eliminar la mayoría de los grupos superficiales de oxígeno presentes inicialmente, de modo que tras la oxidación, los grupos resultantes se deban exclusivamente al tratamiento oxidante. En la Tabla 3.1, se encuentran los porcentajes de peso perdidos durante la reducción, observándose una mayor pérdida de peso para los carbones con menor grado de activación. Si se considera que existen mayor número de complejos superficiales para los carbones más activados [34], esta tendencia es contraria a la esperable. Hay que suponer, por tanto, que la pérdida de peso observada se debe, en gran medida, a la eliminación de material con bajo grado de cristalinidad y, por tanto, más reactivo, que estará presente cada vez en menor número conforme aumenta la activación del carbón. Esta tendencia es corroborada por el valor deducido para el carbón R0, cuyo porcentaje de quemado y peso perdido en la reducción son similares a A0.

Las oxidaciones de los carbones activos se han realizado con HNO_3 , H_2O_2 y aire en las condiciones indicadas en el apartado 2.1, obteniéndose series con diferente grado de oxidación superficial.

Las condiciones, rendimientos y nomenclatura de los carbones obtenidos en esta etapa se resumen en la Tabla 3.2. La nomenclatura que se ha seguido consta de una letra que identifica



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

TABLA 3.2

Resultados de los procesos de oxidación
 de los carbones activos

CARBON ACTIVO	OXIDANTE	Condiciones de oxidación	Rendimiento (%)	NOMENCLATURA
BO	HNO ₃	4N	105.7	B4N
		15N	107.3	B15N
MO	Aire	8 h.	100.0	M8A
		24 h.	99.7	M24A
	HNO ₃	4N	107.1	M4N
		7N	107.8	M7N
		15N	108.5	M15N
	H ₂ O ₂	1 h.	100.0	MP1
2 h.		96.7	MP2	
3 h.		94.5	MP3	
AO	HNO ₃	4N	110.5	A4N
		15N	112.9	A15N
RO	Aire	8 h.	100.3	R8A
		24 h.	99.3	R24A
	HNO ₃	4N	109.2	R4N
		7N	110.0	R7N
		15N	111.8	R15N



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

el carbón activo del que procedía seguida del número de horas o de la concentración del oxidante (A=Aire, N=Acido Nítrico y P=Peróxido de Hidrógeno).

Considerando que el proceso de oxidación conlleva dos etapas: una primera de adición de oxígeno y formación de un complejo superficial, y una segunda, de descomposición del complejo formado, evolucionando como CO o CO₂ y produciéndose una gasificación del carbón, es necesario controlar el proceso de oxidación para evitar la gasificación, a la vez que introducir un número importante de complejos superficiales.

En la Tabla 3.2, puede verse que los rendimientos obtenidos son cercanos al 100%, oscilando entre 95 y 110%, por lo que, en principio, es esperable que la porosidad del carbón inicial esté relativamente poco afectada por la oxidación. Valores superiores al 100% son indicativos de la existencia de una elevada ganancia de oxígeno y escasa gasificación en el carbón.

Asimismo, en la Tabla 3.2 se encuentran para un mismo carbón diferencias de rendimiento según el oxidante y las condiciones de oxidación. Tomando como ejemplo el carbón M0, el orden encontrado de rendimientos según el oxidante sería:



indicativo de que la actuación de cada reactivo frente al carbón es distinta. Al aumentar la extensión del tratamiento, es esperable que aumente el grado de oxidación, encontrándose diferencias en cuanto al rendimiento: HNO₃ lo mantiene o aumenta algo; aire y H₂O₂ lo disminuyen, aunque H₂O₂ en mayor medida. Ello parece mostrar que en la oxidación con



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

HNO_3 permanecen sobre el carbón más grupos superficiales que con aire o H_2O_2 , mientras que el efecto de gasificación sería más acusado para este último.

En la Tabla 3.3 se incluyen los resultados obtenidos en el tratamiento térmico a que se sometieron algunos carbones oxidados, indicándose el carbón oxidado de partida, el rendimiento del proceso y la nomenclatura, que consiste en añadir una T al nombre del carbón inicial.

En esta Tabla se pone de manifiesto el aumento del contenido en oxígeno del carbón al aumentar la extensión de la oxidación, observándose importantes disminuciones de peso al calentar en N_2 a 650°C algunos carbones oxidados, por la evolución de CO y CO_2 procedente de la descomposición de los grupos superficiales.

TABLA 3.3

Resultados del Tratamiento Térmico
posterior a la oxidación.

CARBON	PERDIDA PESO (%)	NOMBRE
M4N	10.0	M4NT
M7N	13.3	M7NT
M15N	20.7	M15NT
MP1	5.0	MP1T

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Los cambios de rendimiento con la oxidación descritos son también válidos para carbones con distinto porcentaje de quemado (distinta porosidad), si bien el efecto sobre el rendimiento es más notorio conforme aumenta la porosidad del carbón inicial, tanto por la mayor facilidad del oxidante para acceder a los microporos como por el aumento del número de centros activos del carbón al aumentar el porcentaje de quemado [34].

En resumen, puede decirse que cada uno de los oxidantes seleccionados actúa de distinta forma sobre los carbones activos preparados, de manera que se va a disponer de series de carbones activos con diferente porosidad y similar naturaleza química superficial, así como de carbones con la misma porosidad y diferente naturaleza química superficial.

3.1.2. POROSIDAD DE LOS CARBONES ACTIVOS

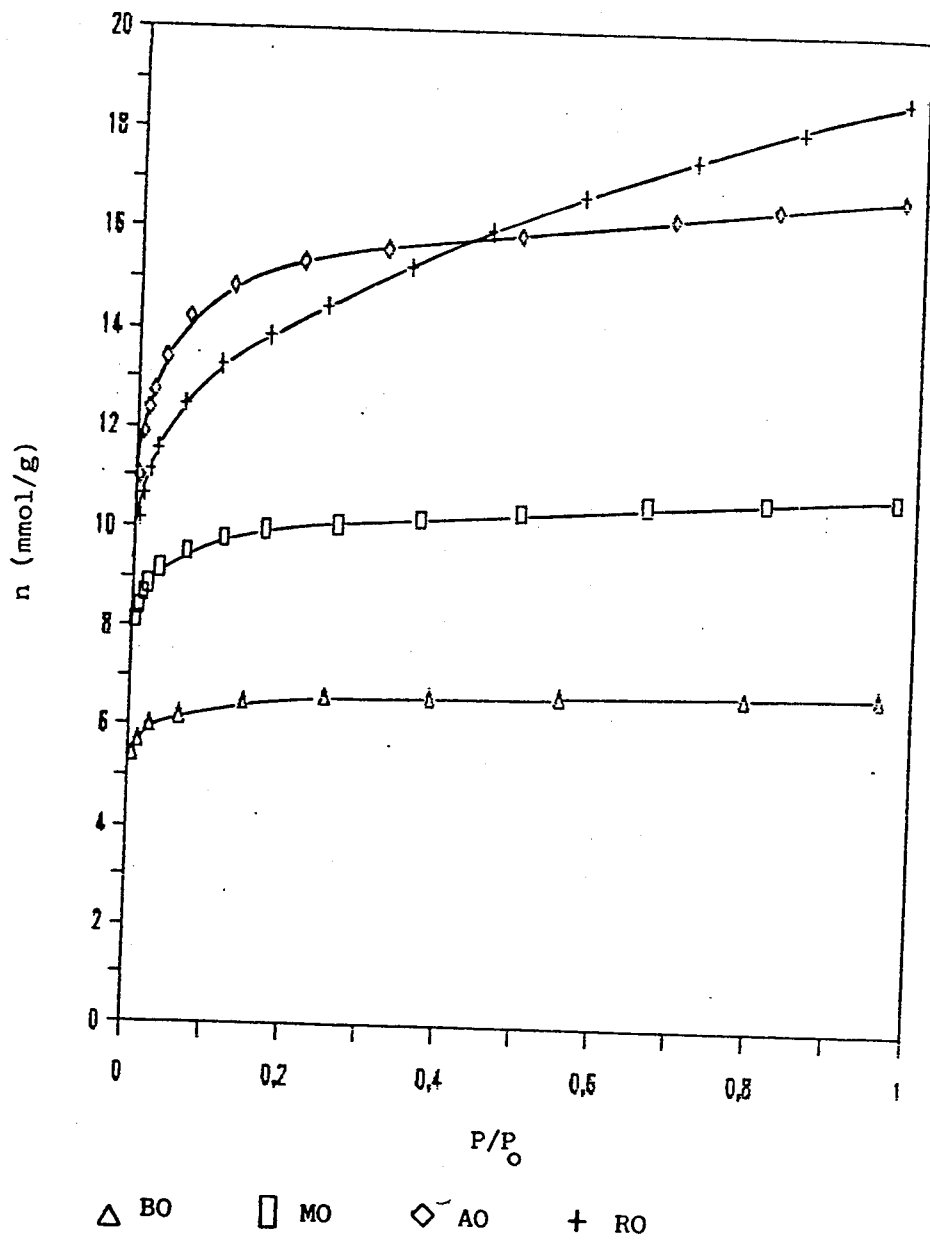
La porosidad de los carbones activos se ha deducido a partir de las isotermas de adsorción de N_2 a 77K y de CO_2 a 273K. Estas se han construido por representación gráfica de la cantidad adsorbida (en milimoles de gas adsorbido por gramo de carbón) frente a la presión relativa de equilibrio (calculada a partir de las correspondientes presiones de saturación, incluidas en la Tabla I del Apéndice).

a) Porosidad de los carbones no oxidados

Las isotermas de adsorción de N_2 a 77K para los carbones no oxidados (Figura 3.1) son del tipo I de la Clasificación admitida por la IUPAC [35], correspondientes a carbones



Figura 3.1
 Isotermas de adsorción de N₂ a 77K
 Carbones No Oxidados.





Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

predominantemente microporosos, con prácticamente ausencia de mesoporosidad (meseta casi paralela al eje de abscisas). Sólo el carbón R0 presenta una isoterma que muestra que en este adsorbente existe una alta participación de mesoporosidad.

Las cantidades adsorbidas por cada carbón, aumentan al progresar la activación con CO_2 (paso de B0 a M0 y A0) y, como consecuencia, se produce un aumento de la microporosidad y un ensanchamiento de la misma, siendo escasa la participación de mesoporos. Este tipo de evolución de la porosidad ha sido puesto de manifiesto en trabajos anteriores [19-21,52-57] para materiales similares, concluyendo que, cuando se utiliza dióxido de carbono como gas oxidante, el grado de activación (el porcentaje de gasificación) puede utilizarse razonablemente como criterio para obtener carbones de distinta microporosidad y distribución de tamaño de microporos.

El carbón R0, con un porcentaje de quemado muy similar a A0 presenta, a la vista de la forma de la isoterma, una distribución de tamaños de microporos distinta (mayor proporción de microporos de mayor tamaño) a la de A0. Ello demuestra la gran influencia del método de preparación (uso de vapor de agua en lugar de CO_2) sobre la porosidad del producto resultante.

Las diferencias en distribución de porosidad de los carbones activos no oxidados se cuantifican en la Tabla 3.4, donde se muestran los porcentajes de cantidad adsorbida a varias presiones relativas respecto de la total a $P/P_0=0.95$.

Así, el carbón B0 presenta una distribución de microporos muy estrecha y homogénea (con un 83% de microporos estrechos) que va ensanchando al pasar a M0 y aún más a A0. En cualquiera de los



TABLA 3.4

Cantidades adsorbidas de N_2 a 77K a varias presiones relativas (referidas a la cantidad adsorbida a $P/P_0=0.95$) en carbones no oxidados

CARBON	$n_{0.01}/n_{0.95}$ (%)	$n_{0.1}/n_{0.95}$ (%)	$n_{0.3}/n_{0.95}$ (%)
BØ	83	94	97
MØ	80	91	94
AØ	72	88	93
RØ	57	71	80

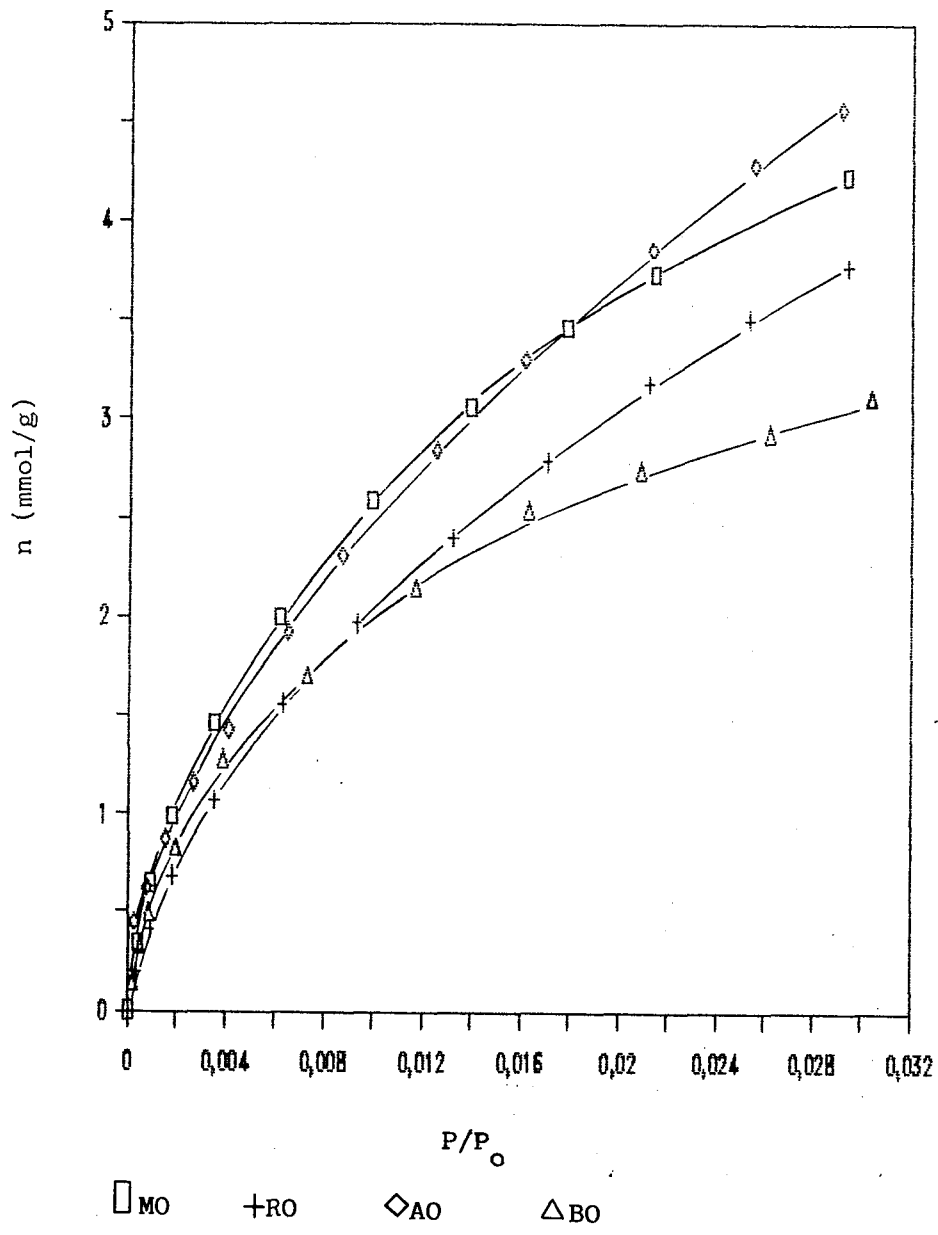
tres carbones, la proporción de mesoporos es inferior al 7%. En el caso del carbón RØ, la fracción de mesoporosidad es apreciable ($\approx 20\%$) y la distribución de tamaño de microporosidad mucho más heterogénea (a presión relativa 0.01, sólo un 57% del volumen de poros está lleno).

Las isotermas de adsorción de CO_2 a 273K para los carbones no oxidados (Figura 3.2) corroboran la información deducida con N_2 , si bien sólo en lo referente a la microporosidad de menor tamaño, única cubierta por el CO_2 . El carbon BØ muestra una microporosidad estrecha, aumentando considerablemente la cantidad adsorbida al pasar de este carbón a MØ, indicativo de una primera etapa en el proceso de activación con dióxido de carbono, en la que fundamentalmente se crean nuevos microporos; posteriormente, al pasar a AØ, existe una disminución de la cantidad adsorbida en la zona de menores



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

Figura 3.2
 Isotermas de adsorción de CO₂ a 273K
 Carbones No Oxidados



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

presiones relativas, indicativo del ensanchamiento de los microporos ya existentes. La baja cantidad de CO_2 adsorbida por el carbón R0 comparada con los otros, es concordante con la distribución de microporosidad tan amplia que se deducía de la adsorción de N_2 .

La aplicación del método D-R a las isothermas de adsorción permite deducir el volumen de microporos, V_0 , del carbón, junto con el parámetro D, relacionado con el tamaño medio de dichos microporos.

En las Figuras 3.3 y 3.4 se muestran, como ejemplo, las representaciones D-R de las isothermas de adsorción de N_2 a 77K y CO_2 a 273K para los cuatro carbones no oxidados.

Para N_2 a 77K, existe un único tramo lineal en los carbones B0 y M0. Los carbones A0 y R0 presentan dos tramos lineales, algo mejor definidos para A0, y que corresponden a valores de $\log^2 (P_0/P)$ mayores y menores que 2. La representación D-R para la adsorción de CO_2 a 273K puede ajustarse para todos los carbones a un único tramo lineal, si bien hay algunas desviaciones a muy bajas presiones relativas.

Los valores de V_0 y D deducidos de acuerdo a estas representaciones para la adsorción de N_2 y CO_2 para estos carbones, se presentan en la Tabla 3.5, indicando el rango de presiones relativas en el que han sido deducidos; un único valor indica que se obtiene un único tramo lineal.

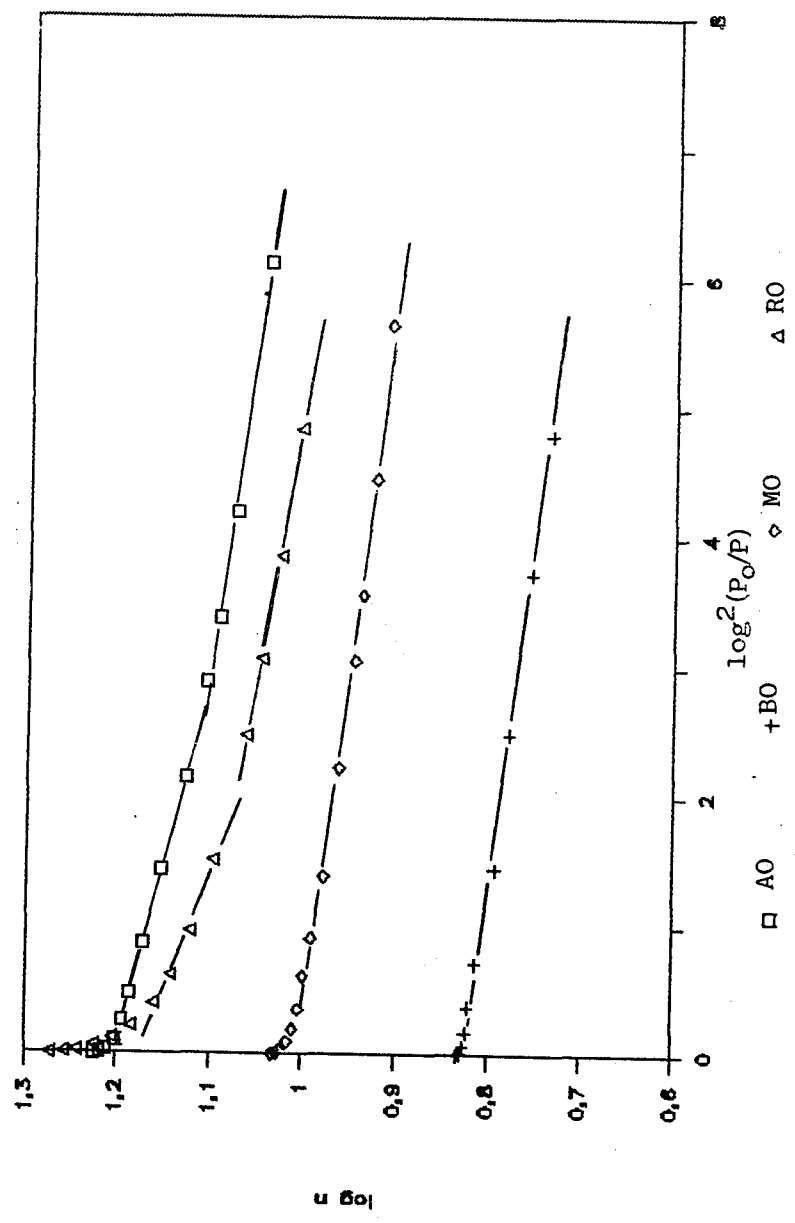
De acuerdo a la Tabla 3.5, los carbones B0 y M0, que presentan un único tramo lineal en la representación D-R para N_2 , tienen una microporosidad homogénea, variando fundamentalmente el volumen de microporos respectivo. En M0 se puede apreciar ya la desviación a presiones relativas más altas, propia



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

FIGURA 3.3

Aplicación del método D-R a las isotermas de adsorción de N₂ a 77K de los carbones activos no oxidados

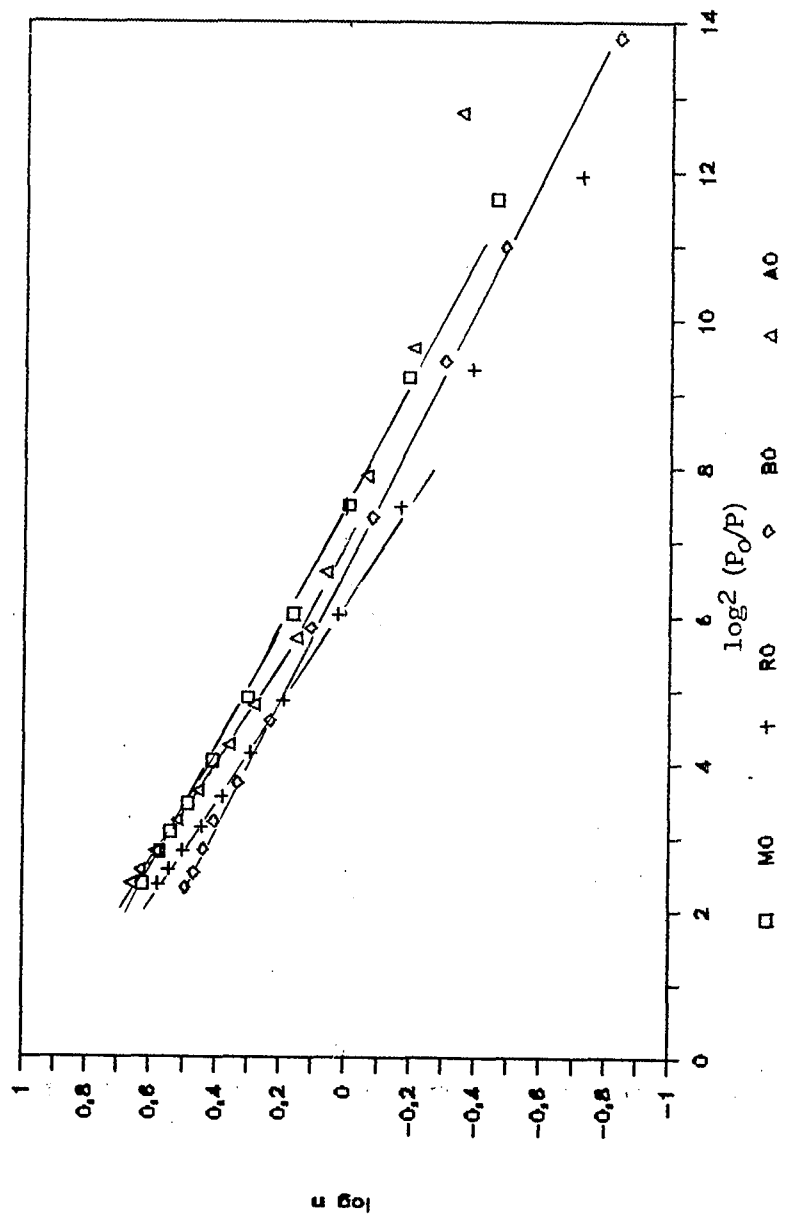




Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

FIGURA 3.4

Aplicación del método D-R a las isotermas de adsorción de CO₂ a 273K para los carbonos activos no oxidados





Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

TABLA 3.5

Valores de V_o (cm^3/g) y D deducidos según el método D-R para la adsorción de N_2 a 77K y CO_2 a 273K. Carbones no oxidados.

CARBON	N_2 77K				CO_2 273K	
	$P/P_o: 0.05 - 0.3$		$P/P_o < 0.03$		$P/P_o: 0.003-0.03$	
	V_o	D	V_o	D	V_o	D
BO	-	-	0.233	0.019	0.242	0.012
MO	-	-	0.352	0.019	0.343	0.012
AO	0.552	0.035	0.500	0.019	0.430	0.015
RO	0.530	0.066	0.446	0.021	0.360	0.015

de la condensación del adsorbato en poros de dimensiones superiores a los microporos.

Los carbones AO y RO muestran dos tramos lineales, lo que indica la existencia de dos distribuciones de microporosidad diferenciadas, cada una de ellas con un tamaño medio de microporos diferente (distinto D), correspondiendo posiblemente la de mayor tamaño (mayor presión relativa) a los denominados supermicroporos [25,38,40]. Ambos carbones, no obstante, difieren en volumen de microporos (total y de menor tamaño), y en distribución de tamaños medios de microporos, siendo más heterogénea para RO que para AO, especialmente en la región de microporos de mayor tamaño.

Por otra parte, el aumento de la heterogeneidad de la distribución de tamaño de microporos hace, como se muestra en la



Tabla 3.5, que los volúmenes de microporos de N_2 sean muy superiores a los deducidos con CO_2 en los carbones con mayor grado de activación, A0 y R0, mientras que ambos volúmenes son casi iguales para B0 y M0. Esto coincide con lo puesto de manifiesto en trabajos anteriores [18-20], justificándose en que el CO_2 registra únicamente la microporosidad de menor tamaño, mientras que el N_2 llena toda la microporosidad.

En suma, para el estudio del efecto producido por los agentes oxidantes sobre los carbones activos, se va a disponer de 4 carbones iniciales (B0, M0, A0 y R0) con diferente volumen de microporos y distribución de tamaños de los mismos. Se encuentra que las diferencias más notables entre B0 y M0 radican en el mayor volumen de microporos de este último, teniendo ambos una microporosidad estrecha y homogénea. Los carbones A0 y R0 se diferencian entre sí y con respecto a los anteriores en el mayor desarrollo de la microporosidad y la creciente heterogeneidad de la distribución de tamaños de la misma, y a su vez, R0 por la mayor contribución de mesoporosidad.

b) Efecto de la oxidación en la porosidad

Los cambios de porosidad que ocurren en el proceso de oxidación pueden seguirse tanto a partir del estudio de las isothermas de adsorción de N_2 a 77K y CO_2 a 273K como de las correspondientes representaciones D-R.

En las Figuras 3.5 a 3.8 se representan las isothermas de adsorción de N_2 a 77K para todos los carbones activos obtenidos; las correspondientes a CO_2 a 273 lo son en las



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

Figura 3.5
 Isotermas de adsorción de N₂ a 77K
 Series A y B

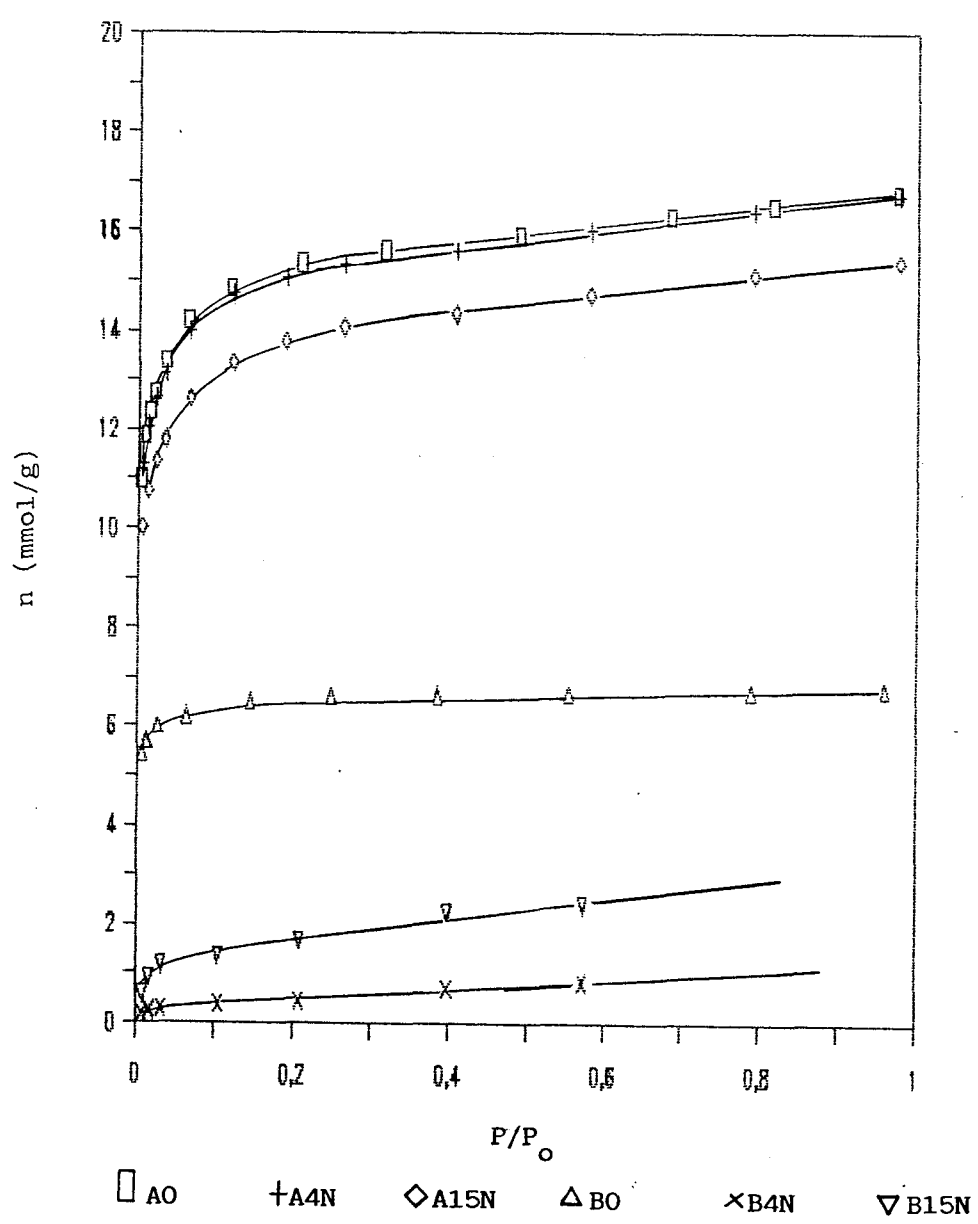




Figura 3.6.a
 Isotermas de adsorci3n de N₂ a 77K
 Series MA y MP

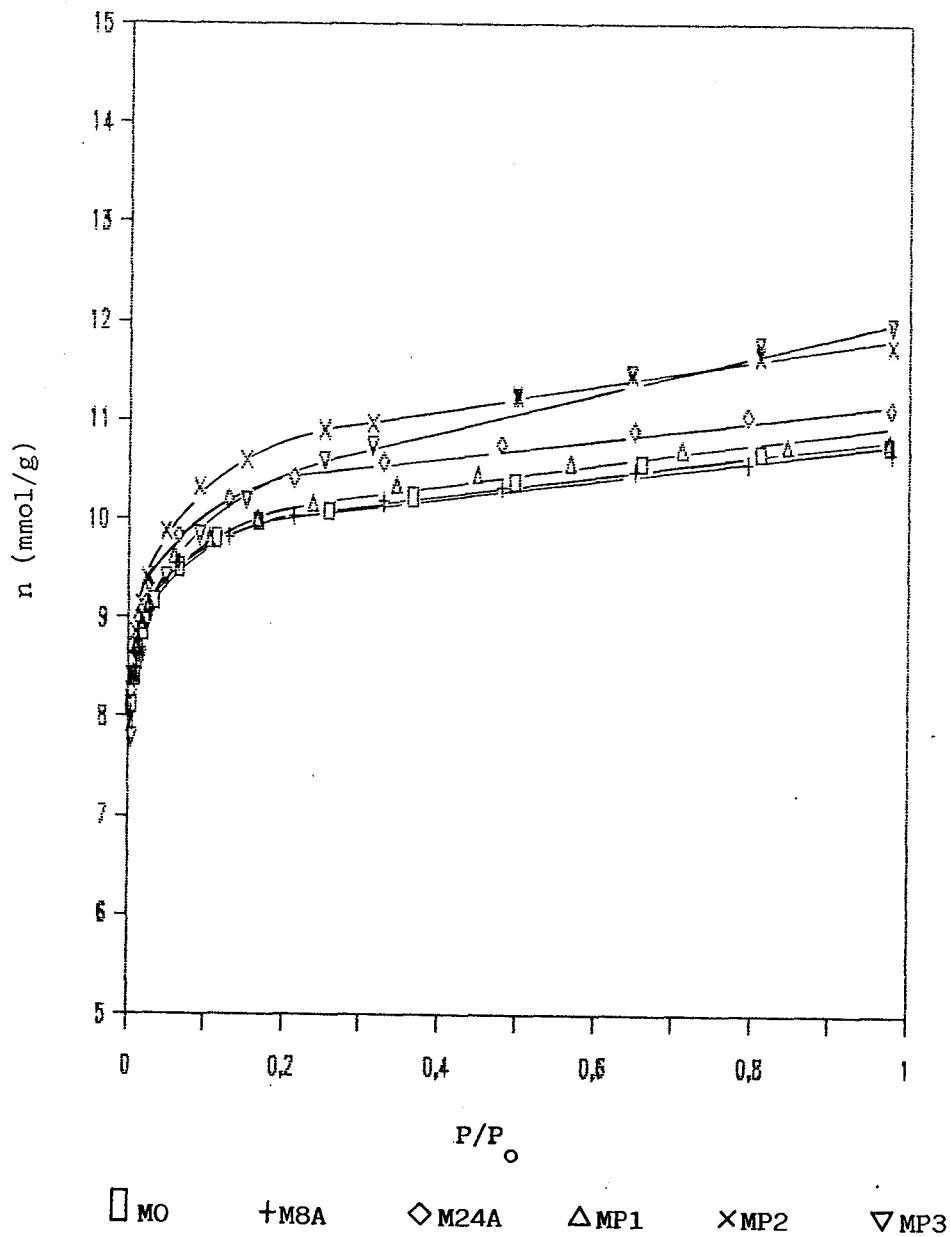
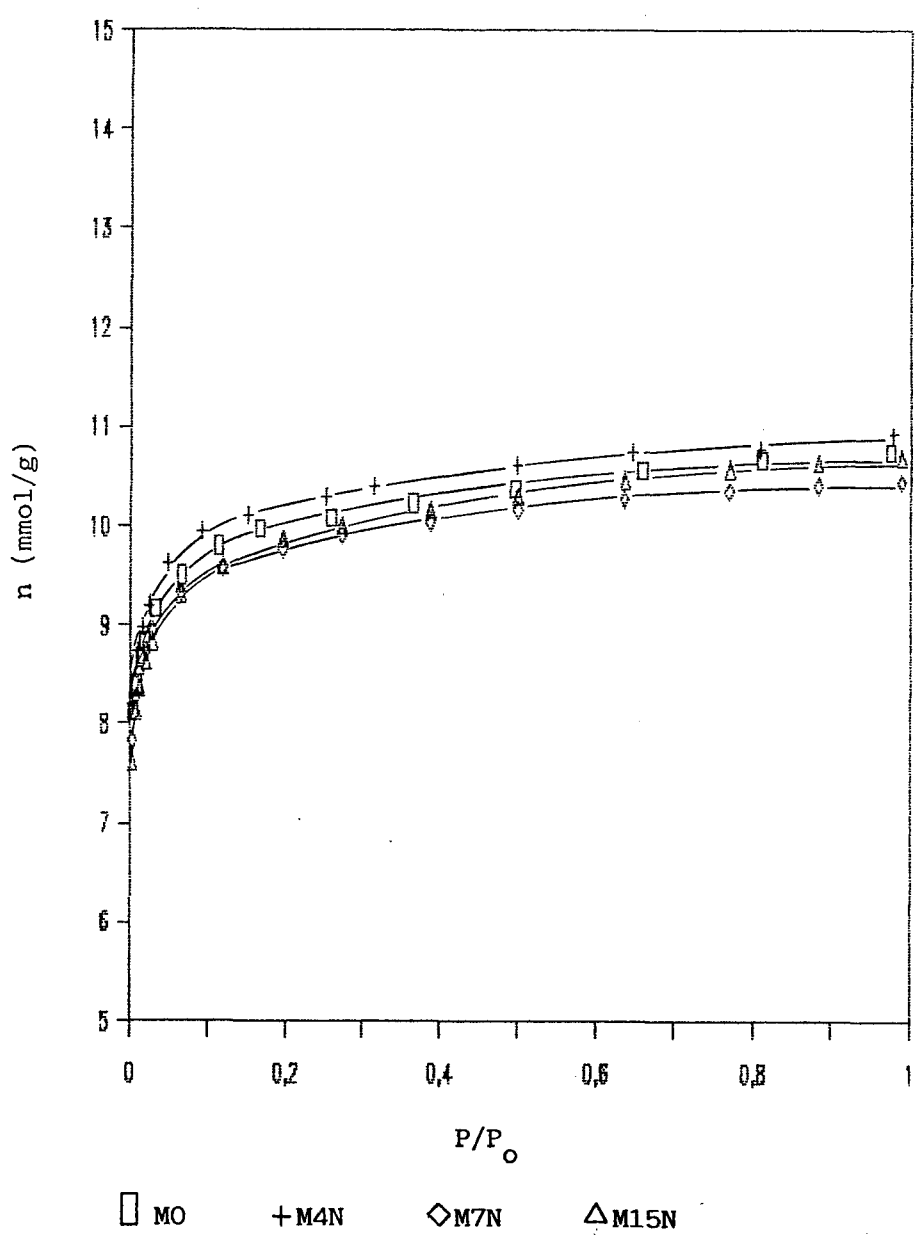




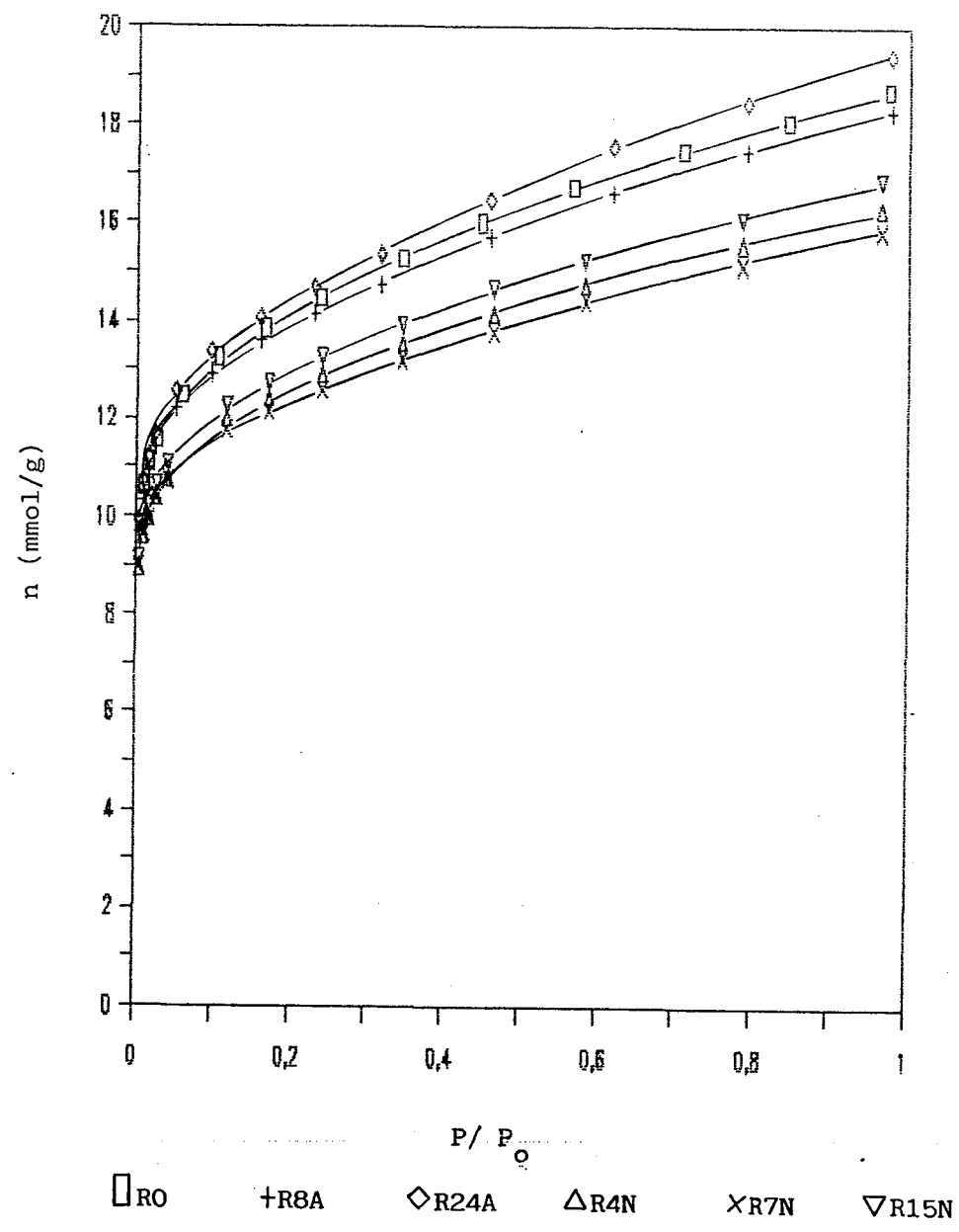
Figura 3.6.b
 Isotermas de adsorción de N₂ a 77K
 Serie MN





Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

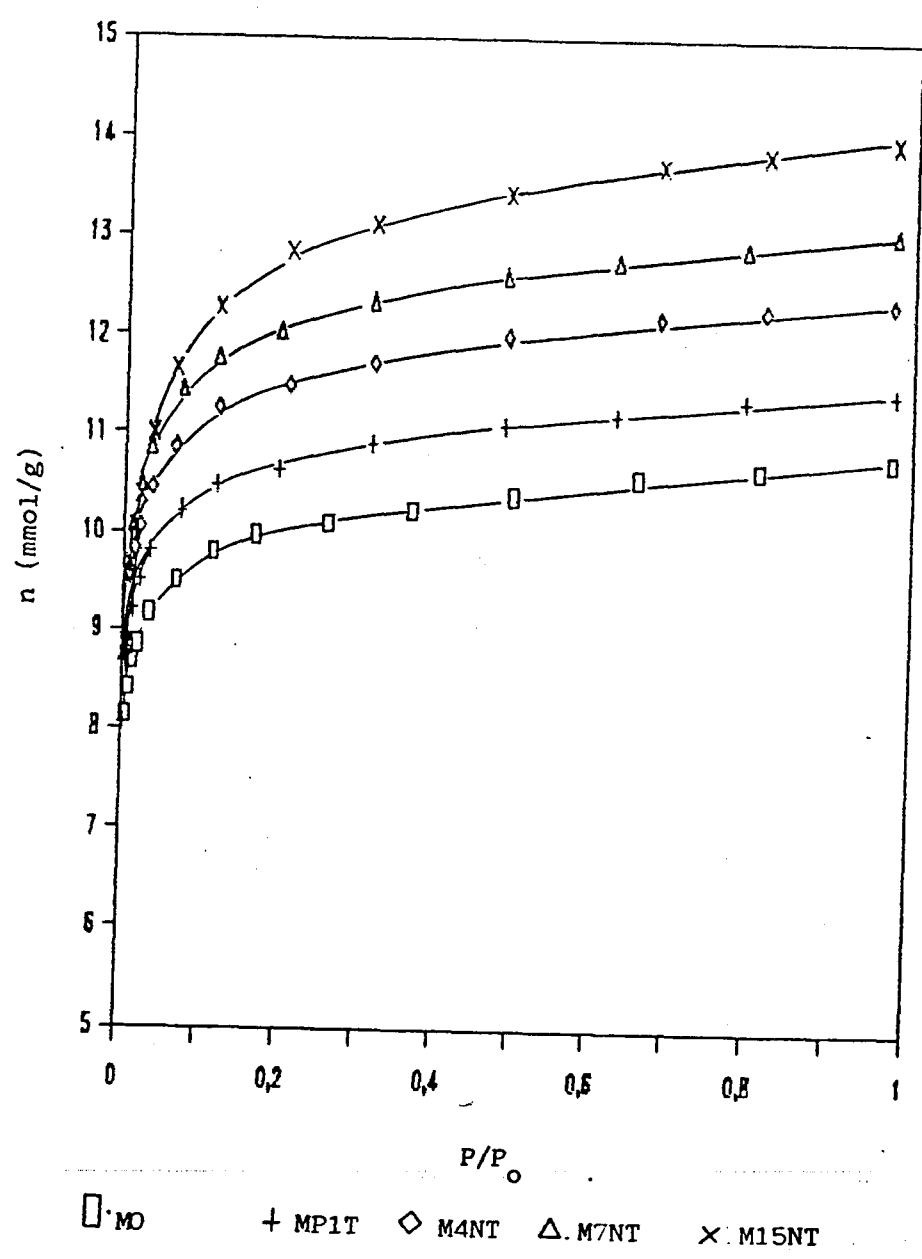
Figura 3.7
 Isotermas de adsorción de N₂ a 77K
 Serie R





Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

Figura 3.8
 Isotermas de adsorción de N_2 a 77K
 Serie MT

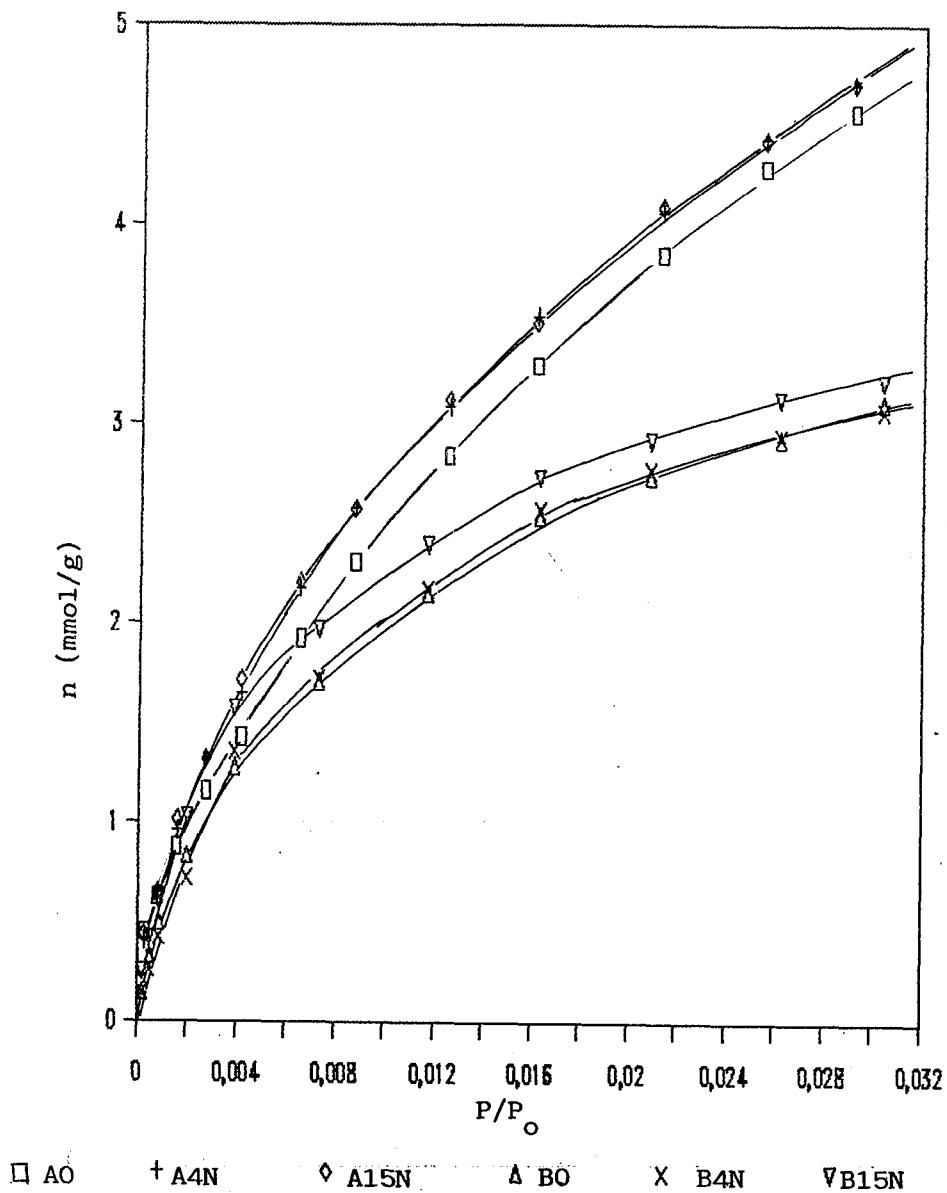




Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

FIGURA 3.9

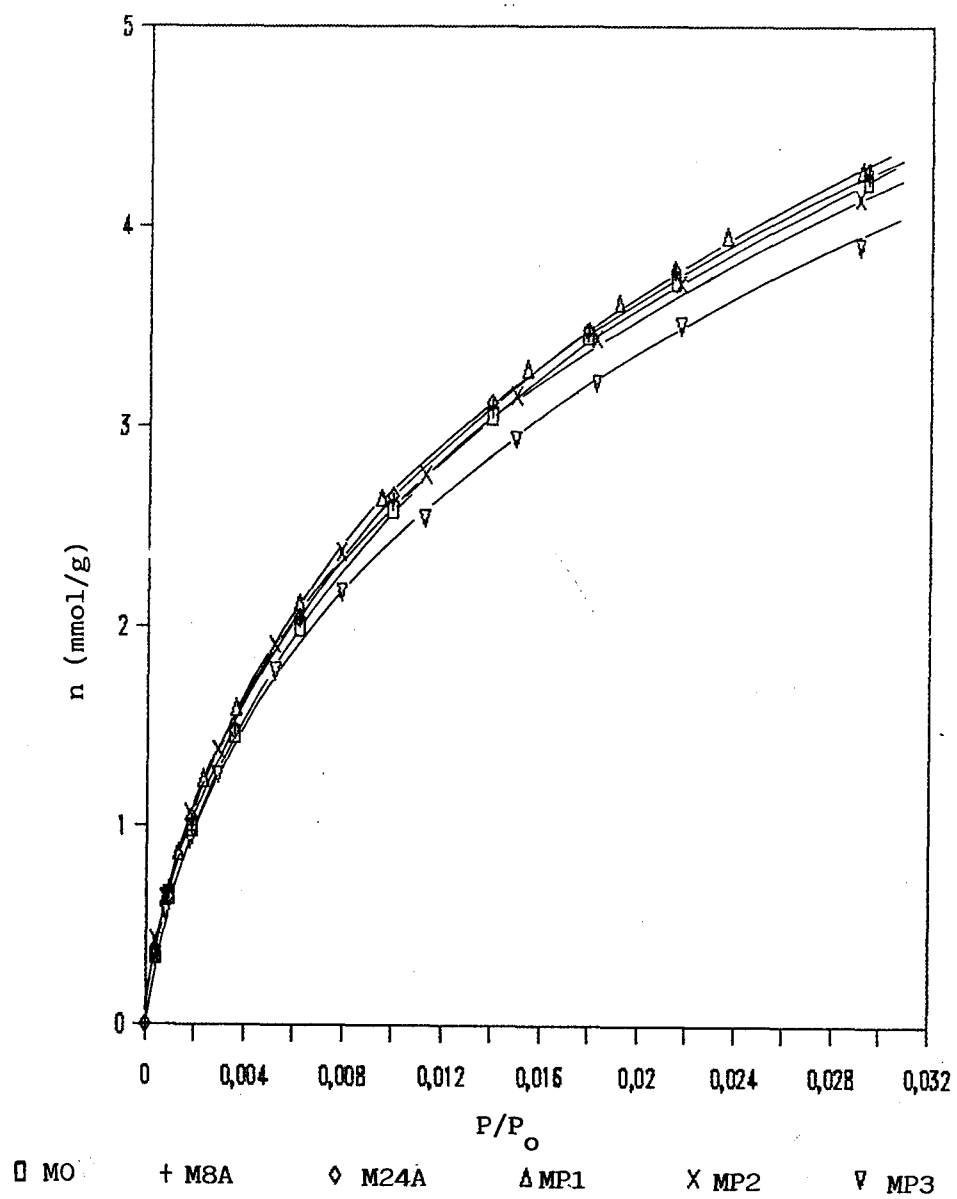
Isotermas de Adsorción de CO₂ a 273K. Series A y B





Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

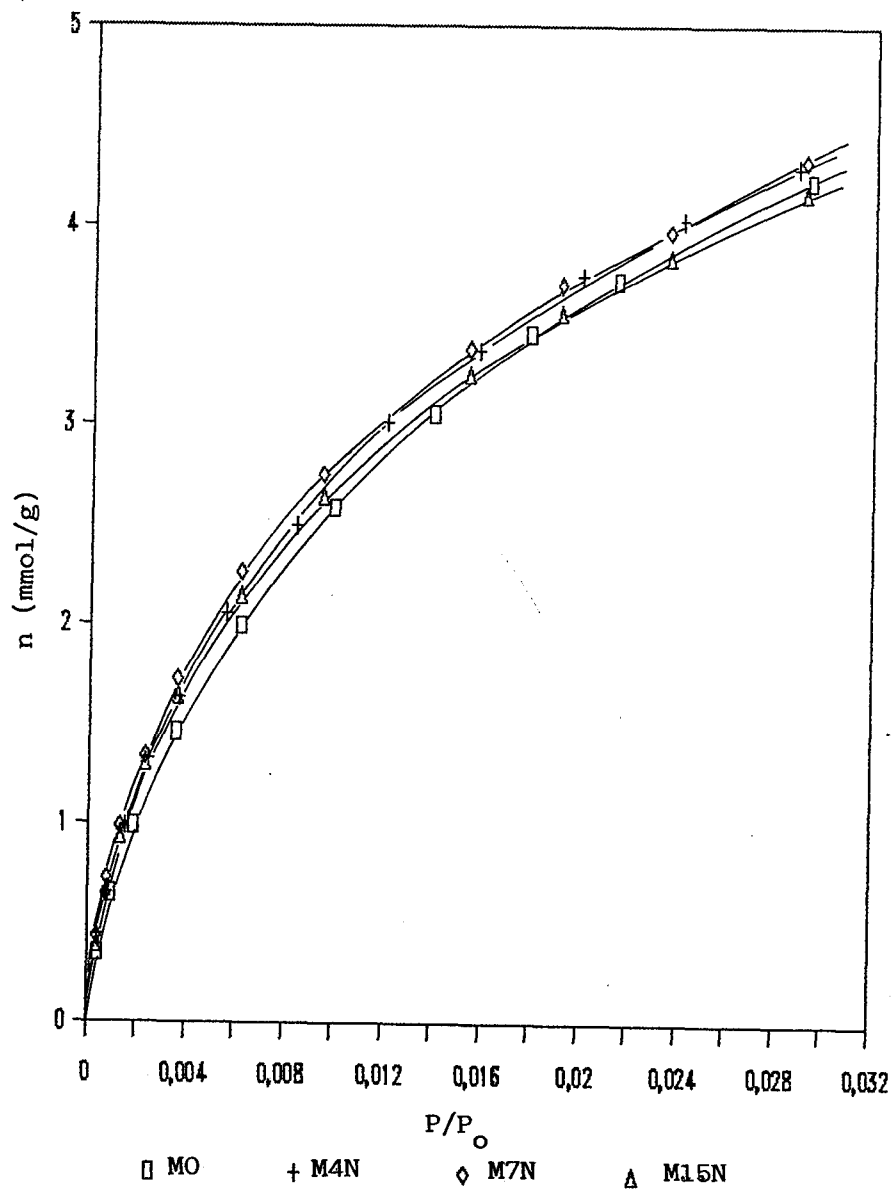
FIGURA 3.10.a
 Isotermas de Adsorción de CO₂ a 273K. Series MA y MP





Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

FIGURA 3.10b
 Isothermas de Adsorción de CO₂ a 273K. Serie MN

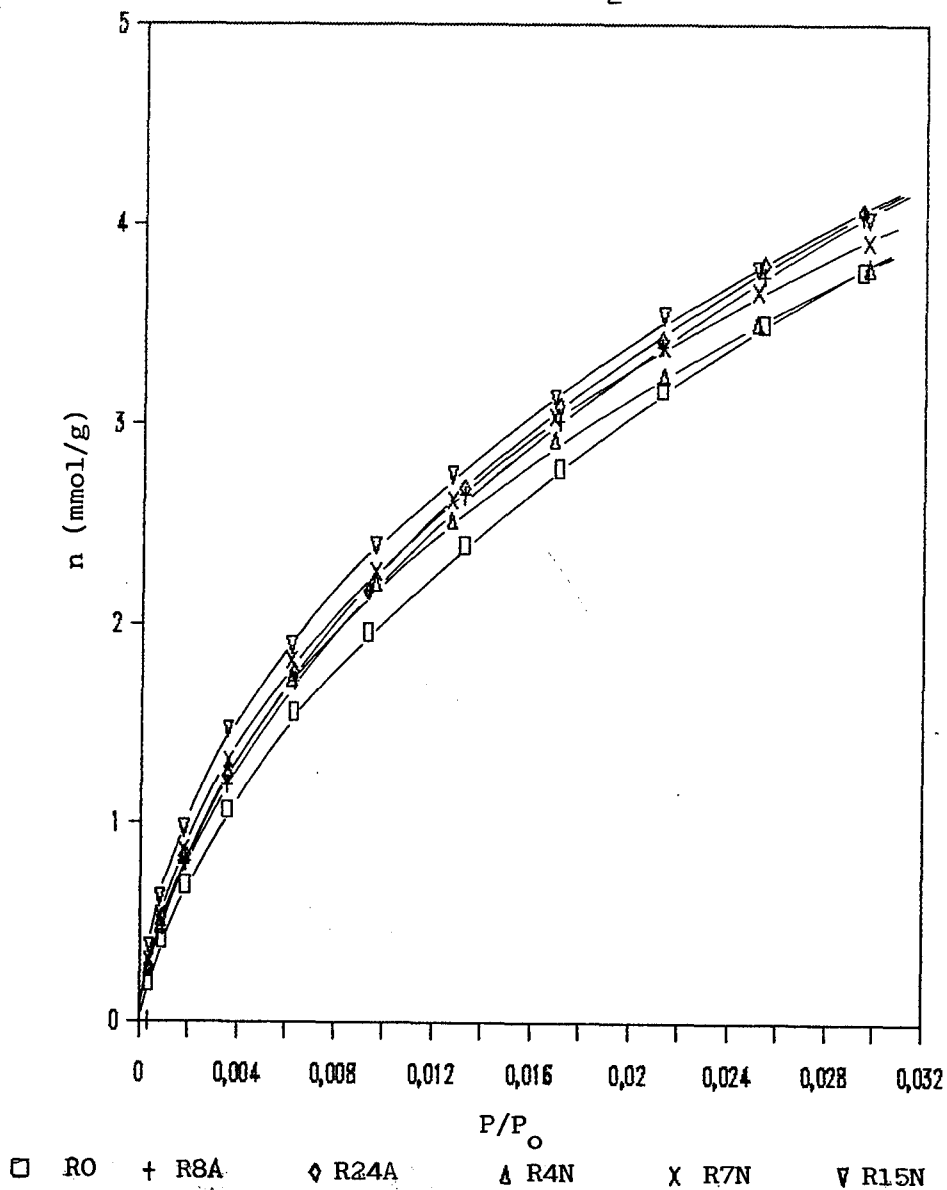




Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

FIGURA 3.11

Isotermas de Adsorción de CO₂ a 273K. Serie R





Figuras 3.9 a 3.11. En ellas se observa que, en general, las isotermas de cada carbón oxidado son muy próximas a las del correspondiente carbón original, tanto para N_2 como para CO_2 , reflejando por tanto, un escaso cambio en la porosidad durante la oxidación. No obstante, hay que exceptuar de esta similitud por razones que posteriormente se justificarán, las isotermas de adsorción de N_2 a 77K de los carbones de la serie MT (Tratados térmicamente en N_2 a 650°C) y de los carbones oxidados de la serie B.

Una forma de analizar los cambios observados en porosidad es a partir de los parámetros que se deducían de las representaciones D-R. A título de ejemplo, se muestran para varios carbones oxidados las representaciones D-R de N_2 a 77K en las Figuras 3.12 y 3.13, y para CO_2 a 273K en las Figuras 3.14 y 3.15. Los valores obtenidos de las mismas; n_0 y D, se recogen en la Tabla 3.6, y los valores calculados de V_0 y Superficie Aparente, A, se recogen en la Tabla 3.7.

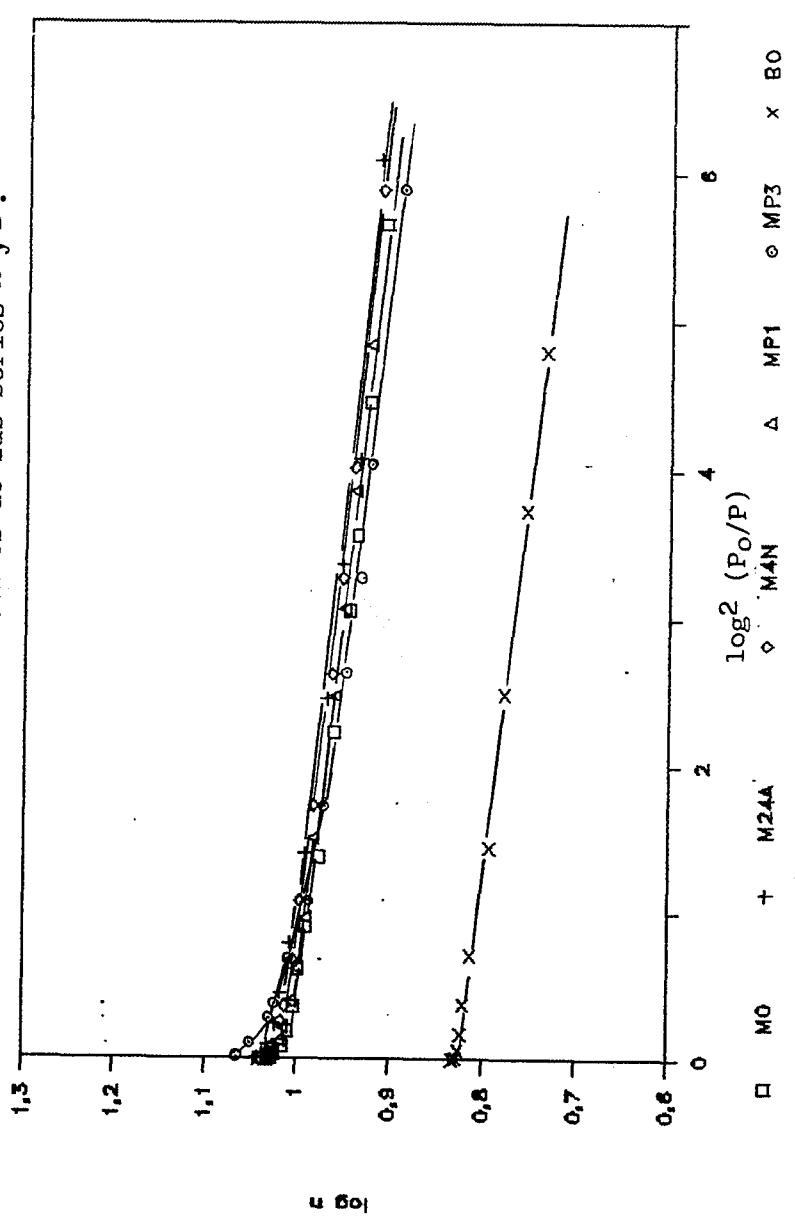
Los cambios en el valor de V_0 del carbón oxidado respecto al no oxidado van a depender, por un lado, del cambio de peso de la muestra durante el tratamiento oxidante, de modo que, si no hay gasificación y se introduce un elevado número de complejos superficiales, V_0 disminuirá. La gasificación del carbón por desorción de grupos superficiales es otro factor a considerar, por modificar la porosidad; de hecho, como temperatura de desgasificación de los carbones previa a la isoterma de adsorción se seleccionó 100°C para evitar que parte de los grupos superficiales se eliminara y pudiera alterarse la porosidad de estos carbones oxidados.

El valor de D, e igualmente las diferencias entre V_0



FIGURA 3.12

Aplicación del método D-R a las isotermas de adsorción de N₂ a 77K de los carbones activos de las series M y B.

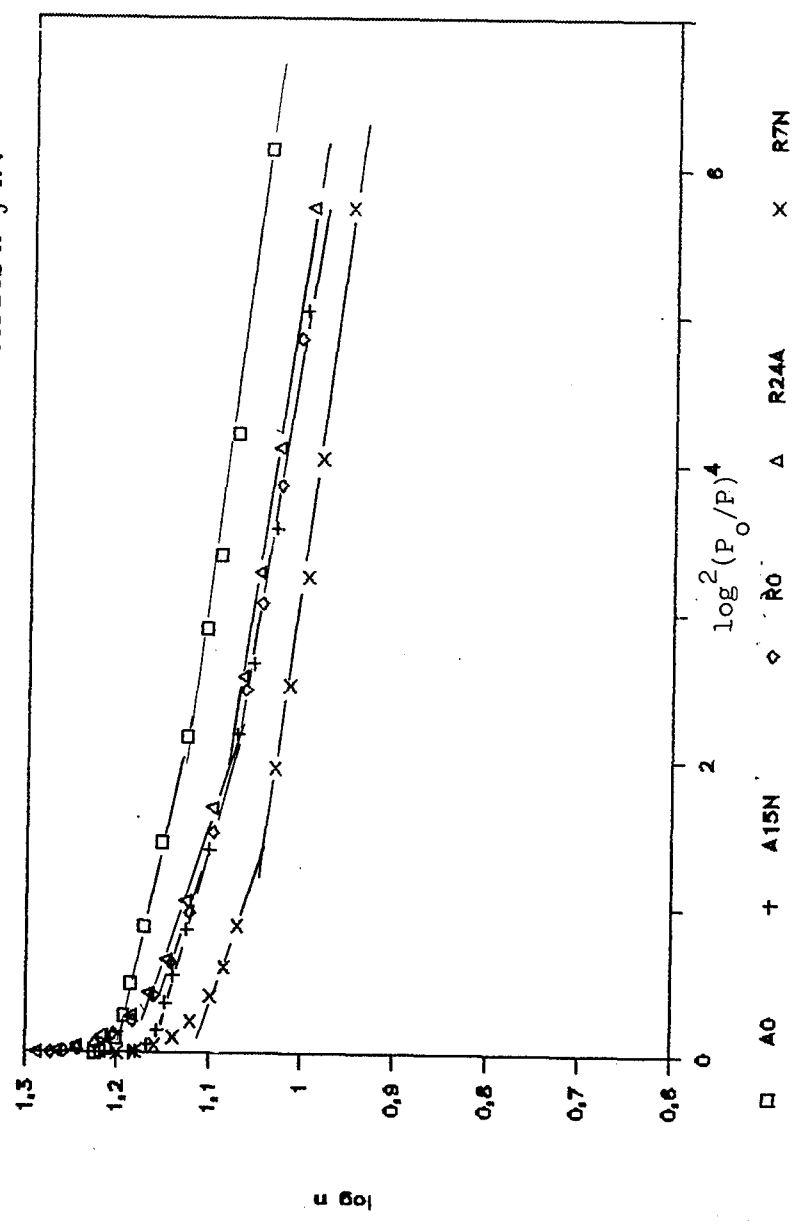




Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

FIGURA 3.13

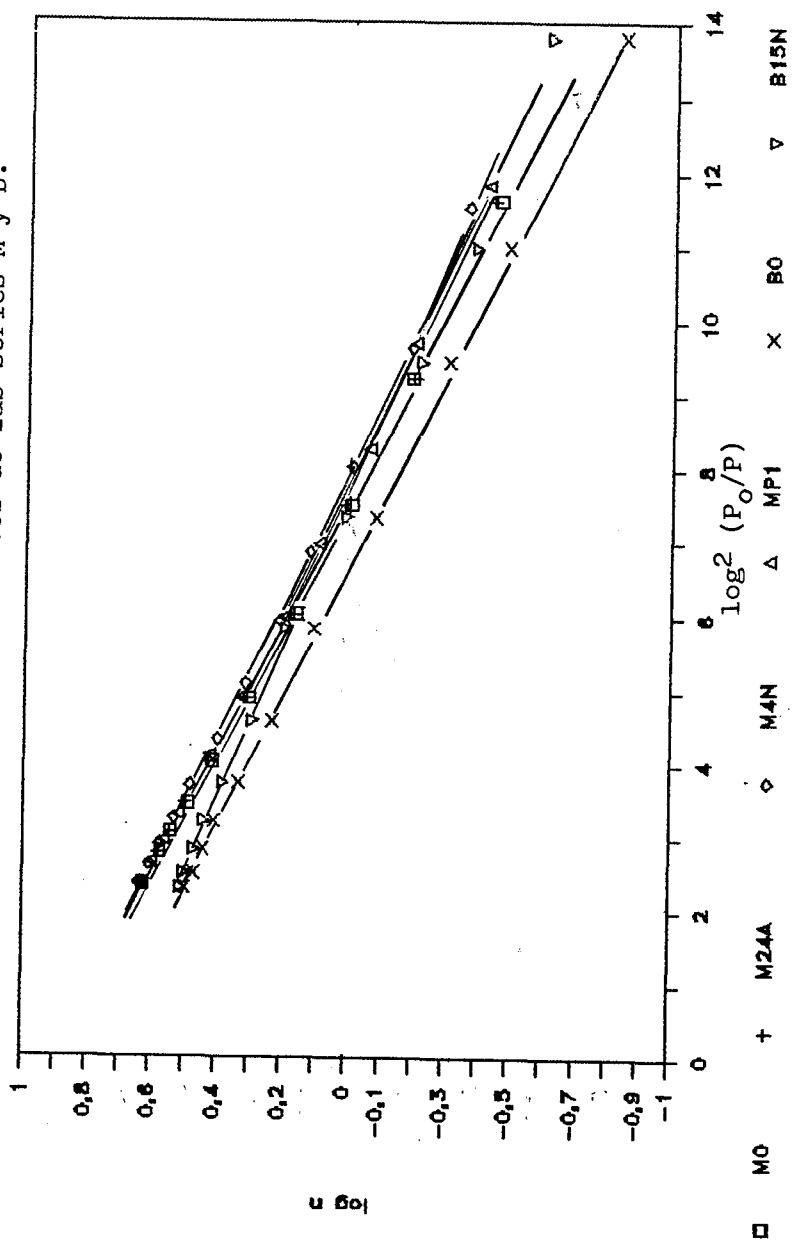
Aplicación del método D-R a las isotermas de adsorción de N₂ a 273K de varios carbones activos de las series A y R.





Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

FIGURA 3.14
 Aplicación del método D-R a las isotermas de adsorción de CO₂ a 273K de varios carbonos activos de las series M y B.





Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

FIGURA 3.15

Aplicación del método D-R a las isotermas de adsorción de CO₂ a 273K de varios carbones activos de las series A y R

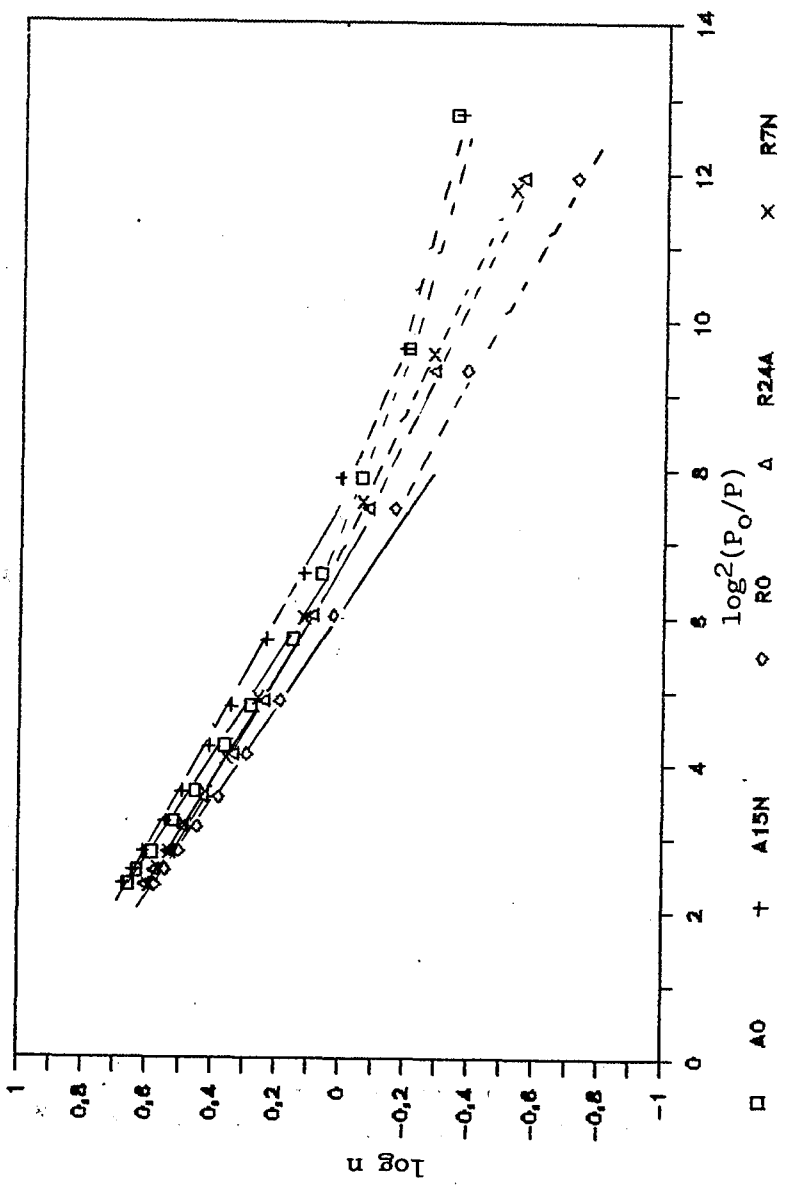


TABLA 3.6

Valores de n_o (mmol/g) y D deducidos según el método D-R para la adsorción de N_2 a 77K y CO_2 a 273K para todos los carbones activos preparados.

CARBON	N_2 77K				CO_2 273K	
	$P/P_o: 0.05-0.3$		$P/P_o < 0.03$		$P/P_o: 0.003-0.03$	
	n_o	D	n_o	D	n_o	D
B0	-	-	6.71	0.0190	5.79	0.115
B4N	-	-	0.75	0.1380	5.94	0.121
B15N	-	-	2.36	0.1410	5.59	0.101
M0	-	-	10.17	0.0192	8.19	0.124
M8A	-	-	10.19	0.0198	8.23	0.123
M24A	-	-	10.60	0.0218	8.18	0.121
M4N	-	-	10.46	0.0202	7.94	0.114
M7N	-	-	9.99	0.0199	7.74	0.109
M15N	10.21	0.0292	9.88	0.0198	7.48	0.110
MP1	-	-	10.26	0.0196	8.03	0.117
MP2	11.09	0.0282	10.52	0.0187	7.79	0.117
MP3	11.01	0.0471	9.90	0.0179	7.42	0.120
MP1T	-	-	10.83	0.0191	-	-
M4NT	-	-	11.72	0.0224	-	-
M7NT	-	-	12.24	0.0223	-	-
M15NT	13.38	0.0406	12.05	0.0230	-	-
A0	15.94	0.0352	14.41	0.0194	10.28	0.152
A4N	15.79	0.0378	14.35	0.0208	9.81	0.137
A15N	14.56	0.0447	12.99	0.0226	9.52	0.133
R0	15.30	0.0663	12.87	0.0211	8.59	0.154
R8A	14.95	0.0616	12.75	0.0209	8.90	0.148
R24A	15.53	0.0636	13.18	0.0217	8.94	0.147
R4N	13.64	0.0664	11.41	0.0184	7.69	0.133
R7N	13.23	0.0598	11.34	0.0178	7.94	0.132
R15N	14.06	0.0701	11.86	0.0200	8.09	0.130



TABLA 3.7

Valores de V_o (cm³/g) y S (m²/g) deducidos según el método D-R para la adsorción de N₂ a 77K y CO₂ a 273K para todos los carbones activos preparados.

CARBON	N ₂ 77K				CO ₂ 273K	
	P/P _o :0.05-0.3		P/P _o <0.03		P/P _o :0.003-0.03	
	S	V _o	S	V _o	S	V _o
BO	-	-	655	0.233	641	0.242
B4N	-	-	73	0.026	658	0.249
B15N	-	-	230	0.082	619	0.234
M0	-	-	992	0.352	908	0.343
M8A	-	-	994	0.353	912	0.344
M24A	-	-	1035	0.368	906	0.342
M4N	-	-	1021	0.363	880	0.333
M7N	-	-	975	0.346	858	0.324
M15N	996	0.354	964	0.342	829	0.313
MP1	-	-	1001	0.355	890	0.336
MP2	1082	0.384	1026	0.364	864	0.326
MP3	1074	0.382	966	0.343	822	0.310
MP1T	-	-	1057	0.375	-	-
M4NT	-	-	1143	0.406	-	-
M7NT	-	-	1194	0.424	-	-
M15NT	1305	0.464	1176	0.418	-	-
AO	1555	0.552	1406	0.500	1139	0.430
A4N	1541	0.547	1400	0.497	1087	0.411
A15N	1424	0.505	1268	0.450	1055	0.399
RO	1493	0.530	1255	0.446	952	0.360
R8A	1459	0.518	1244	0.442	987	0.373
R24A	1515	0.538	1286	0.457	991	0.374
R4N	1331	0.473	1113	0.395	852	0.322
R7N	1290	0.458	1107	0.393	880	0.333
R15N	1372	0.487	1157	0.411	896	0.339



(N₂) y el V₀ (CO₂), serán una medida del ensanchamiento de la porosidad por gasificación del carbón.

La influencia de la oxidación del carbón M0 en la porosidad puede deducirse de la figura 3.16. En ella se han representado los valores de V₀ (N₂) y V₀ (CO₂) para los carbones oxidados respecto de M0. Cabe destacar diferencias significativas respecto de éste sólo para tratamientos oxidantes fuertes o prolongados, tendiendo en general a producirse un ensanchamiento en la porosidad, que afecta esencialmente a los microporos más pequeños (V₀ medido con CO₂ disminuye).

La oxidación con aire es la más suave (cambio casi nulo en V₀ y en la distribución de tamaño de microporos). La acción prolongada del HNO₃ mantiene V₀ (N₂) y disminuye V₀ (CO₂) con respecto a los correspondientes al carbón original. Ello indica que se produce una ligera gasificación que incide fundamentalmente en la microporosidad de menor tamaño.

En el caso del H₂O₂, hay una mayor gasificación del carbón que la que ocurría con el ácido nítrico. El ensanchamiento de la microporosidad se refleja en el mayor descenso en V₀ (CO₂) y el aumento en V₀ (N₂) con respecto al carbón original. Dicho ensanchamiento de la porosidad también se refleja en las representaciones D-R de MP2 y MP3, que presentan dos tramos lineales, con dos parejas de valores de V₀ y D (N₂) -Tablas 3.6 y 3.7-, y corrobora que hay una cierta modificación de la distribución de microporosidad al progresar la oxidación con H₂O₂.

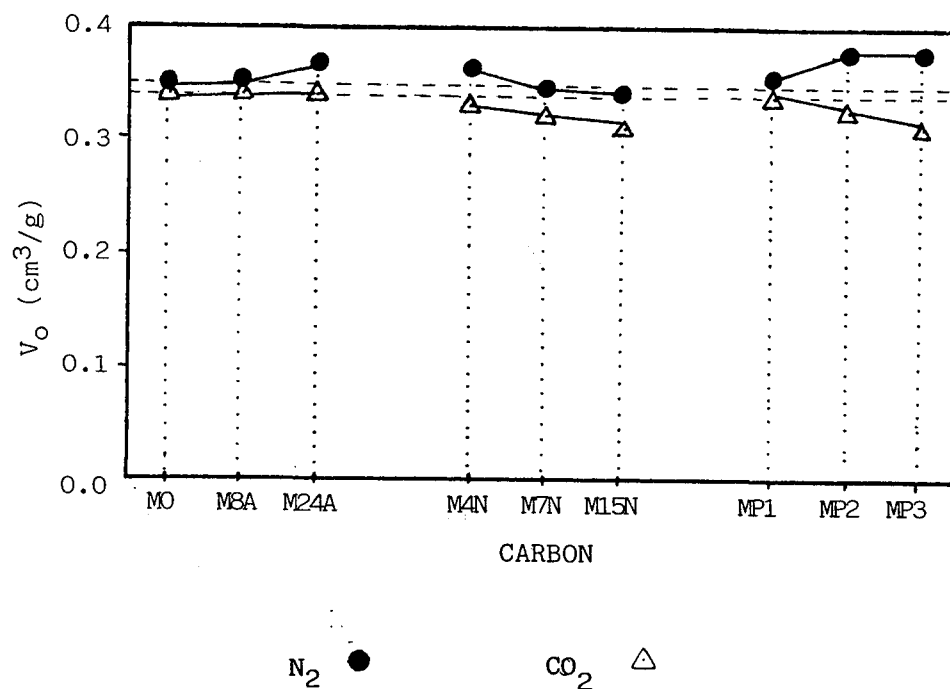
Las isotermas de adsorción de los carbones de la serie MT, procedente de carbones ya oxidados, tratados térmicamente a 650°C



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

FIGURA 3.16

Representación gráfica de V_o (cm^3/g) deducido para N_2 a 77K y CO_2 a 273K para los carbones activos de la serie M.

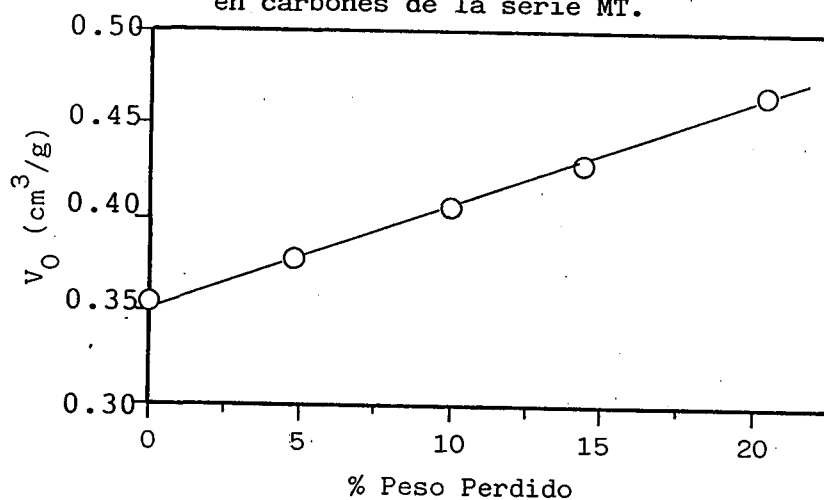




en N_2 son superiores a las del carbón original. De hecho, en la Figura 3.17 se observa una correlación entre el porcentaje de peso perdido durante el tratamiento térmico (Tabla 3.3) y el volumen de microporos de N_2 (Tabla 3.7) medido por el método D-R para cada carbón resultante. Es decir, la eliminación de grupos superficiales produce una gasificación del carbón, aumentando V_0 (N_2) y ensanchándose la distribución de microporos (Aumenta D, como se aprecia en la Tabla 3.6), y por tanto, en presencia de grupos superficiales deben seleccionarse muy cuidadosamente las condiciones de desgasificación de la muestra antes de realizar las isotermas de adsorción, ya el volumen de microporos obtenido aumenta a medida que los grupos superficiales son eliminados de la superficie del carbón.

FIGURA 3.17

Valores de V_0 (cm^3/g) (N_2 , 77K) en función del porcentaje de peso perdido en el tratamiento térmico en carbones de la serie MT.



En suma, se puede racionalizar los efectos observados de la siguiente manera:



- i. El aire oxida al carbón en poca extensión;
- ii. El ácido nítrico y el peróxido de hidrógeno lo oxidan más intensamente;
- iii. En tratamientos prolongados, se produce una cierta gasificación del carbón;
- iv. La eliminación de grupos superficiales por tratamiento térmico produce un aumento considerable del volumen de microporos del carbón.

La acción de un mismo oxidante (ácido nítrico) sobre carbones con distinto volumen de microporos y distribución de porosidad puede deducirse de los valores de V_o (N_2 y CO_2) representados en la Figura 3.18 para los carbones oxidados con nítrico de cada serie.

Ya se ha comentado el caso de un carbón con porosidad media (MO), cuyos cambios en porosidad al tratar con HNO_3 eran pequeños y sólo algo más acusados en la distribución de microporosidad con la extensión del tratamiento.

Cuando la distribución de microporos es más amplia y V_o mayor (series A y R), la oxidación con ácido nítrico produce un descenso de V_o (CO_2) y V_o (N_2) respecto al carbón original. El cambio en los valores de D es pequeño (Tabla 3.6), especialmente para la serie R, cuya porosidad es la de mayor tamaño, de modo que cualitativamente va a ser más notable el efecto de introducción de grupos superficiales que el de gasificación en carbones cuya porosidad inicial es de por sí amplia.

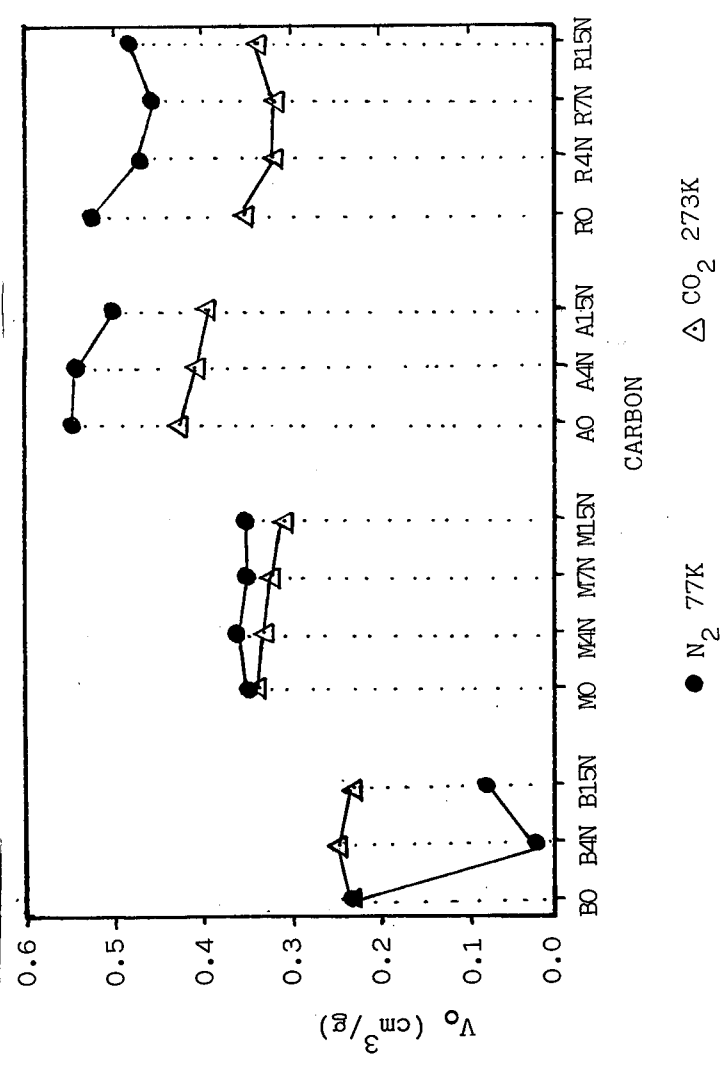
La oxidación de BO con HNO_3 conduce, sin embargo, a



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

FIGURA 3.18

Representación gráfica de V_0 (cm^3/g) de N_2 a 77K y CO_2 a 273K para los carbonos oxidados con ácido nítrico de cada serie preparada





resultados aparentemente distintos. Así, mientras que los valores de V_0 (CO_2) cambian poco respecto de B0, los valores de V_0 (N_2) disminuyen fuertemente (Tabla 3.7); es decir, una parte de la microporosidad se hace inaccesible al N_2 en las condiciones experimentales seguidas, a la vez que D (N_2) crece anormalmente con la oxidación.

Una situación de este tipo es análoga a la que se da en procesos de difusión activada en carbones minerales [127,128], carbones obtenidos de polímeros [129,130] y productos vegetales carbonizados [18,19], donde existen constricciones en la estructura microporosa que hacen que el proceso de adsorción esté controlado por la velocidad de difusión del adsorbtivo, siendo esta muy inferior para N_2 que para CO_2 , básicamente por su menor energía cinética [19,130] (adsorción a 77K frente a 273K para el CO_2), aunque recientemente ha sido sugerido que el CO_2 posee un diámetro cinético ligeramente inferior al de N_2 [131,132] por lo que podría acceder a poros de inferior tamaño.

Por tanto, hay que suponer que en esta serie los grupos superficiales introducidos en el carbón tras la oxidación actúan como constricciones que impiden la entrada de N_2 a los microporos en los productos oxidados (B4N y B15N), provocando que los valores de V_0 y D deducidos de la adsorción de N_2 no sean reales. Este efecto es máximo en el carbón menos oxidado, B4N, disminuyendo para B15N, donde al igual que para el resto de las series, el tratamiento prolongado con ácido nítrico produce un ensanchamiento de la microporosidad.

En síntesis, puede decirse que los tratamientos oxidantes llevados a cabo aquí no afectan sustancialmente a la porosidad



aunque, en general, tienden a aumentar ligeramente el volumen y distribución de tamaños de microporos, siendo las diferencias más significativas conforme se prolongan los tratamientos efectuados, especialmente para agua oxigenada y ácido nítrico. En la oxidación del carbón B0, de porosidad muy reducida, los grupos superficiales bloquean el acceso a los microporos de las moléculas de N_2 .

3.1.3. EVALUACION DE LA TEXTURA QUIMICA SUPERFICIAL DE LOS CARBONES

En este apartado se discutirán, en primer lugar, los cambios químicos producidos en la superficie del carbón por la oxidación y, posteriormente, se intentará evaluar separadamente los distintos grupos superficiales introducidos, tanto por valoración ácido-base como por desorción térmica programada (DTP).

a) Modificación de la naturaleza química de los carbones con el proceso de oxidación.

Uno de los cambios más inmediatos del proceso de oxidación es el observado en el pH del carbón en agua. Así por ejemplo, para diversas muestras de la serie M se han recogido sus correspondientes pH en la Tabla 3.8.

En esta Tabla, se observa que el carbón no oxidado, M0, es básico, mientras que los carbones oxidados presentan un pH



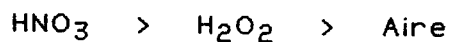
Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

TABLA 3.8

pH en disolución acuosa de varios carbones de la serie M

CARBON	pH
MØ	9.0
M8A	7.4
M24A	7.2
M4N	4.6
M7N	4.4
M15N	3.8
MP1	7.6
MP2	6.2
MP3	4.4

inferior a aquel, tanto más conforme aumenta la extensión de la oxidación, y según la secuencia general de acidez:



Es decir, la oxidación favorece -en distinta medida según el oxidante- la introducción de grupos de oxígeno superficiales ácidos.

Una forma de cuantificar la cantidad de grupos introducida es la valoración de cada carbón con reactivos ácido-base tales como HNaCO_3 , NaOH y HCl en las condiciones descritas en el apartado 2.3.4; los dos primeros permiten la valoración de ácidos

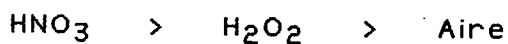


de $pK_a < 4.4$ y de $pK_a < 10.0$ respectivamente [30]; el HCl permitiría la valoración de grupos básicos. Los resultados obtenidos para estas valoraciones se presentan en la Tabla 3.9.

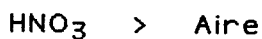
Así, los carbones no oxidados presentan muy poca cantidad de grupos ácidos, y relativamente alta de básicos. La oxidación hace disminuir el número de grupos básicos, a la vez que aumenta considerablemente el número de grupos ácidos medidos, por ejemplo, frente a hidróxido sódico. En cambio, cuando los carbones oxidados se someten a un tratamiento térmico a 650°C - serie MT-, el efecto es el contrario, es decir, el número de grupos ácidos disminuye, ya que se eliminan, a la vez que se recupera el número de grupos básicos hasta una cantidad próxima a la del carbón no oxidado, M0; una causa de ello sería un reordenamiento de las estructuras superficiales por efecto de la temperatura.

Estos cambios observados en el proceso de oxidación van a depender de tres factores conocidos: oxidante, extensión de la oxidación y tipo de carbón.

Para el carbón M0, en las condiciones de oxidación seguidas, la introducción de grupos ácidos por cada oxidante es:



Para el carbón R0, igualmente se obtiene:



Estas secuencias, unidas a las ya deducidas para las variaciones de rendimiento y porosidad, permiten hacer diversas consideraciones sobre los cambios químicos producidos en la superficie de los carbones por la oxidación.

Así, puede decirse que la oxidación con HNO_3 es la que



TABLA 3.9

Cantidad de grupos superficiales (meq/g) deducidos mediante neutralización selectiva para todos los carbones activos.

CARBON	NaOH (meq/g)	HCO ₃ Na (meq/g)	HCl (meq/g)
BO	0.00	0.00	0.43
B4N	0.05	0.00	0.00
B15N	0.16	0.00	0.00
MO	0.03	-0.08	0.50
M8A	0.22	-0.01	0.37
M24A	0.38	0.04	0.30
M4N	1.06	0.46	0.11
M7N	1.38	0.58	0.10
M15N	2.30	1.27	0.02
MP1	0.42	0.07	0.33
MP2	0.76	0.27	0.24
MP3	1.27	0.55	0.14
MP1T	0.15	-0.11	0.62
M4NT	0.49	0.07	0.44
M7NT	0.62	0.08	0.53
M15NT	0.72	0.13	0.48
AO	0.11	-0.04	0.53
A4N	1.23	0.64	0.17
A15N	2.99	1.39	0.10
RO	-0.05	-0.06	0.59
R8A	0.07	-0.03	0.47
R24A	0.20	-0.01	0.40
R4N	0.65	0.28	0.17
R7N	0.86	0.38	0.16
R15N	1.53	0.66	0.11



introduce el mayor número de complejos superficiales estables (Tabla 3.9), puesto que la cantidad valorada de NaOH o NaHCO₃ es máxima. Si se considera que el rendimiento del proceso de oxidación es elevado (>100%), es de suponer que la gasificación ha sido mínima, hecho en concordancia con la escasa variación de la porosidad del material (Figura 3.16).

En las condiciones de oxidación seguidas con H₂O₂, los complejos superficiales inicialmente formados son menos estables que en el caso del HNO₃, de modo que, puesto que la gasificación de los carbones oxidados con agua oxigenada es significativa, una fracción de los mismos se desorbe como CO ó CO₂ durante la oxidación. Ello se refleja en la menor cantidad de grupos superficiales medidos con NaOH (Tabla 3.9), un menor rendimiento que para el HNO₃ (Tabla 3.2), y los cambios notables observados en la distribución de la microporosidad (aparición de 2 tramos en la representación D-R, Figura 3.12 y Tabla 3.6).

La oxidación llevada a cabo con aire es muy poco enérgica -rendimiento muy próximo al 100%, poco cambio en la porosidad y escasa introducción de grupos superficiales-, si bien una extensión más prolongada del tratamiento tiende fundamentalmente a gasificar el carbón, al igual que sucede en las activaciones con CO₂ o vapor de agua [29,31], ya que de hecho, el aire es un agente activante aunque con características diferentes a aquellos [29-32,133]. No es, pues, el método más adecuado para modificar la naturaleza química de estos carbones.

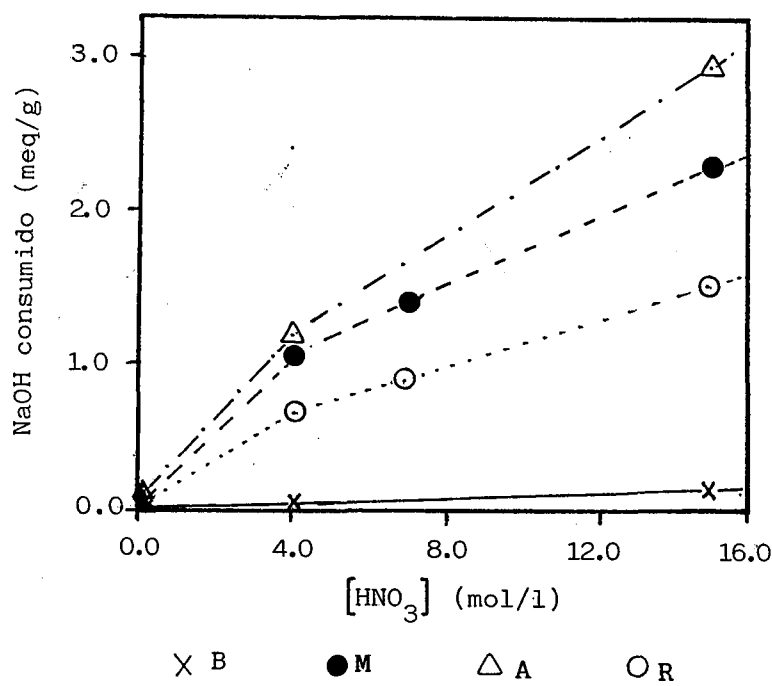
La influencia de la extensión del tratamiento y de la porosidad en la cantidad de grupos superficiales introducidos puede deducirse a partir de la Figura 3.19, donde se representa



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

FIGURA 3.19

Influencia de la porosidad del carbón y la concentración de HNO_3 en la cantidad de grupos superficiales introducidos





Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

la cantidad de grupos ácidos medidos con NaOH en función de la concentración de ácido nítrico para las distintas series de carbones.

En todos los casos, se observa claramente una proporcionalidad entre número de complejos superficiales introducidos y la concentración del oxidante (Figura 3.19 para HNO_3) o el tiempo de oxidación para agua oxigenada y aire, Tabla 3.9. Esta proporcionalidad en el caso del HNO_3 se cumple bien, al menos a concentraciones superiores a 4N.

Asimismo, de la Figura 3.19 se deduce que, según el carbón, los grupos superficiales son introducidos en mayor cantidad según la secuencia:



En principio, a mayor desarrollo de la microporosidad, (por su alta contribución en estos carbones) la naturaleza química del sólido estaría más afectada por el HNO_3 (mayor accesibilidad y número de centros activos). Por tanto, la secuencia esperable sería la de cantidades adsorbidas de N_2 a P/Po cercanas a 0.3, donde se completa el llenado de microporos (Figura 3.1):



Esta secuencia es distinta de la anterior. En cambio, cuando la comparación se hace con las isothermas de adsorción de CO_2 a 273K (Figura 3.2), el orden encontrado sí coincide con la secuencia de la acidez. Parece, por tanto, que es sólo la microporosidad de menor tamaño la que juega un papel predominante para el ataque del oxidante, localizándose los grupos oxígeno de forma mayoritaria en este tipo de microporos, por presentar una



mayor superficie expuesta al HNO_3 . De hecho, los cambios de porosidad que se detectan cuando los carbones oxidados son tratados térmicamente a 650°C en N_2 eliminándose parte de los complejos superficiales (Serie MT), corresponden a la zona de microporos de menor tamaño; las isoterma de adsorción de N_2 a 77K de estos carbones (Figura 3.8) son aproximadamente paralelas a presiones relativas superiores a 0.3, diferenciándose a presiones relativas inferiores.

Cabe destacar también que el número de grupos ácidos valorado para los carbones de la serie B parece anormalmente bajo; sin embargo, la oxidación se ha producido, lo que lleva a un descenso en la cantidad adsorbida en las isoterma de adsorción de N_2 a 77K , que no ocurría para el CO_2 a 273K (Figuras 3.5 y 3.9 respectivamente), lo que se interpretaba por la formación de grupos oxígeno capaces de bloquear el acceso del N_2 hacia los microporos (apartado 3.1.2). Por tanto, debe suponerse que estos mismos grupos pueden impedir el acceso de los iones OH^- (aq) de elevado tamaño hacia los grupos superficiales más internos, por lo que esta técnica no daría un valor real del número de grupos ácidos presentes en estos carbones.

En suma, en las condiciones de oxidación utilizadas, se introducen grupos ácidos, más con ácido nítrico que con agua oxigenada y aire. La oxidación, asimismo, parece correlacionarse con la microporosidad de menor tamaño del carbón medida con CO_2 a 273K .



b) Diferenciación de los grupos superficiales según su acidez

Como ya se ha comentado, los carbones no oxidados presentan muy pocos grupos ácidos y una cierta cantidad de grupos básicos, valorables con HCl (Tabla 3.9).

Puesto que estos carbones se sometieron a un tratamiento con hidrógeno (apartado 2.1), sería esperable que la cantidad existente de grupos básicos fuese mínima (tan sólo permanecerían en la superficie del carbón grupos muy estables, tales como éteres o cromenos [73,74]). En consecuencia, los correspondientes valores de pH deberían ser próximos a 7, consumiendo muy poco HCl -teóricamente nada- para un material exclusivamente constituido por carbono [16,30]. Esto no es así, y en la Tabla 3.9 se observan cantidades consumidas de HCl desde 0.43 meq/g. para B0, hasta 0.59 meq/g. para R0. Por ello, hay que suponer que en el carbón reducido, al contacto con el oxígeno disuelto en el agua, se han producido grupos básicos, a través de mecanismos como el propuesto por Frumkin y col. [30]:



Los lugares reactivos necesarios para esta oxidación podrían originarse en el propio proceso de reducción, en los lugares en que los grupos oxígeno iniciales son desorbidos, quedando una estructura susceptible de oxidación [68]. Estos hechos, explicarían igualmente el incremento de grupos básicos respecto a la carbones iniciales en los carbones correspondientes a la serie MT (Tabla 3.9).

Las cantidades de grupos básicos medidas para los carbones



no oxidados, aunque no muy distintas entre sí, siguen el orden:

$$BO < MO < AO < RO$$

que es igual a la de la correspondiente a la porosidad total, lo que viene a decir que en la basicidad de un carbón influye fundamentalmente su porcentaje de quemado y el agente activante -cabe recordar que el proceso de activación transcurre a través de la formación-descomposición de complejos superficiales en forma distinta para CO_2 que para vapor de agua-, que modifican la superficie activa y la estructura del material.

Tras la oxidación de estos materiales se observa una disminución en la cantidad de grupos básicos y un aumento muy superior en la cantidad de grupos ácidos.

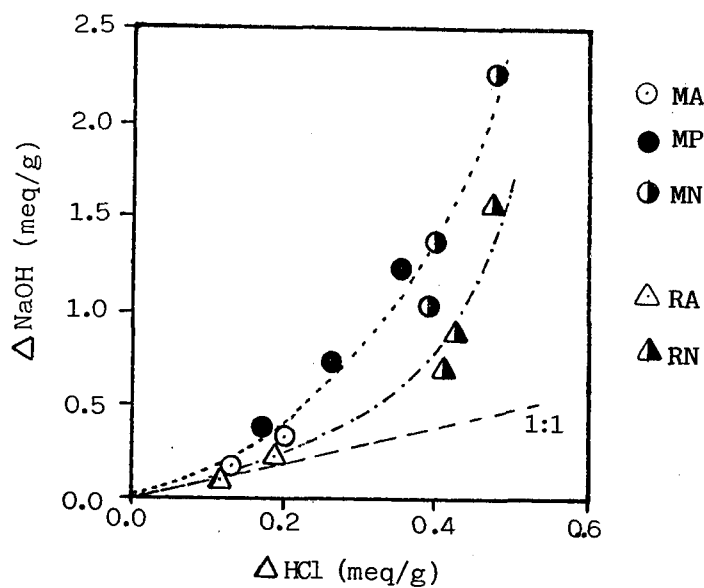
Así, en la Figura 3.20 se ha representado, para los carbones de las serie M y R, el incremento en grupos ácidos y la disminución de los grupos básicos respecto al carbón original, MO. En ella, se observa una representación aproximadamente exponencial, algo distinta en función del carbón de partida y el agente oxidante utilizado, que cuando la oxidación es baja, tiende a ser lineal y con pendiente unidad; esto es, por cada grupo básico que desaparece, se formaría un grupo ácido. En consecuencia, la oxidación podría transcurrir transformando los centros básicos -más reactivos que el resto de la estructura carbonosa frente al ataque de la molécula de oxidante- en grupos ácidos. A medida que la oxidación progresa, cada nuevo grupo introducido ejercerá una influencia sobre los átomos de carbono vecinos, que modificarán su reactividad hacia el oxidante; simultáneamente, la pequeña gasificación que se produce genera nuevos centros activos y, en conjunto, el proceso de oxidación se



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

FIGURA 3.20

Relación entre el incremento de grupos ácidos (medidos con NaOH) y la disminución del grupos básicos (medidos con HCl) con respecto a MO y RO en el proceso de oxidación





Universitat d'Alacant
Universitat de Alicante

favorece notablemente.

Para diferenciar los tipos de grupos ácidos existentes en el sólido se han utilizado reactivos con distinta basicidad [30,69]. De acuerdo con los valores de pK_a del NaOH, éste podría valorar grupos ácidos como fenoles, lactonas y ácidos carboxílicos, suponiendo que su acidez es análoga a los de compuestos orgánicos simples [30]. El HNaCO_3 , por ser una base muy débil, sólo podría valorar ácidos carboxílicos. De este modo, podría diferenciarse qué tipo de grupos introduce cada agente oxidante y no únicamente qué cantidad.

En la Tabla 3.9 puede encontrarse que, en efecto, la valoración con NaHCO_3 registra cantidades de grupos superficiales inferiores a las obtenidas con NaOH, al ser su acidez considerablemente inferior. En algunos casos, especialmente para los carbones menos oxidados -menos ácidos-, se obtienen valores negativos, lo que indicaría que el NaHCO_3 se estaría comportando como ácido débil. Este hecho, también ha sido hallado por otros autores [72].

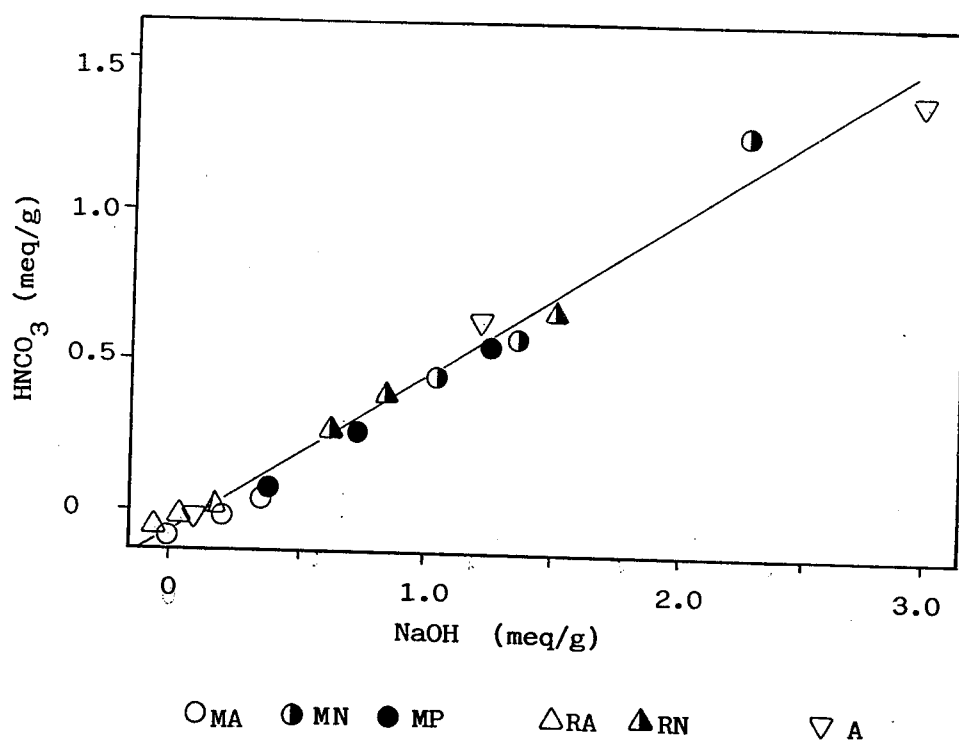
En la Figura 3.21 se ha representado la acidez medida con NaOH frente a la registrada con NaHCO_3 para los carbones de las series M,A y R. La representación no pasa por el origen debido al efecto de los grupos básicos. En general, los datos experimentales se ajustan a una línea recta, coincidente para todos los carbones oxidados, sin importar la porosidad y procedencia del carbón, ni el agente oxidante utilizado. Resultados similares han sido encontrados por otros autores [16,62,71,81], para carbones de origen y condiciones de preparación diferentes a las utilizadas en el presenta trabajo, e



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

FIGURA 3.21

Relación entre las cantidades consumidas (meq/g) de NaHCO_3 y NaOH para los carbonos de las serie A, M y R.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

incluyendo otros reactivos oxidantes, tales como permanganato, persulfato, etc. Dichos autores encuentran relaciones lineales no sólo al comparar cantidades valoradas de NaOH y HNaCO₃, sino también entre cantidades valoradas de NaOH con Na₂CO₃ o NH₄OH, si bien el valor de la pendiente difiere del obtenido aquí. La justificación de estos datos experimentales es, en general, insuficiente; comentarios como "sorprendentemente"[62] o "intrigante" [71] han sido recogidos en la bibliografía y, en todo caso, se concluye que la proporción entre los distintos grupos superficiales existentes permanece constante con la oxidación.

Una justificación más aceptable supondría que el pK_a de cada grupo ácido dependería, no sólo del grupo funcional, sino también de la estructura del resto del anillo aromático al que está unido y de su posición en él. De este modo, el mismo grupo funcional puede presentar valores de pK_a distintos. Ello implicaría que la adscripción de pK_a fijos (los correspondientes a moléculas orgánicas simples) a los grupos ácidos de un carbón tales como ácidos carboxílicos, fenoles, lactonas y anhídridos, carece de sentido, ya que cada grupo funcional presentaría una banda de pK_a. El solapamiento de las distintas bandas suaviza una distribución de acidez, de forma que un reactivo básico valora una fracción de la distribución. Por estas razones, no se han ensayado aquí otros reactivos básicos "diferenciadores" de distintos grupos superficiales como serían el etóxido de sodio, carbonato sódico o hidróxido amónico, optando por el uso de otras técnicas tales como la desorción térmica programada (DTP).



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

En resumen, puede afirmarse que las técnicas de neutralización selectiva son insuficientes para determinar los distintos grupos ácidos de un carbón, posiblemente por el solapamiento de sus pK_a , no distinguiendo diferencias estructurales entre ellos. En contrapartida, presenta la ventaja de ser un método muy simple y rápido para obtener información acerca de la extensión del tratamiento oxidante, muy útil a efectos comparativos.

c) Diferenciación de los grupos superficiales según su estabilidad térmica

El tratamiento térmico de los carbones en atmósfera inerte origina la desorción de los grupos superficiales quimi-sorbidos, mayoritariamente como monóxido y dióxido de carbono.

Asumiendo que ambos gases son productos primarios de la descomposición -es decir, no intervienen en reacciones secundarias entre sí o con el propio carbón-, la representación de la cantidad desorbida de cada gas frente a la temperatura de desorción reflejará de forma indirecta la estructura de los distintos grupos superficiales.

Estas representaciones se muestran en las Figuras 3.22 a 3.26. Asimismo, en la Tabla 3.10 se recogen las cantidades totales desorbidas de CO y CO₂, en milimoles/g, para cada carbón, y que han sido obtenidas por integración (apartado 2.3.2.) de las curvas antedichas.

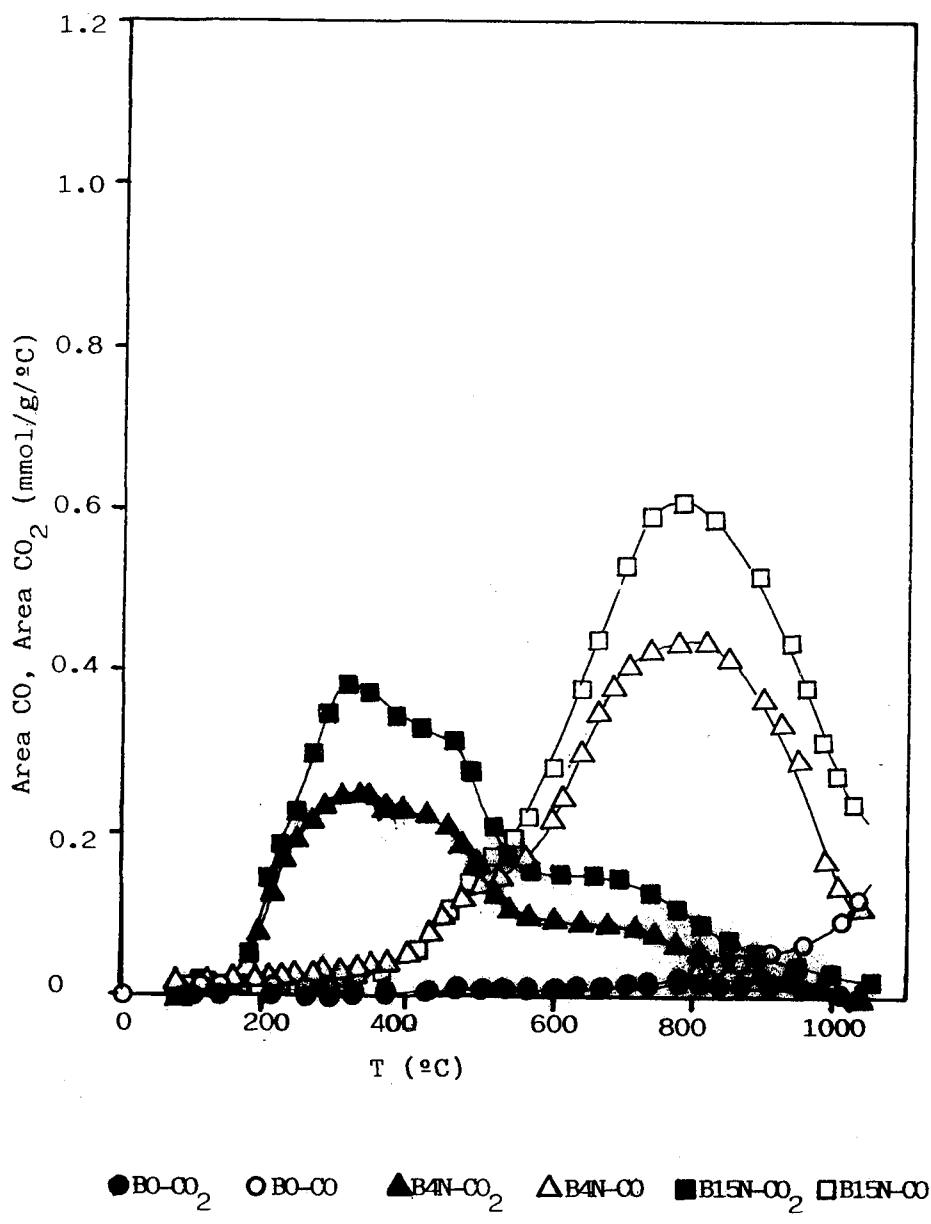
Las curvas de desorción muestran perfiles diferentes para



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

FIGURA 3.22

Curvas de Desorción Térmica Programada. Serie B.

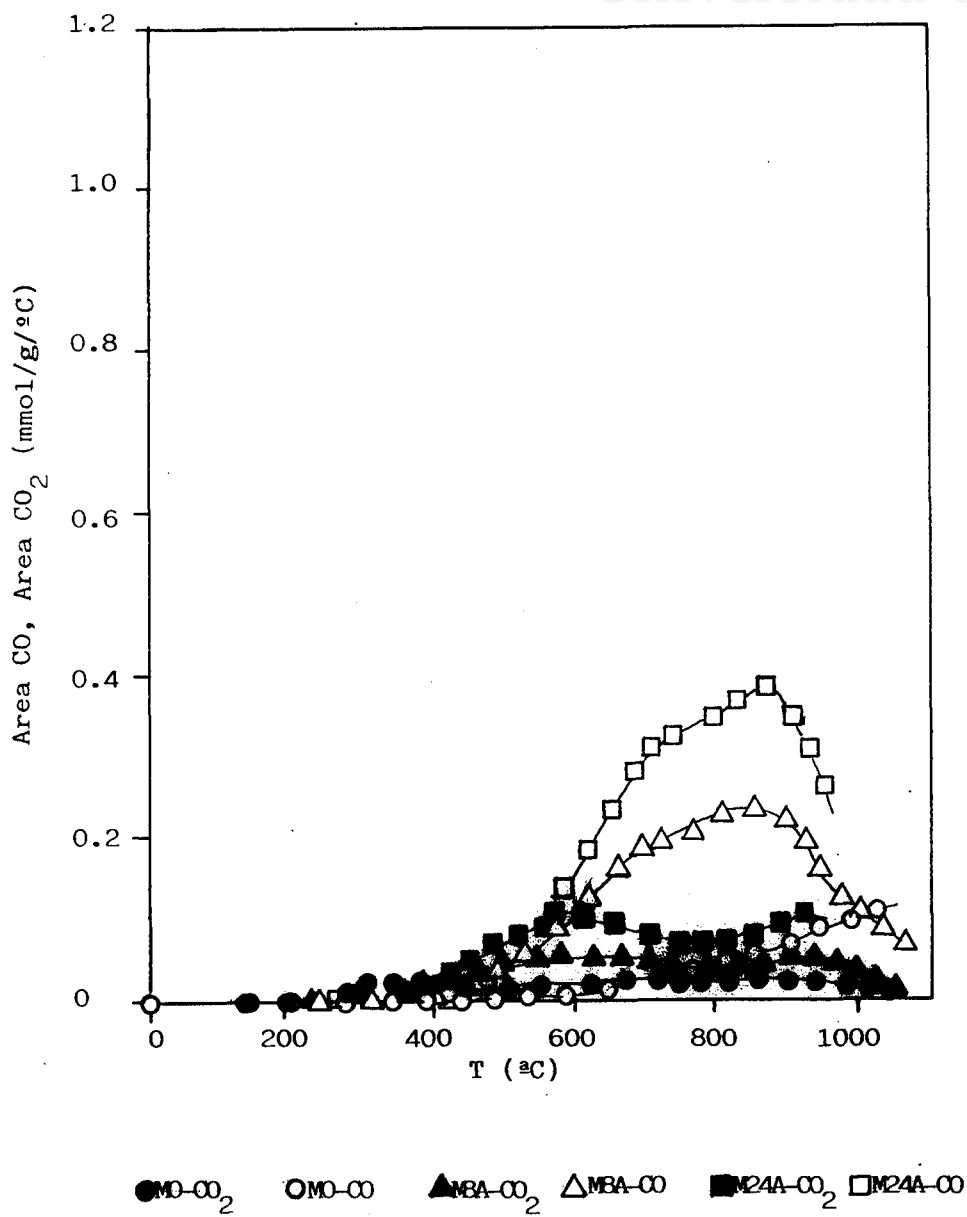




Universitat d'Alacant
 Universitat de Alicante

FIGURA 3.23.a

Curvas de Desorción Térmica Programada. Serie MA

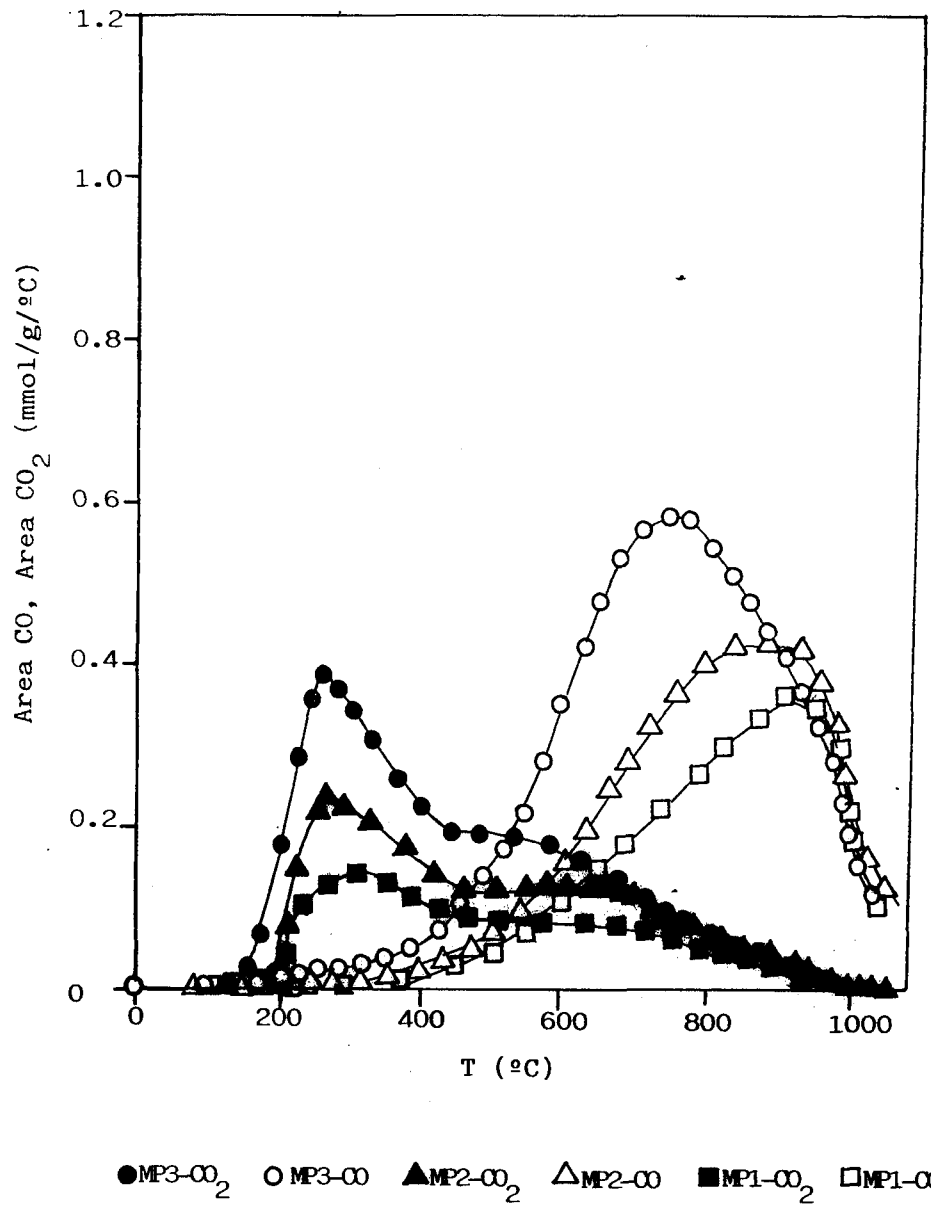




Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

FIGURA 3.23.b.

Curvas de Desorción Térmica Programada. Serie MP

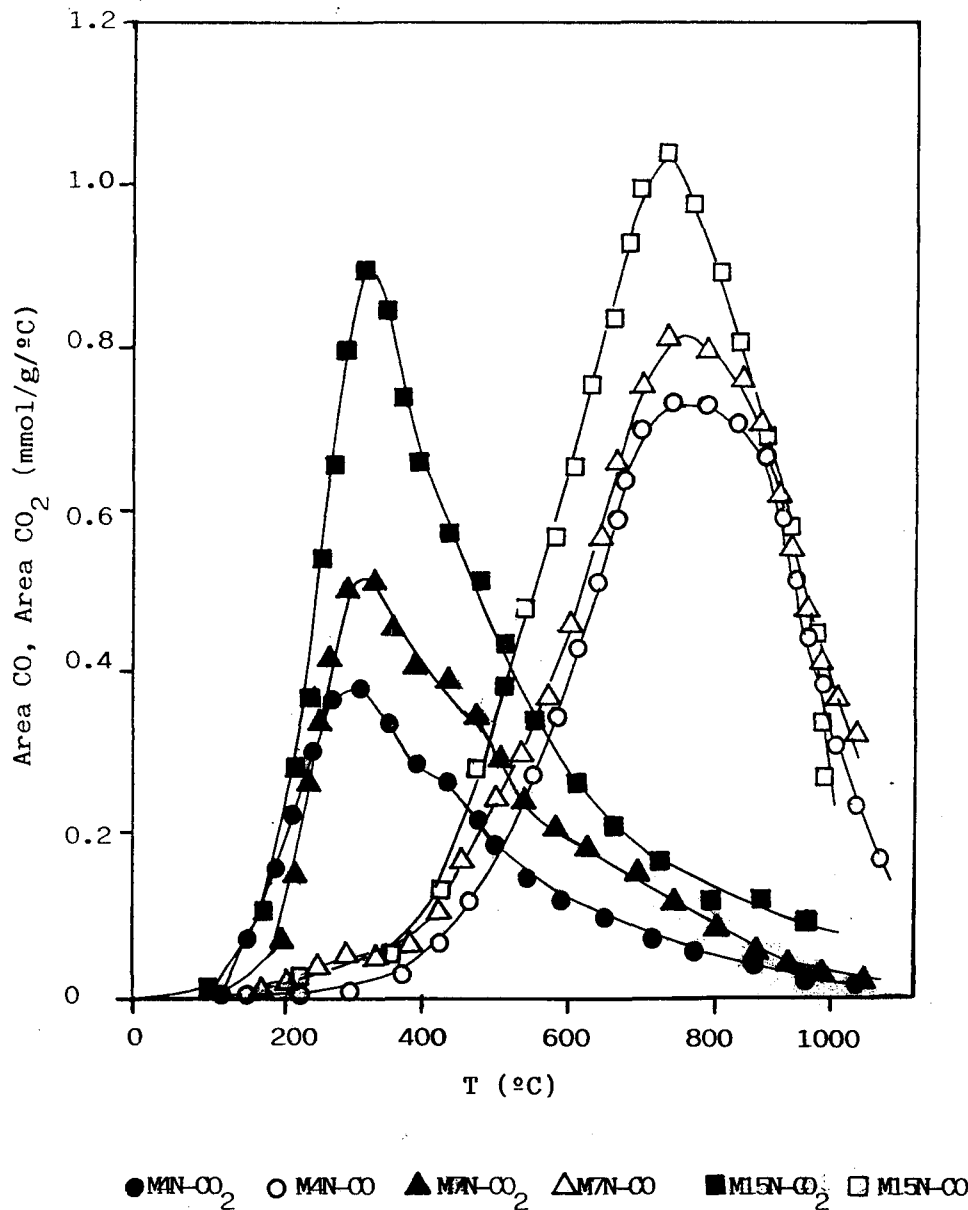




Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

FIGURA 3.23.c.

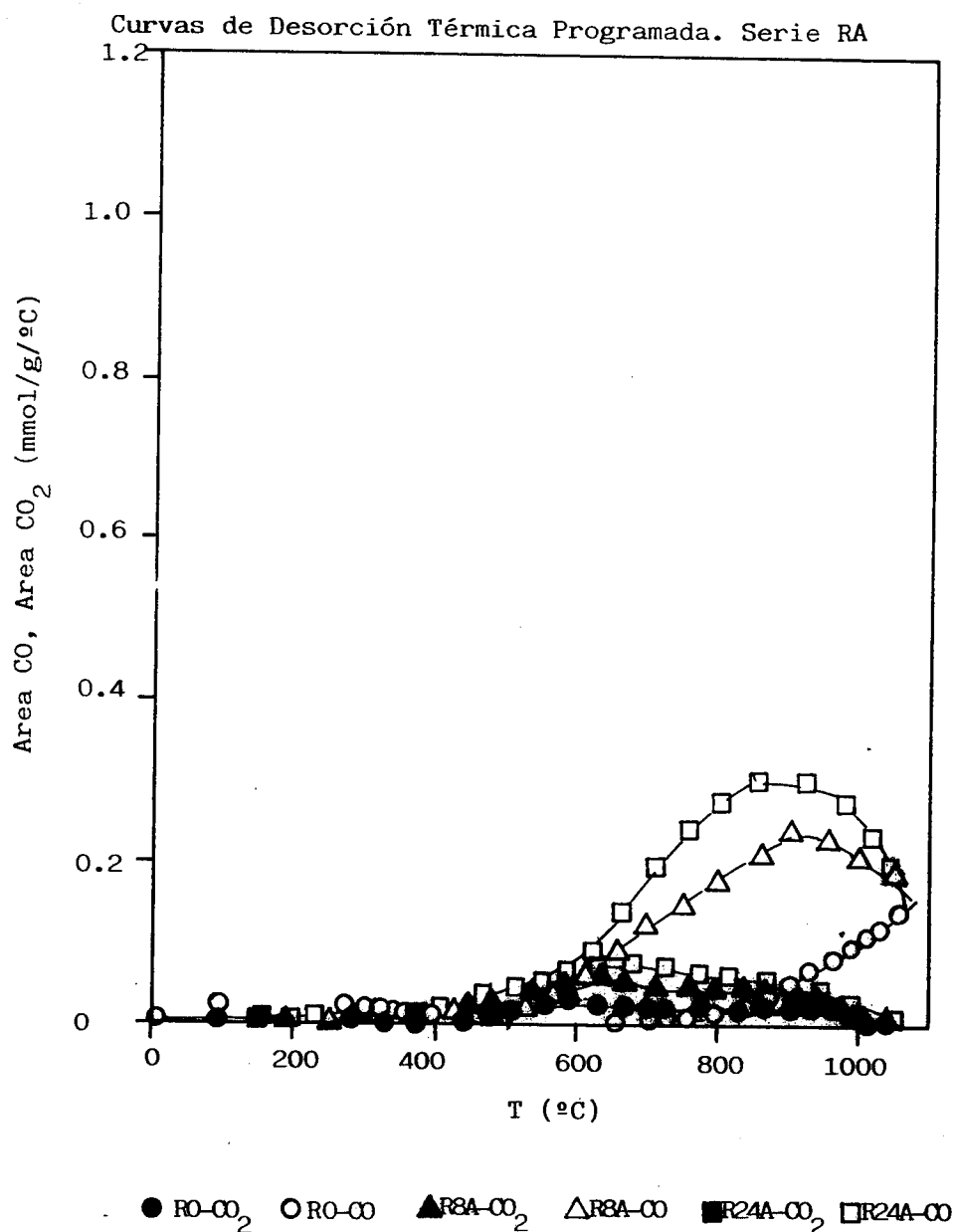
Curvas de Desorción Térmica Programada. Serie MN





Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

FIGURA 3.24.a

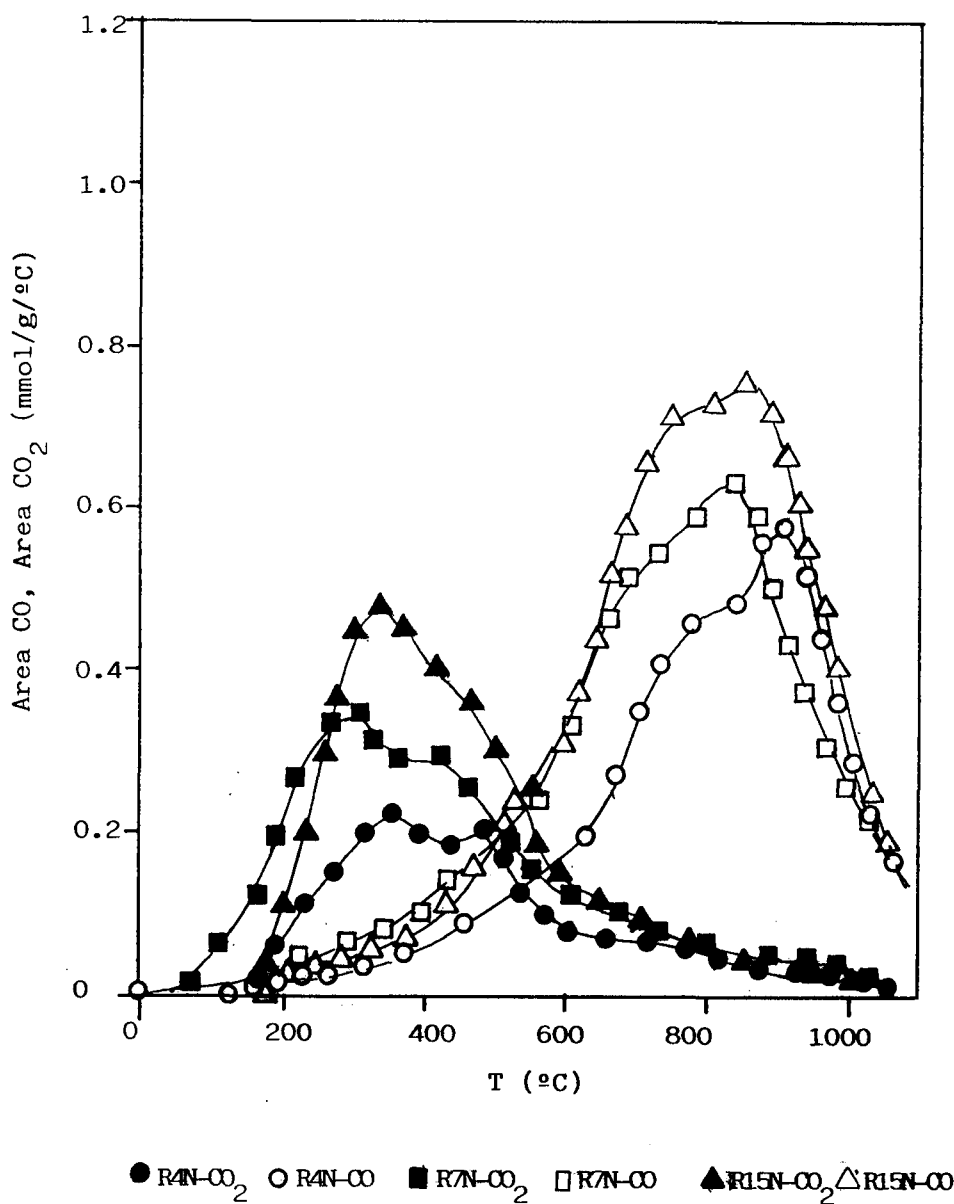




Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

FIGURA 3.24.b

Curvas de Desorción Térmica Programada. Serie RN

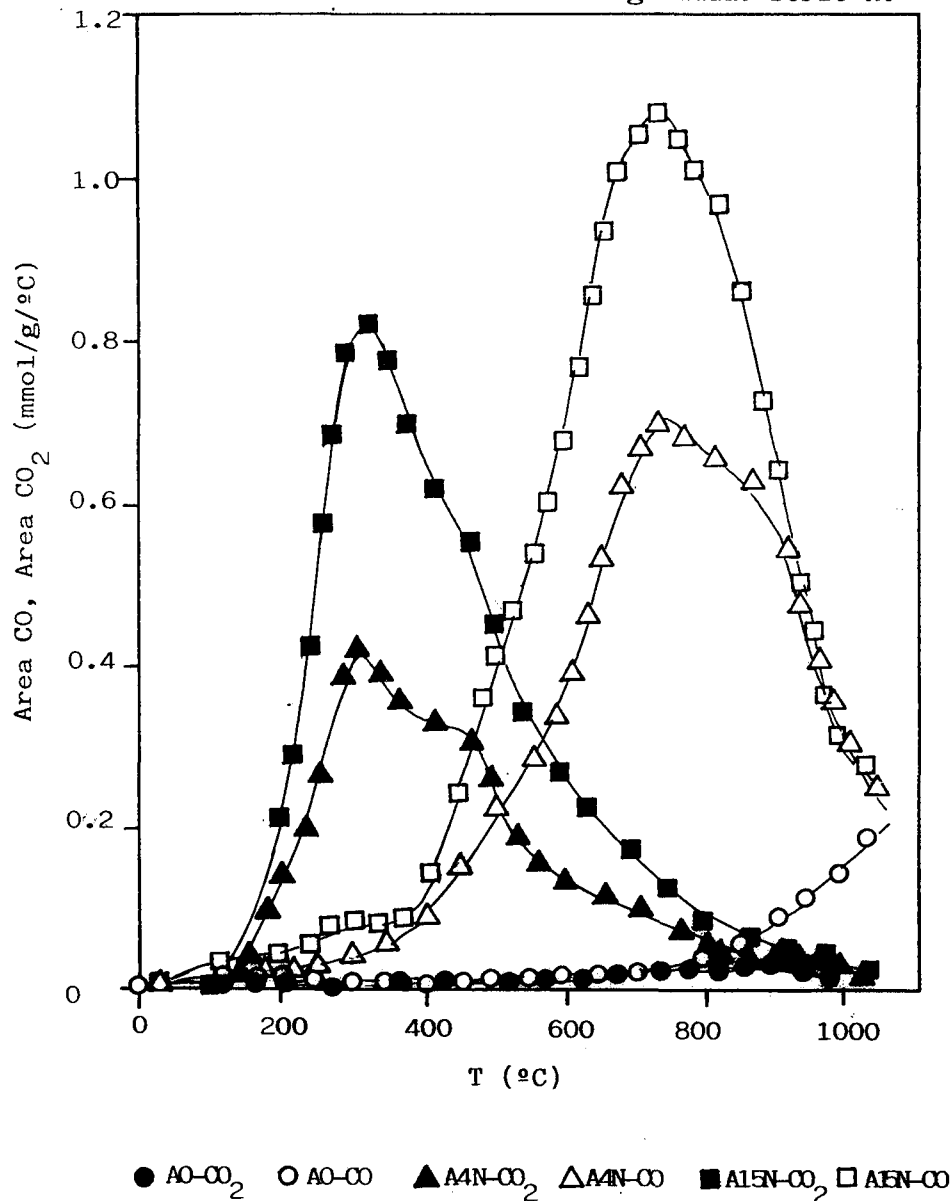




Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

FIGURA 3.25

Curvas de Desorción Térmica Programada. Serie A.





Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

FIGURA 3.26

Curvas de Desorción Térmica Programada. Serie MT.

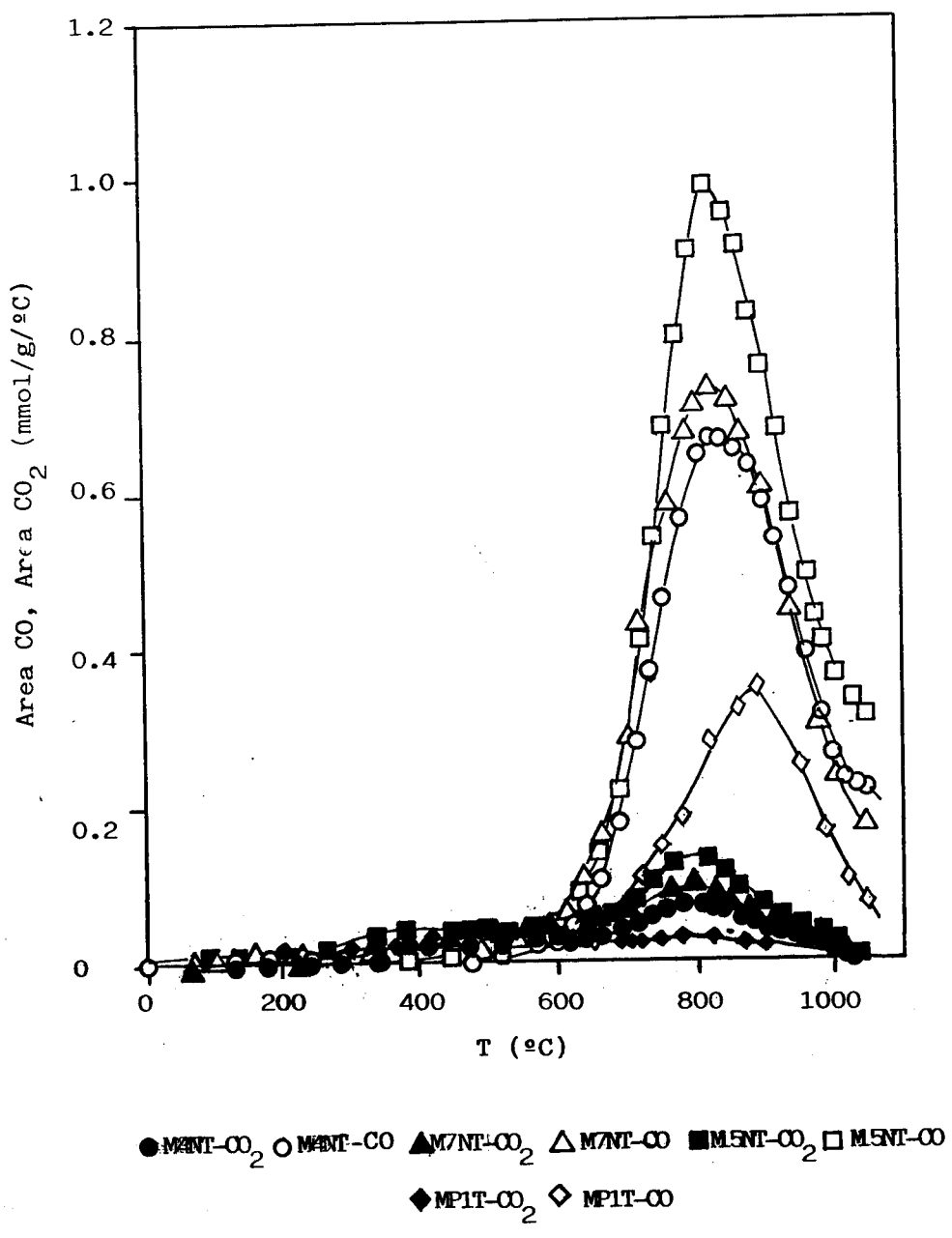




TABLA 3.10

Cantidad de grupos superficiales (mmoles/g) que evolucionan como CO y como CO₂ en DTP.

CARBON	ⁿ CO ₂ (mmol/g)	ⁿ CO (mmol/g)
B0	0.09	0.13
B4N	1.12	1.82
B15N	1.63	2.55
M0	0.14	0.25
M8A	0.37	1.02
M24A	0.44	1.48
M4N	1.38	3.04
M7N	1.93	3.45
M15N	2.90	4.02
MP1	0.64	1.29
MP2	1.02	1.65
MP3	1.45	2.39
MP1T	0.20	0.87
M4NT	0.30	1.88
M7NT	0.41	2.10
M15NT	0.45	2.56
A0	0.14	0.28
A4N	1.59	3.14
A15N	2.81	4.42
R0	0.08	0.20
R8A	0.24	0.85
R24A	0.29	1.20
R4N	0.93	2.15
R7N	1.28	2.71
R15N	1.69	3.35



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

carbones oxidados y para los no oxidados.

Los carbones no oxidados, B0, M0, R0 y A0 no presentan picos de desorción definidos, siendo la cantidad desorbida de CO y CO₂ muy pequeña. El CO aparece a temperaturas muy elevadas, superiores a 900°C, de modo que a 1050°C (temperatura límite del sistema experimental), la desorción no está totalmente concluida. En cuanto al CO₂, aparece un ligero fondo aproximadamente constante entre los 300 y los 700°C.

Esta ausencia notable de picos de desorción viene justificada por el tratamiento reductor a 950°C al que los carbones fueron sometidos. De este modo, el CO que aparece a elevadas temperaturas, será debido a grupos de gran estabilidad térmica, que, de acuerdo con diversos autores [73,74], presentarían estructuras tipo éter o cromeno (apartado 1.3). Aunque estos grupos serían de carácter básico, en este trabajo, no se ha encontrado una relación directa entre la cantidad de CO desorbida con la basicidad medida con HCl (Tabla 3.9); esto es, la basicidad debe ser, además, función de la estructura microcristalina del carbón la cual determina el grado de aromaticidad, número de lugares reactivos susceptibles de ataque en medio acuoso y su carácter nucleofílico.

El fondo observado de CO₂, por otra parte, no debiera existir en estos carbones tratados con H₂, por lo que ha debido formarse con posterioridad a la etapa de reducción, como consecuencia de la quimisorción de oxígeno atmosférico en lugares activos durante las operaciones de manipulación del carbón.

Para los carbones oxidados, las curvas de DTP difieren notablemente de las anteriores, produciéndose la desorción de CO y CO₂ en dos rangos definidos de temperatura:



- * Entre 200 y 600°C se desorbe mayoritariamente CO₂
- * Entre 600 y 1000°C se desorbe mayoritariamente CO.

Hacia 1050°C la desorción es prácticamente total; este modelo se ajusta bastante bien al descrito en bibliografía [59,67,68].

Según el oxidante utilizado, las cantidades y perfiles de desorción varían considerablemente.

La oxidación con aire (Figuras 3.23a y 3.24a para las series MA y RA respectivamente) presenta una serie de características entre las que cabe citar:

- La cantidad total de grupos superficiales es muy baja, sobre todo si se compara con las introducidas por el agua oxigenada o el ácido nítrico. Ello es concordante con los datos deducidos por valoración ácido-base, siendo enteramente válidas las conclusiones deducidas allí (apartado 3.1.3.b).

- No se observan grupos CO₂ de baja temperatura (apartado 1.2.2), tan sólo una cierta cantidad de grupos CO₂ de alta temperatura. Dicha ausencia se deberá a que son inestables a la temperatura de oxidación con aire (300°C), que coincide con la del máximo de desorción de dichos grupos.

- Los grupos CO son mayoritarios en estos carbones; asimismo, en el transcurso de la oxidación se introducen en mayor proporción que los grupos CO₂, lo que se demuestra por el incremento observado en la relación CO/CO₂ para estos carbones oxidados con aire (Tabla 3.11). Dentro de estos grupos CO, predominan los de alta temperatura (carbonilos en bordes con configuración de "bote") sobre los de baja temperatura (carbonilos en bordes con configuración "zig-zag").



TABLA 3.11

 Relación grupos CO/grupos CO₂ (deducidos por DTP) para
 diversos carbones activos oxidados

TRATAMIENTO	CARBON			
	B	M	A	R
No Oxidado	1.44	1.78	2.00	2.50
HNO ₃ 4N	1.62	2.20	1.97	2.31
HNO ₃ 7N	-	1.78	-	2.11
HNO ₃ 15N	1.56	1.38	1.57	1.98
Aire 8 h.	-	2,75	-	3,54
Aire 24 h.	-	3.36	-	4.13

- La temperatura de desorción de los grupos superficiales depende del carbón original. A título de ejemplo, para el carbón M24A el máximo de desorción de CO (alta temperatura) es de 860°C, mientras que la equivalente para R24A es 900°C. Esta superior estabilidad de los complejos CO en la serie R puede ser una razón de que su reactividad, entendiendo por tal la cantidad de grupos que se introducen, sea más baja que para la serie M para el mismo oxidante y en las mismas condiciones.

Los carbones oxidados con HNO₃ (Figuras 3.22, 3.23b, 3.24b y 3.25) presenta varias características diferenciadas, en especial con respecto a los oxidados con aire; entre ellas, se



señalarán:

- La cantidad de grupos superficiales introducidos (tanto de CO como de CO₂) es muy elevada.
- Existe una gran cantidad de grupos CO₂ de baja temperatura (grupos carboxílicos) que desorben hacia 320°C, lo que se justifica por la baja temperatura de la oxidación con HNO₃ (100°C) comparada con la de aire (300°C). Asimismo, existe una cantidad proporcionalmente mucho menor de grupos CO₂ de alta temperatura (anhídridos) que desorben hacia los 600°C.
- El perfil de desorción de CO₂ muestra asimismo un pico hacia los 450°C, sólo visible en estos carbones oxidados con HNO₃, el cual no ha sido descrito explícitamente en la bibliografía relacionada con DTP, si bien estudios paralelos realizados en IR sobre carbones oxidados con HNO₃ [65,66] indican que este pico podría deberse a grupos lactónicos, que se originarían por deshidratación de grupos carboxílicos y fenólicos. En cualquier caso, pueden englobarse dentro de la denominación genérica de "grupos CO₂ de baja temperatura".
- La relación CO/CO₂ (Tabla 3.1f) es inferior a la que se obtiene con aire, es decir, el aire tiende a producir mayoritariamente grupos CO, mientras que en el ácido nítrico los grupos CO₂ constituyen un elevado porcentaje respecto del total. No obstante, la cantidad de grupos CO sigue siendo ligeramente superior a la de grupos CO₂, siendo la evolución de la relación CO/CO₂ en función del grado de oxidación más compleja: en las etapas iniciales tiende a aumentar y



posteriormente tiende a disminuir. Ello significaría que en una primera etapa se forman grupos CO mayoritariamente, que posteriormente serían oxidados a CO₂ y harían disminuir la relación CO/CO₂.

- La cantidad total de CO y CO₂ desorbida por los carbones oxidados con ácido nítrico es tanto mayor cuando mayor es el correspondiente valor del carbón no oxidado, teniéndose la secuencia:

$$B < R < M \approx A$$

En la Figura 3.27 se han representado las cantidades totales de CO y CO₂ desorbidas por los carbones oxidados con HNO₃ 4N y 15N, frente a las correspondientes a los carbones sin tratar. Se aprecian líneas rectas -distintas para cada tratamiento con mayor pendiente para HNO₃ 15N- que siguen la secuencia anteriormente citada de facilidad de oxidación (que también concuerda con la obtenida por valoración con NaOH). Es decir, la reactividad de un carbón hacia el HNO₃ es proporcional a la cantidad de oxígeno quimisorbido, que a su vez va a ser función de la estructura del material. La porosidad del carbón no es un factor decisivo, si bien es de esperar que los lugares más reactivos estén ubicados en la microporosidad de menor tamaño, como se comentó en el apartado 3.1.3.a.

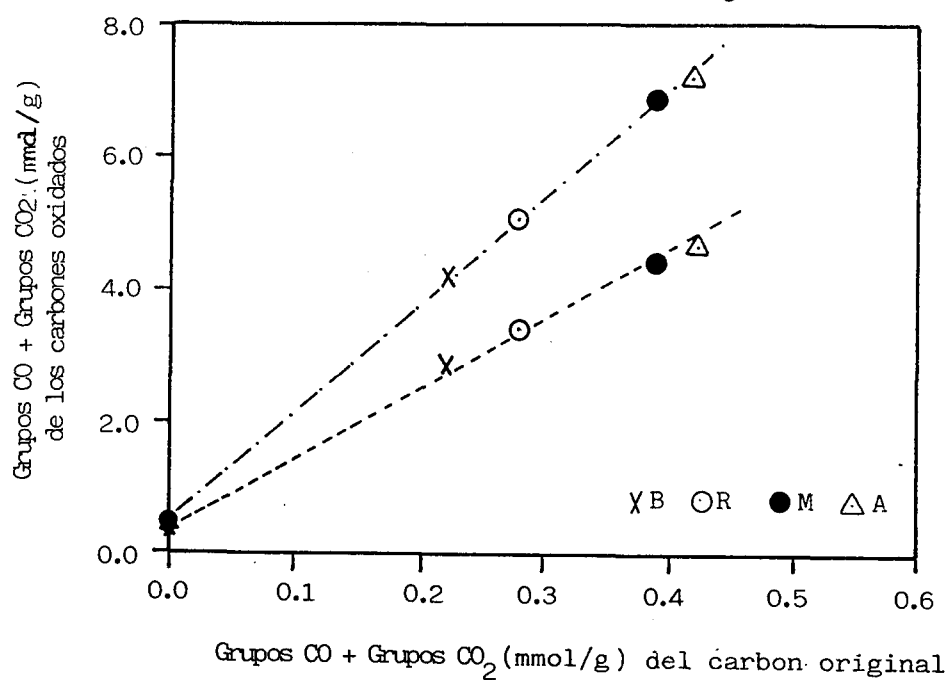
- Asimismo, para los carbones de las series B, M y A, el pico de CO predominante es el de baja temperatura (hacia los 750°C); en cambio, para la serie R, son los grupos CO de alta temperatura (880°C) los mayoritarios. El origen de estas diferencias es el distinto mecanismo de activación de los respectivos carbonizados con CO₂ (series B, M y A) y con vapor de agua



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

FIGURA 3.27

Relación entre las cantidades de grupos superficiales
 iniciales y las cantidades que se introducen en
 el proceso de oxidación con HNO_3





(serie R), que origina una diferente estructura microporosa y microcristalina. En este sentido, ya ha sido propuesto [32,33] que la activación con vapor de agua sólo es posible en una determinada configuración de las caras microcristalinas.

- Conforme aumenta la extensión de la oxidación con HNO_3 , los máximos secundarios de CO de alta temperatura (para las series B, M y A) tienden a desaparecer, quedando un pico único; ello indicaría que la estructura superficial se ha debilitado como consecuencia de la introducción de oxígeno, con lo que las distribuciones de estabilidad térmica de los grupos superficiales en las diferentes caras microcristalinas solapan obteniéndose una curva única.

En cuanto a la oxidación con agua oxigenada, que sólo se realizó para la serie M, se encuentran las siguientes características:

- La cantidad de grupos superficiales introducida es inferior a la conseguida con ácido nítrico, como consecuencia de que una parte de los mismos se desorbe, y produce la ligera gasificación del carbón que se observa (apartado 3.1.2.). Estos resultados con H_2O_2 están muy condicionados por las condiciones experimentales en las que se lleva a cabo el proceso de oxidación (100°C, concentración de agua oxigenada), ya que no se han observado en tratamientos más suaves [134].

- Las curvas de DTP son más semejantes a las de HNO_3 que a las de aire, es decir, presentan una gran cantidad de grupos CO_2 de baja temperatura, lo que parece debido al efecto de la temperatura de oxidación (100°C), a la que estos grupos son estables (la desorción se da hacia los 300°C).



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

- Los máximos de desorción de grupos CO_2 tanto de alta como de baja temperatura -y con más intensidad al transcurrir la oxidación- aparecen desplazados a temperaturas inferiores a los equivalentes con HNO_3 en unos 40°C . Esta menor estabilidad térmica justifica la mayor susceptibilidad de gasificación observada para los carbones oxidados con H_2O_2 . Asimismo, los grupos CO presentan un máximo de desorción que se desplaza hacia temperaturas menores con la oxidación (desde 940°C para MP1 hasta 750°C para MP3), indicando un ataque poco específico hacia una determinada cara cristalina, cuya estructura se debilita a medida que se produce la gasificación del carbón con lo que la estabilidad de los grupos superficiales formados es cada vez menor.

En cuanto a los carbones de la serie MT, el tratamiento térmico se manifiesta en la eliminación de la gran mayoría de los grupos CO_2 y parte de los grupos CO (Figura 3.26), de modo que la relación CO/CO_2 aumenta considerablemente. Cabe señalar que por la temperatura tan elevada a la que aparece el máximo de desorción de grupos CO_2 : 810°C (se exceptúa MP1T, en el que la desorción de los grupos CO_2 de alta temperatura es total); es de suponer que estos grupos CO_2 sean anhídridos muy estables térmicamente (el máximo teórico ocurre hacia los 660°C como se vio anteriormente) que desorberían dando lugar a una molécula de CO y otra de CO_2 .

En resumen, podemos decir que la técnica de DTP permite diferenciar varios tipos de grupos superficiales según se desorban como CO o como CO_2 y según la temperatura de desorción. Las características más notables de la oxidación son



la ausencia de grupos CO_2 de baja temperatura en la oxidación con aire, y la gran cantidad total de grupos superficiales que introduce el HNO_3 . En cuanto al agua oxigenada, una parte de los grupos superficiales formados se desorben, ya que son menos estables térmicamente que los que se introducen con HNO_3 . Asimismo, se ha encontrado que la reactividad de un determinado carbón frente a un oxidante guarda una clara relación con el número de centros activos en la superficie.

Una vez analizados los perfiles de DTP para cada carbón y oxidante, es interesante cotejar los resultados obtenidos con esta técnica con los que se obtienen a partir de valoración ácido-base.

En las Figuras 3.28 y 3.29 se han representado las cantidades de grupos ácidos medidos con NaOH (meq/g) frente a las cantidades de CO_2 y CO desorbidas (mmol/g), respectivamente, para los carbones oxidados (excepto los de la serie B, que se tratarán separadamente).

Se observa una clara proporcionalidad para los valores de CO_2 y de NaOH (Figura 3.28), lo que permite concluir que todos los grupos superficiales que dan CO_2 (anhidridos, lactonas y ácidos carboxílicos) se hidrolizan en medio acuoso dando lugar a ácidos débiles, valorables con NaOH y que presentarían una amplia distribución de pK_a dependiendo de los factores comentados en los apartados anteriores.

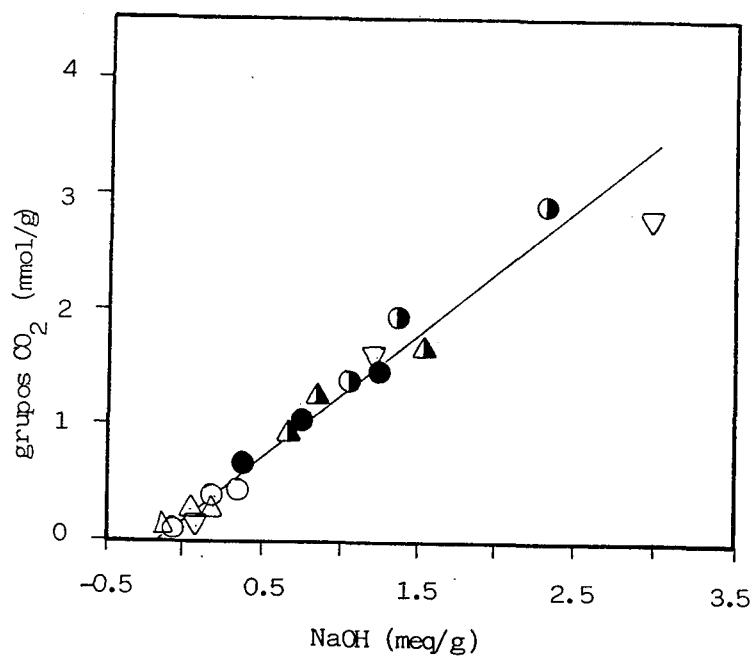
En cambio, la relación CO (DTP) frente a NaOH consumida (Figura 3.29) no parece existir, obteniéndose una curva de la que, incluso, se apartan los carbones oxidados con agua



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

FIGURA 3.28

Relación entre la cantidad de grupos superficiales que evolucionan como CO_2 en DTP con la cantidad de NaOH consumida.



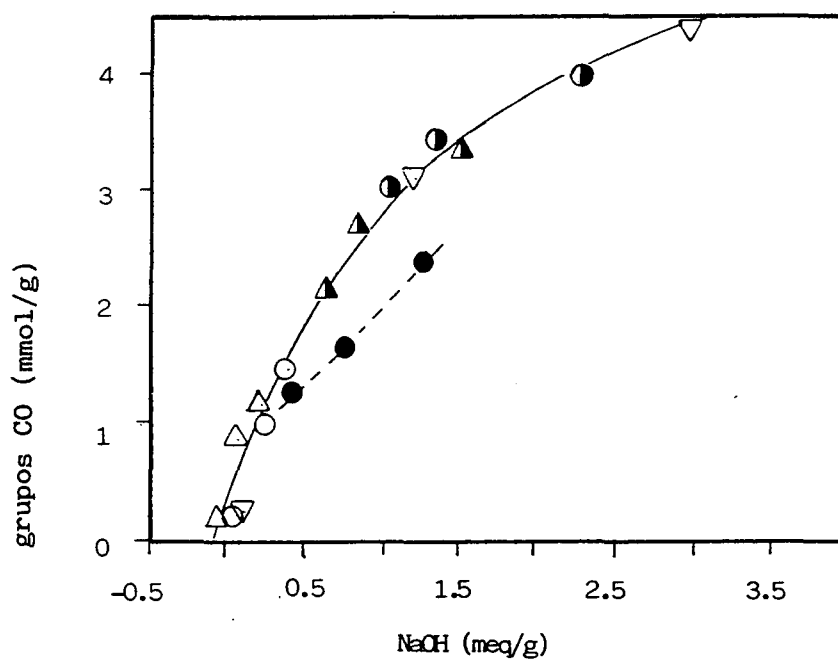
- MA ● MN ● MP
- △ RA ▲ RN
- ▽ A



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

FIGURA 3.29

Relación entre la cantidad de grupos superficiales que evolucionan como CO en DTP con la cantidad de NaOH consumida



- MA ● MN ● MP
- △ RA ▲ RN
- ▽ A

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

oxigenada; en realidad, ambas cantidades aumentan, si bien de forma independiente. De este modo, puede decirse que los grupos que se desorben como CO son muy poco ácidos y, por tanto, no son valorables con hidróxido sódico. Esto, asimismo, supone que la cantidad de grupos fenólicos (que serían ácidos débiles, pero valorables con NaOH y darían en DTP grupos CO) debería ser mínima, hecho que también Otake [68] ha observado analizando en DTP no sólo CO y CO₂ sino también vapor de agua evolucionado.

Los carbones oxidados de la serie B, muestran un valor de NaOH consumido especialmente bajo frente al de DTP (Tablas 3.12); ello confirma que los grupos superficiales están situados preferentemente en los microporos de menor tamaño del carbón, a los que los iones OH⁻ (aq.) no tienen acceso; de este modo, la valoración ácido-base no da un valor real del número de grupos superficiales existentes en el carbón, los cuales sólo son detectables por DTP.

Para los carbones de la serie MT, que han sido tratados térmicamente a 650°C, la mayor parte de los grupos CO₂ se han eliminado, quedando sólo los más estables, de modo que la distribución de pK_a de estos grupos debe ser diferente a la original; es decir, son más básicos y adsorben una importante cantidad de HCl (Tabla 3.9).

Asimismo, la relación grupos CO₂/NaOH consumido es para estos carbones, diferente de la representada en la Figura 3.28; ello está reflejado en la Tabla 3.13, donde se han seleccionado, a efectos de comparación, las cantidades de CO₂ y NaOH obtenidas para carbones de la serie MT (excepto MP1T que carece de grupos CO₂ de alta temperatura) con las de otras típicas para carbones oxidados. Mientras que para M24A, M4N y M15N



TABLA 3.12

Grupos superficiales deducidos por valoración con NaOH y por DTP para los carbones de la serie B.

CARBON	NaOH (meq/g)	CO (mmol/g)	CO ₂ (mmol/g)
B0	0.00	0.09	0.13
B4N	0.05	1.12	1.82
B15N	0.16	1.63	2.55

TABLA 3.13

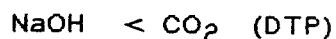
Grupos superficiales deducidos por valoración con NaOH y evolucionados como CO₂ en los carbones de la serie MT.

CARBON	NaOH (meq/g)	CO ₂ (mmol/g)
M24A	0.38	0.44
M4N	1.06	1.38
M15N	2.30	2.90
M4NT	0.49	0.30
M7NT	0.62	0.41
M15NT	0.72	0.45

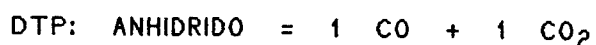
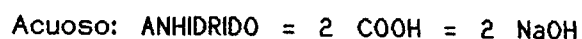


Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

se cumple que:



para N4NT, M7NT y M15NT, la relación es justamente la inversa, tendiendo a la relación 2 meq. NaOH por 1 mmol. de CO₂ desorbido. Una posible justificación sería que, ya que los grupos CO₂ remanentes sobre la superficie de los carbones M4NT, M7NT y M15NT, son presumiblemente anhídridos, su comportamiento difiere según se valoren en medio acuoso o por DTP, según:



Puede comprobarse, finalmente, que el número de grupos desorbidos en forma distinta de CO o de CO₂ (agua, oxígeno, hidrógeno, metano, etc. [59,60,67,68]) es pequeño, mediante la comparación de las pérdidas de peso teóricas debidas a CO y a CO₂ exclusivamente, con las reales -obtenidas por diferencia de peso antes y después de DTP-. Dichos valores se muestran, a título de ejemplo para algunos carbones, en la Tabla 3.14, confirmando que la fracción no detectable por la técnica es minoritaria frente al total de grupos superficiales existentes.

En suma, se concluye que las técnicas de DTP dan una imagen complementaria a las técnicas de valoración selectiva, permitiendo diferenciar y cuantificar, de acuerdo a su estabilidad térmica y estructura, los grupos superficiales de un carbón. Por otra parte, se encuentra que la acidez de un carbón oxidado es mayoritariamente atribuible a los grupos que desorben en DTP como CO₂.



TABLA 3.14

Pérdida de peso (%) experimental y calculada en base a DTP para los carbones preparados.

CARBON	TEORICA (%) (DTP)	EXPERIMENTAL
BO	0.76	0.70
B4N	10.02	10.68
B15N	14.31	15.12
MO	1.32	1.22
M8A	4.48	4.91
M24A	6.08	6.46
M4N	14.58	15.00
M7N	18.15	19.16
M15N	24.01	25.68
MP1	6.43	7.73
MP2	9.11	9.77
MP3	13.07	13.49
MP1T	3.31	3.35
M4NT	6.58	7.20
M7NT	7.68	7.30
M15NT	9.15	9.20
AO	1.40	0.32
A4N	15.79	16.00
A15N	24.74	25.22
RO	0.91	0.90
R8A	3.44	3.64
R24A	4.63	4.70
R4N	10.11	12.60
R7N	13.22	14.21
R15N	16.82	17.63



3.2. ADSORCIÓN DE MOLECULAS POLARES EN FASE GAS

3.2.1. ADSORCIÓN DE SO₂

Para el estudio de las características de la adsorción de SO₂ se realizó para todos los carbones activos preparados la adsorción del mismo a 273K según se describió en el apartado 2.2.1. Estas isothermas se muestran en las Figuras 3.30 a 3.34. Asimismo, para algunos carbones activos seleccionados se realizaron las isothermas de adsorción de SO₂ a 262 y 299K. Dado que estas isothermas son muy similares en forma a las obtenidas a 273K, en las Figuras 3.35 y 3.36 se incluyen a título de ejemplo, únicamente las isothermas obtenidas para los carbones no oxidados en que se realizaron.

a) Características Generales

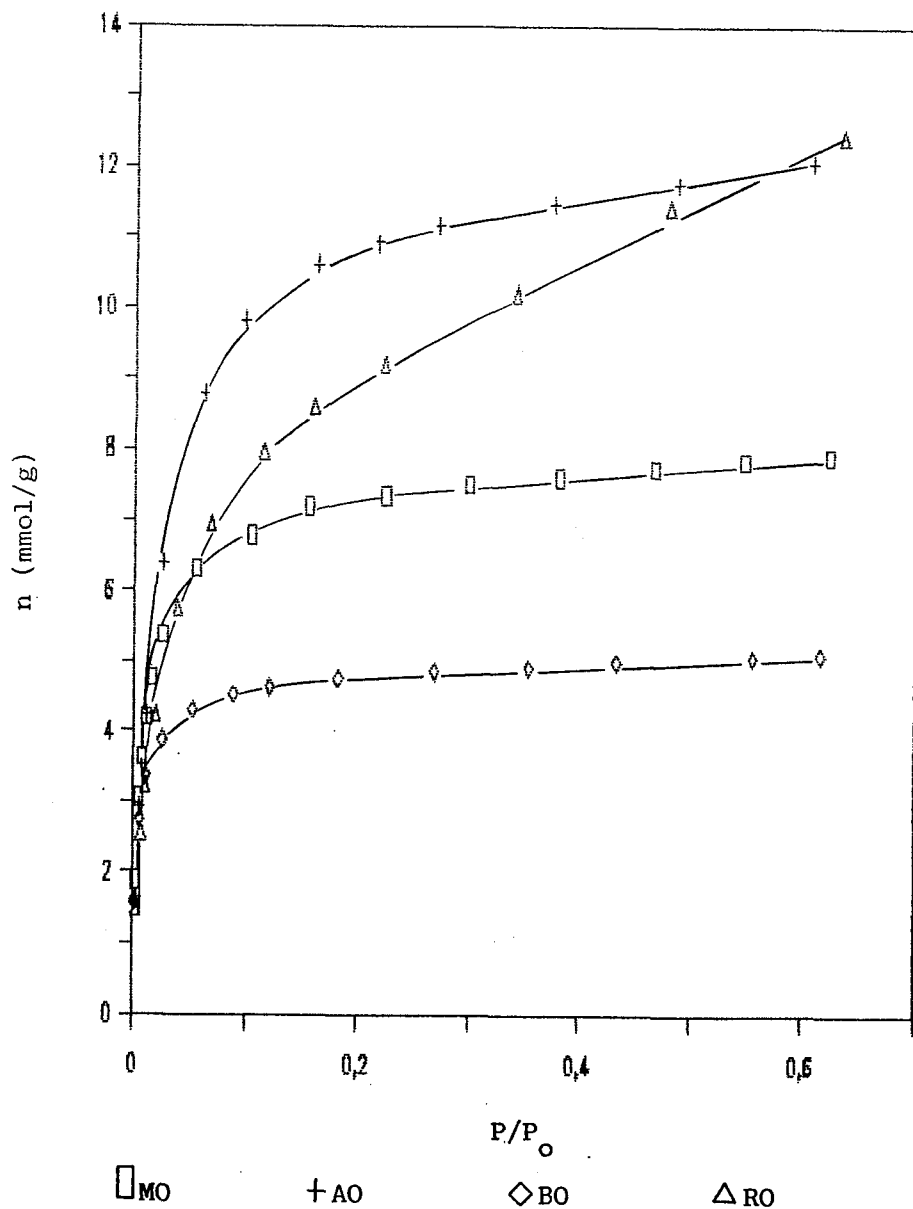
El estudio y discusión de las características de la adsorción de SO₂ que se llevará a cabo en este apartado, se centrará básicamente, puesto que la forma de las isothermas no cambia con la temperatura, en las isothermas de adsorción correspondientes a 273K.

En la Figura 3.30 se presentan las isothermas de SO₂ a 273K para los cuatro carbones no oxidados. Excepto para R0, todas son del tipo I, dadas las características esencialmente microporosas de estos carbones. La isoterma del carbón R0 es más abierta, como consecuencia de la mayor heterogeneidad de tamaños



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

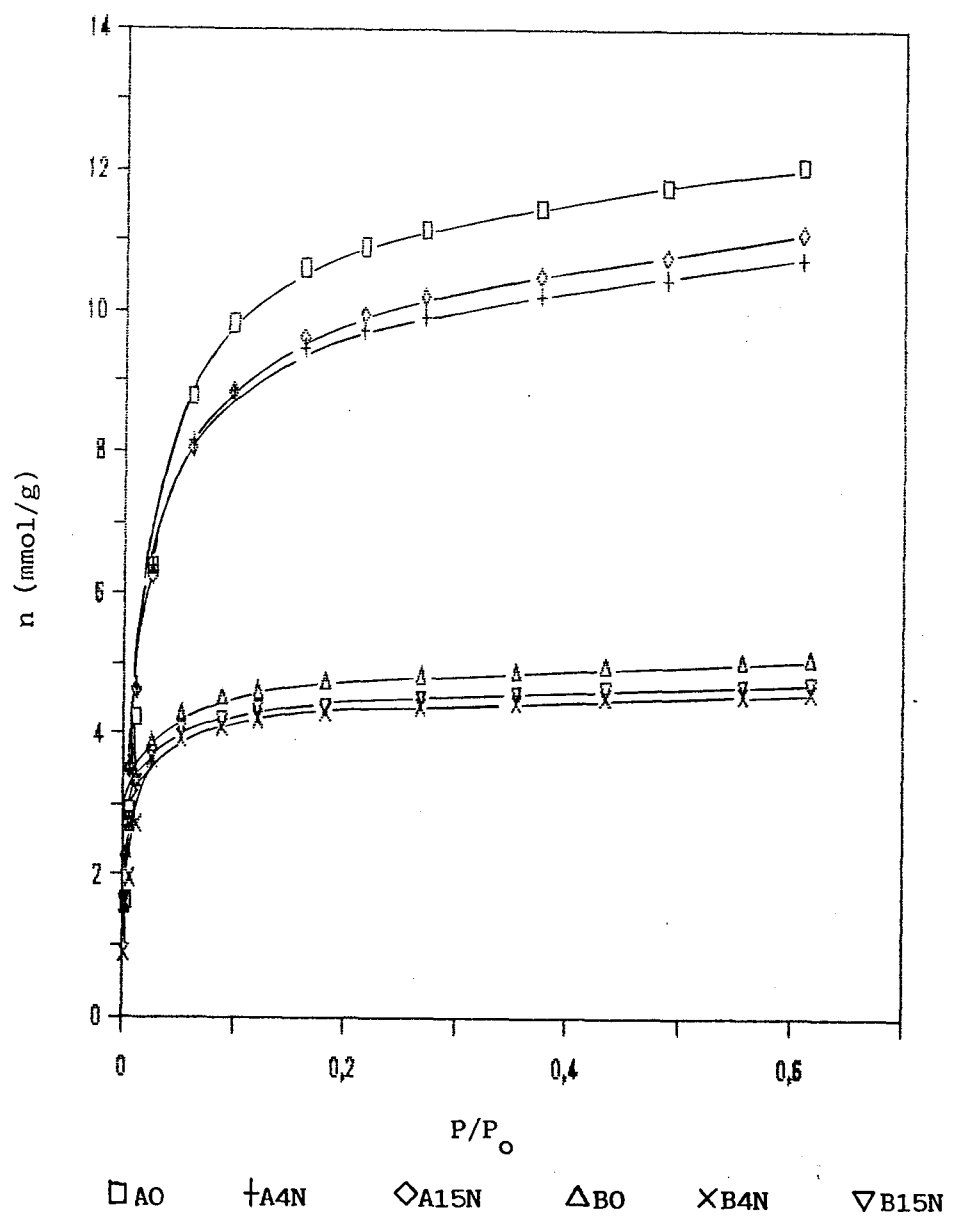
Figura 3.30
 Isotermas de adsorción de SO_2 a 273K
 Carbones No Oxidados





Universitat d'Alacant
 Universitat de Alicante

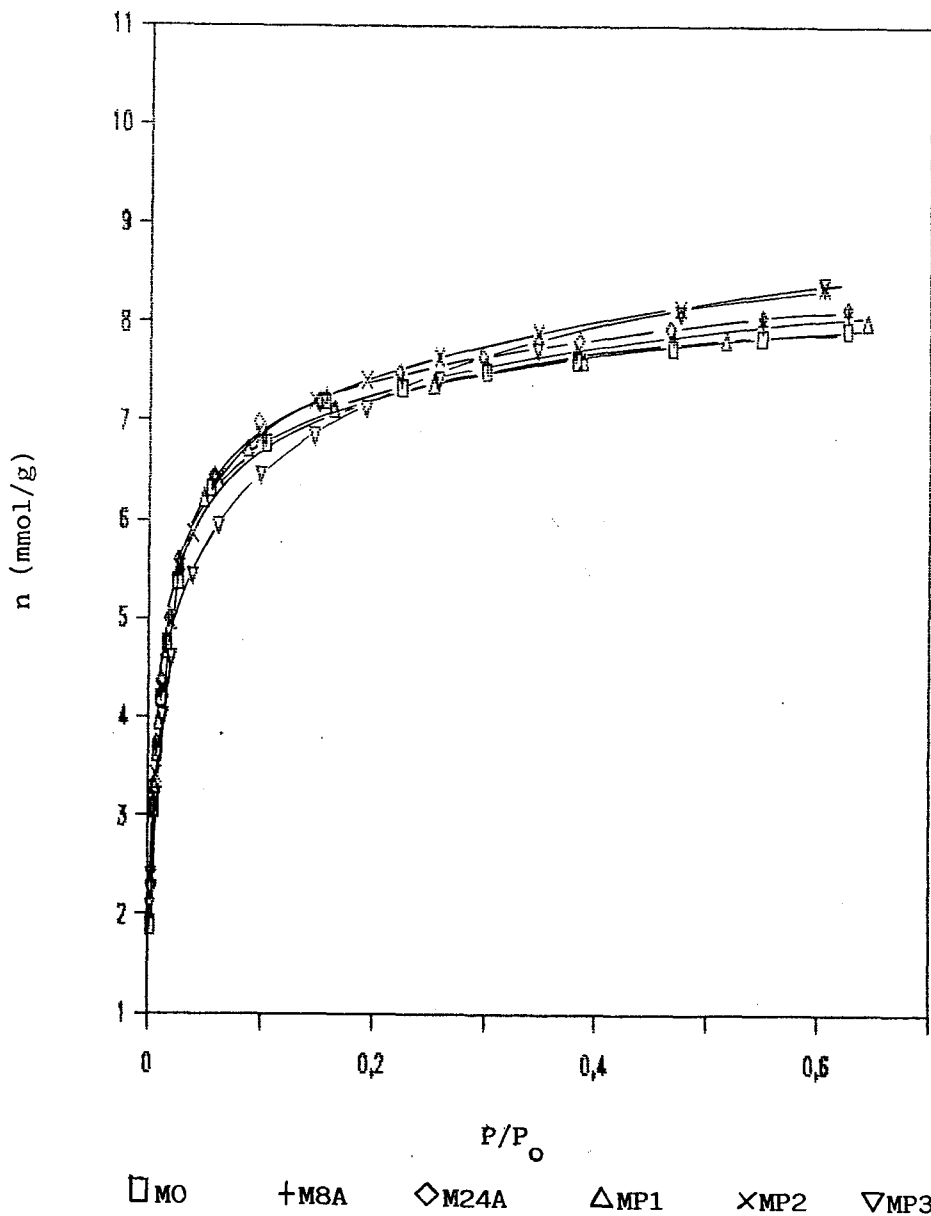
Figura 3.31
 Isotermas de adsorción de SO₂ a 273K
 Series A y B





Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

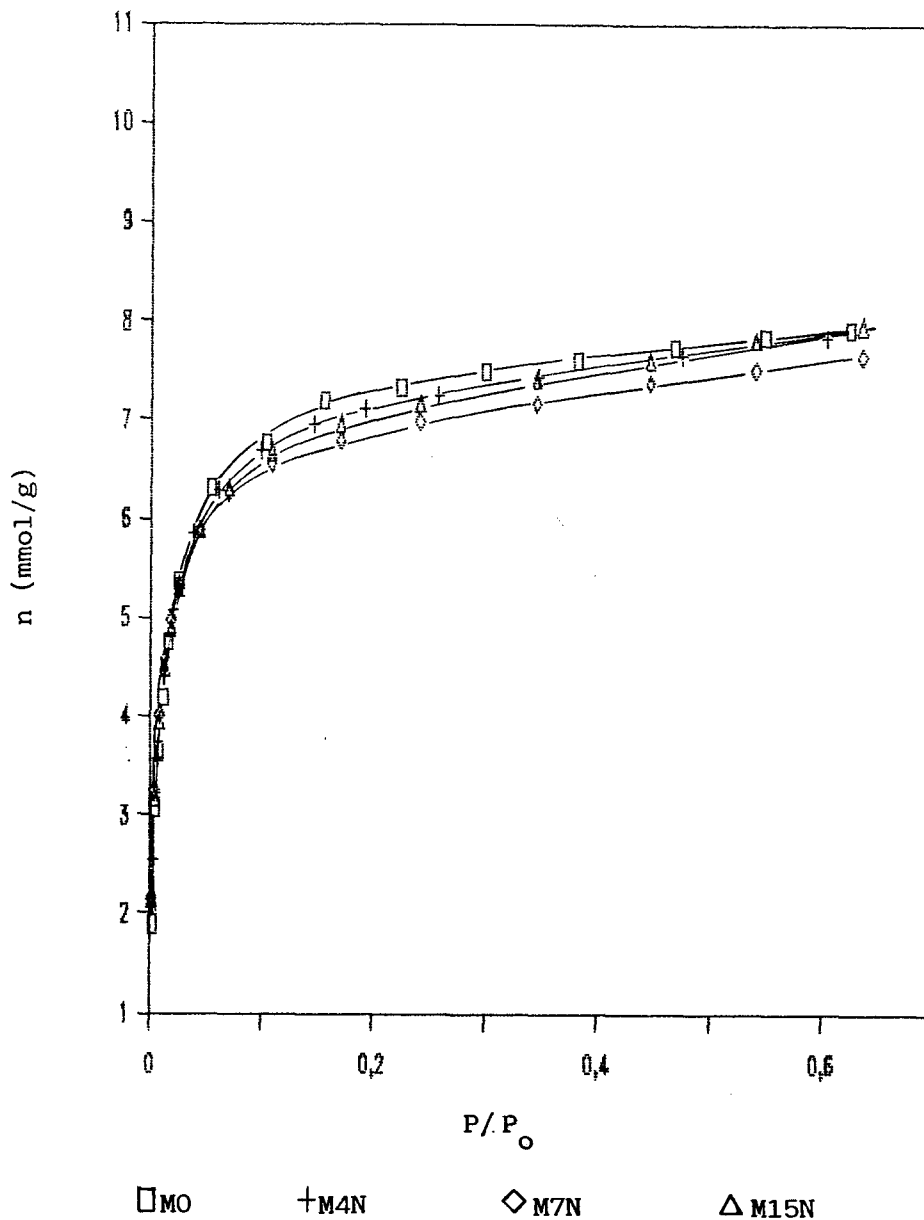
Figura 3.32a
 Isotermas de adsorción de SO_2 a 273K
 Series MA y MP





Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

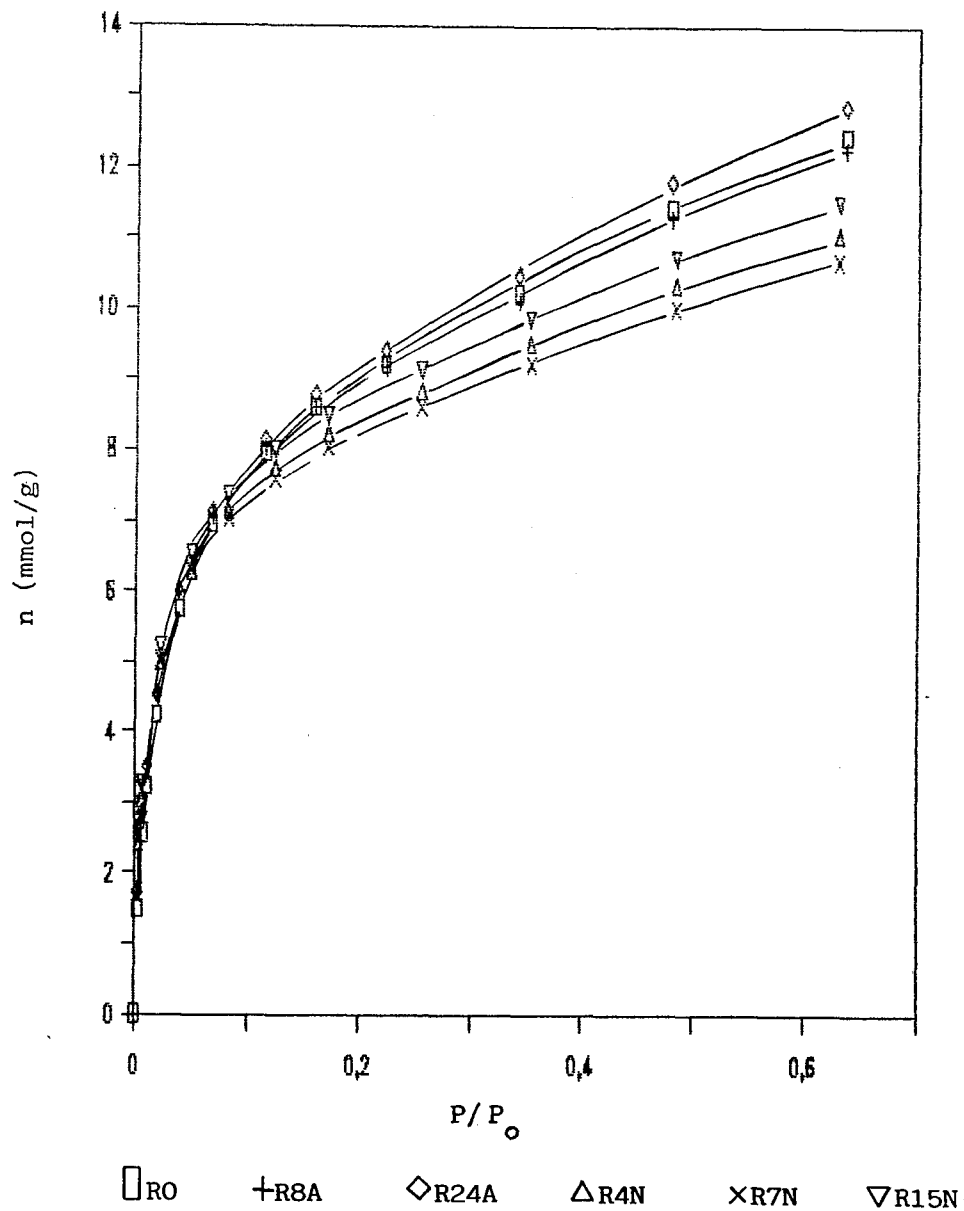
Figura 3.32.b
Isotermas de adsorción de SO_2 a 273K
Serie MN





Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

Figura 3.33
 Isotermas de adsorción de SO₂ a 273K
 Serie R





Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

Figura 3.34
 Isotermas de adsorción de SO₂ a 273K
 Serie MT

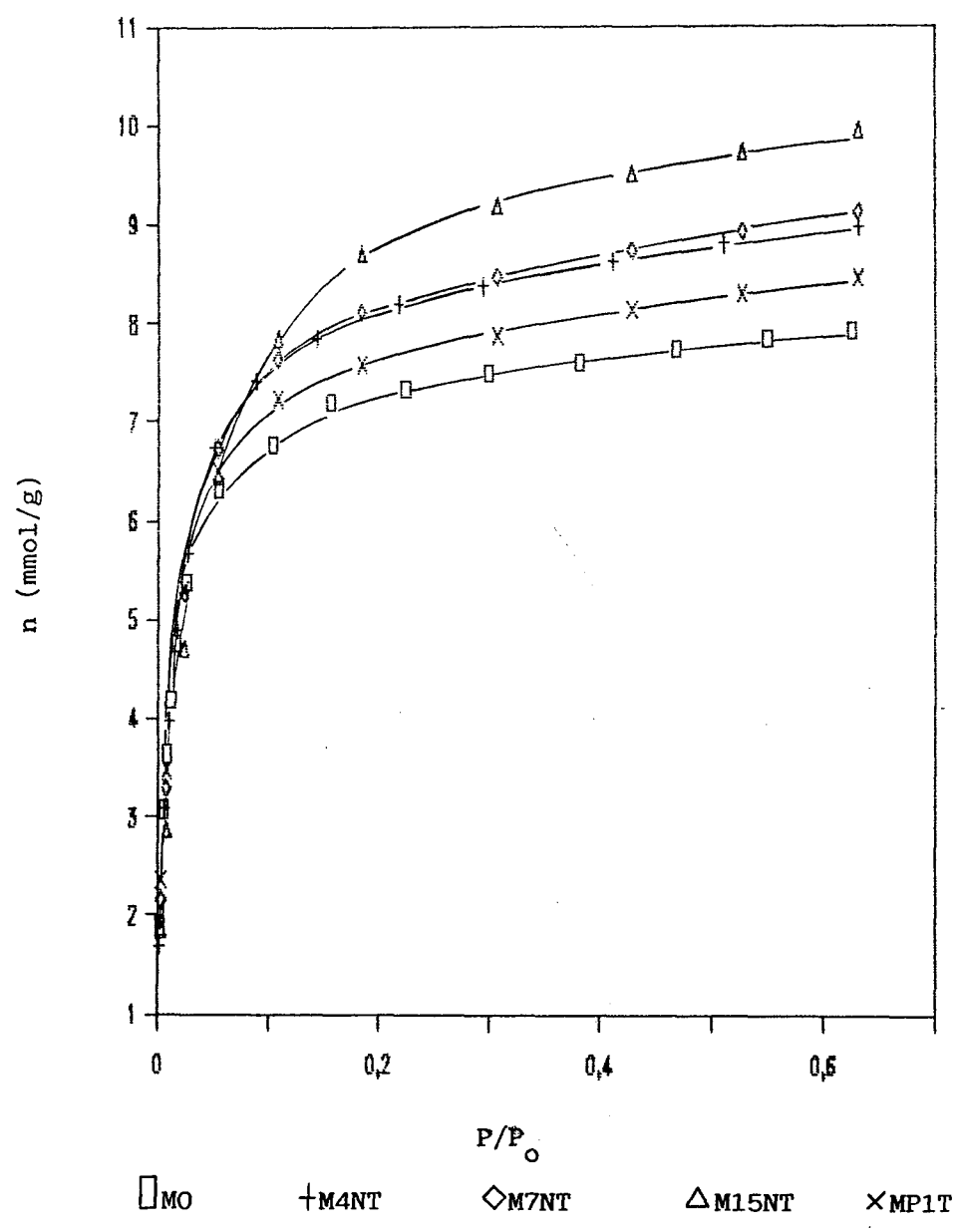




Figura 3.35

Isotermas de adsorción de SO_2 a 299K
 Carbones MO y RO

Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

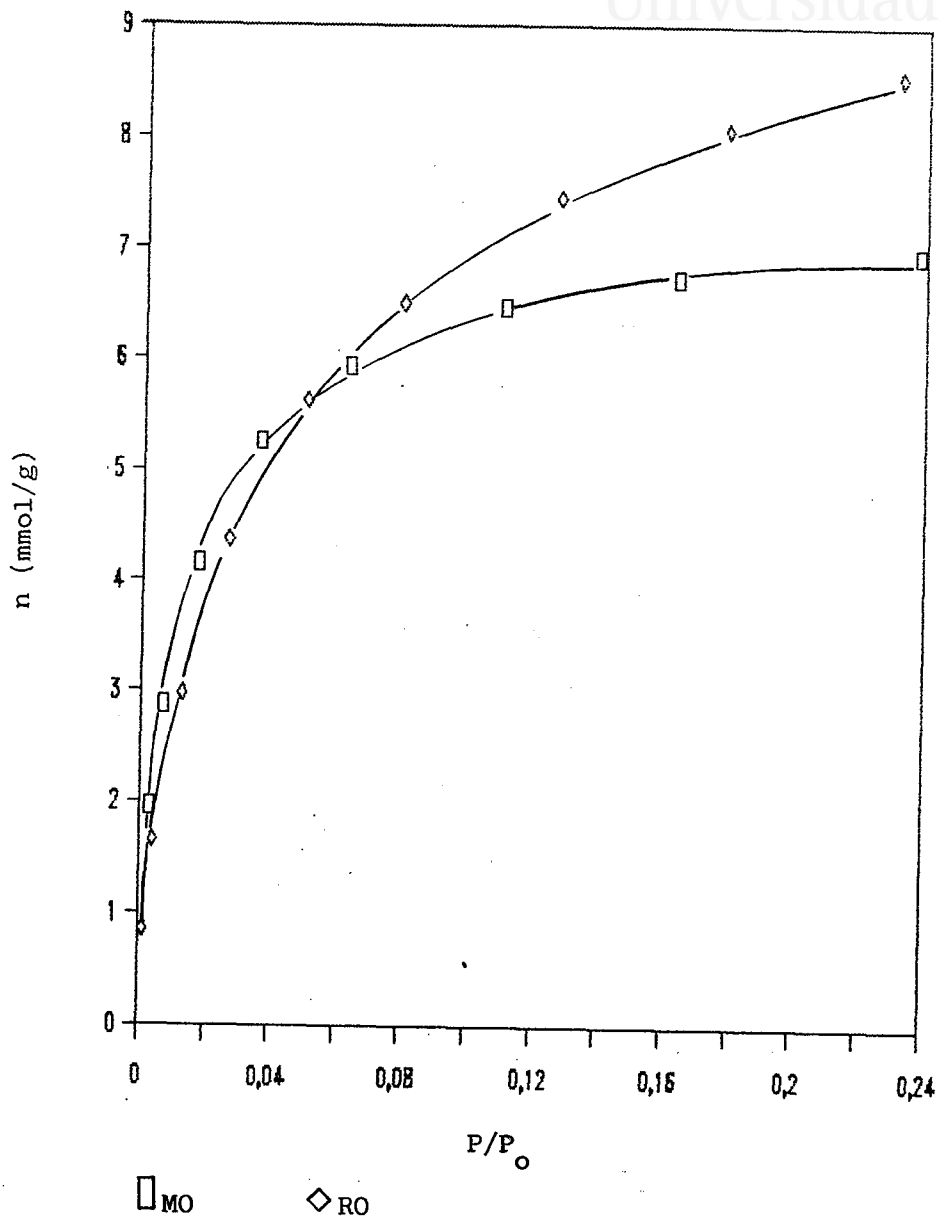
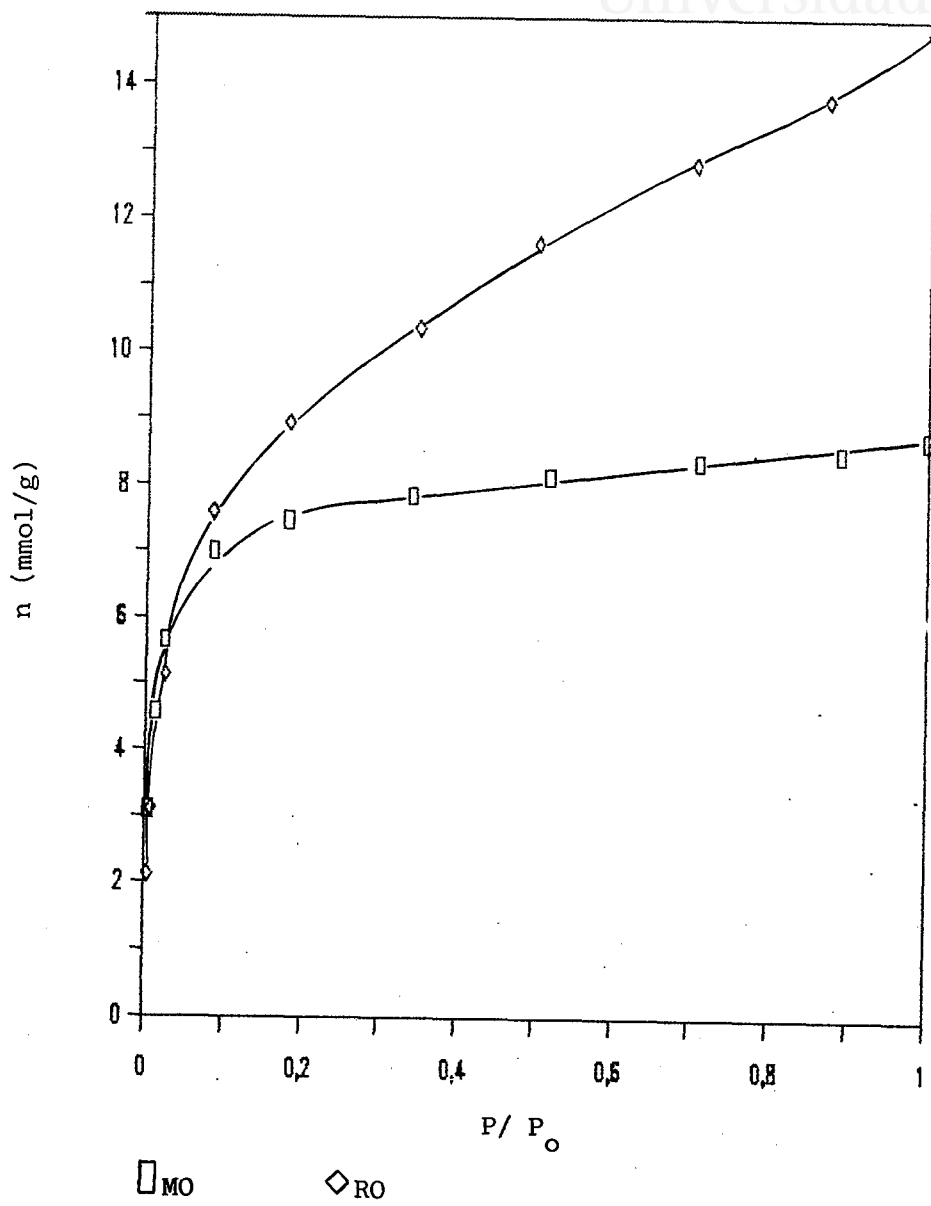




Figura 3.36
 Isotermas de adsorción de SO_2 a 262K
 Carbones MO y RO





de microporos.

La forma y secuencia de cantidades adsorbidas de estas isotermas son análogas a las de N_2 a 77K (Figura 3.1), si bien hay diferencias a presiones relativas inferiores a 0.05: la cantidad adsorbida de SO_2 es muy inferior a la de N_2 . Una ampliación de esta zona de bajas presiones relativas se muestra en la Figura 3.37, en la que se puede apreciar una analogía con las isotermas de adsorción de CO_2 (Figura 3.2). Es decir, las isotermas de adsorción de SO_2 se asemejan a las de N_2 o las de CO_2 según la presión relativa considerada.

Las isotermas de adsorción de SO_2 a 273K para los carbones oxidados (Figuras 3.31 a 3.34) son muy similares a presiones relativas superiores a 0.05 a las de los correspondientes carbones no oxidados. Las diferencias con respecto a la original en la zona de presiones relativas superiores pueden correlacionarse -al igual que se hizo en el caso de la adsorción de N_2 , apartado 3.1.2- con los cambios producidos en el proceso de oxidación. De hecho, en la Tabla 3.15 se han incluido las cantidades adsorbidas de N_2 y de SO_2 a 262K a presión relativa de 0.95 para diversos carbones, tanto oxidados como no oxidados, observándose una excelente concordancia de valores.

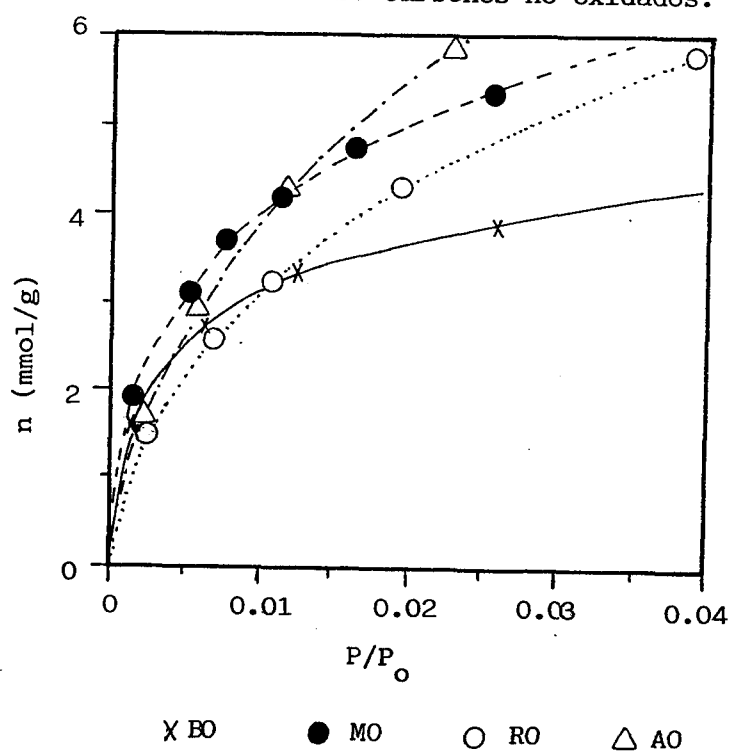
Una excepción a esta norma sucede si la porosidad es suficientemente reducida y de difícil acceso, como ocurre en los carbones B4N y B15N a causa de la introducción de grupos superficiales (apartado 3.1.2) y la cantidad adsorbida depende de la cinética de adsorción. En estos carbones las isotermas de adsorción de SO_2 a 273K de los carbones B4N y B15N son próximas (aunque algo inferiores) a las del carbón B0 (Figura 3.31); esta situación es muy diferente para las correspondientes



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

FIGURA 3.37

Isotermas de Adsorción de SO₂ a 273K a bajas presiones relativas. Carbones no oxidados.





Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

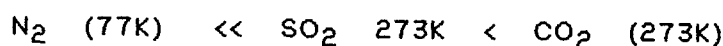
TABLA 3.15

Cantidades Adsorbidas como líquido (cm^3/g) de N_2 a
a 77K y SO_2 a 262K a P/P = 0.95

CARBON	V (N_2)	V (SO_2)
MO	0.37	0.37
M8A	0.37	0.37
M24A	0.38	0.36
M4N	0.38	0.36
M7N	0.36	0.36
M15N	0.37	0.36
RO	0.64	0.65
R24A	0.66	0.64
R7N	0.54	0.54



isotermas de N_2 a 273K, en las que la cantidad adsorbida disminuye bruscamente (Figura 3.5). Para la adsorción de CO_2 a 273K no se observan diferencias apreciables entre los tres carbones de la serie B (Figura 3.9). Estas diferencias, se deben a difusión activada, dependiendo la cantidad adsorbida de la temperatura de adsorción; en este sentido, la accesibilidad de cada adsorbente seguiría la secuencia:



La diferencia de accesibilidad entre CO_2 y SO_2 (adsorbidos a una misma temperatura) se debería al mayor tamaño de la molécula de SO_2 que la de CO_2 (Tabla I del Apéndice).

A presiones relativas inferiores a 0.05 se observa, en general, un ligero aumento en la cantidad adsorbida conforme aumenta el grado de oxidación; ello queda reflejado en la Figura 3.38, donde se representan las isotermas de adsorción para varios carbones de las series M y R a bajas presiones relativas.

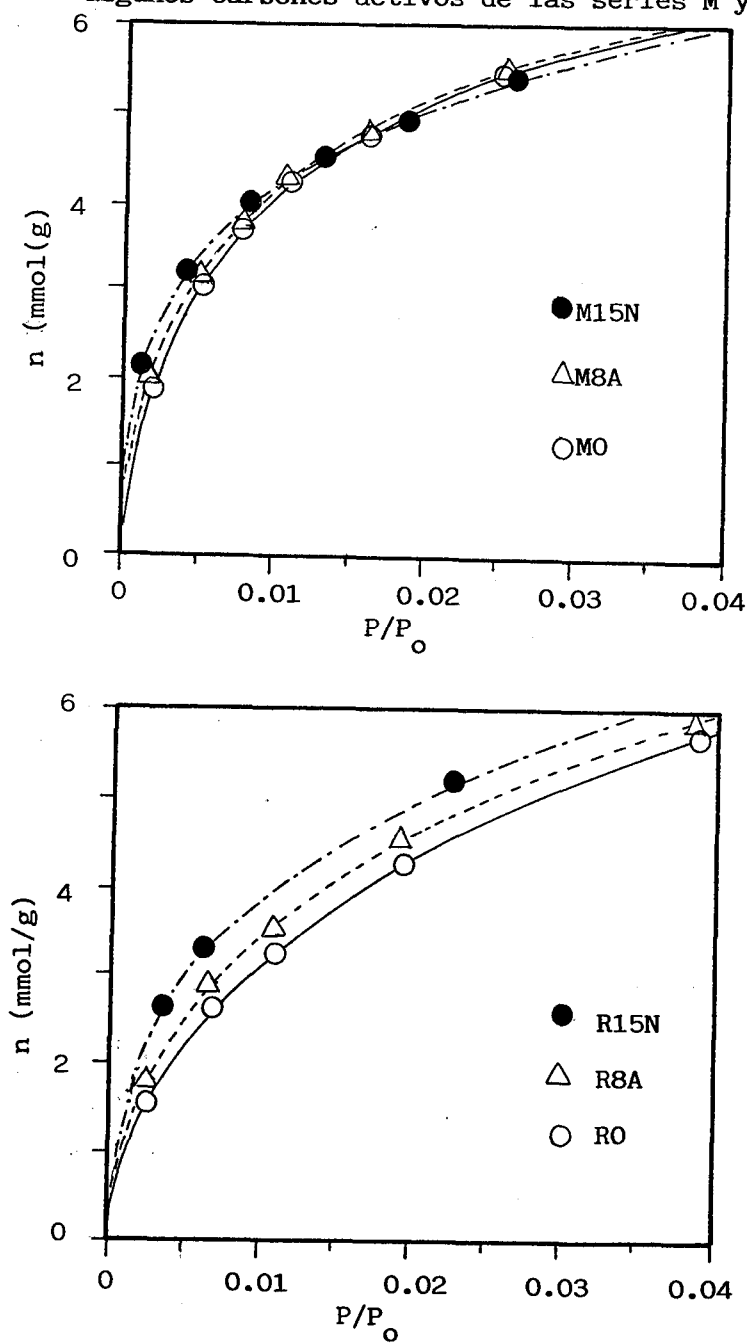
Estos resultados pueden explicarse de la siguiente manera: A altas presiones relativas, a las que la cantidad adsorbida es elevada, cabe esperar que el adsorbato -ya sea N_2 o SO_2 - experimente un fenómeno de condensación, hasta llenar toda la porosidad del material. Este proceso es independiente de la cantidad de complejos superficiales, y dependiente del radio de poro y la presión relativa necesaria para formar el menisco. Ello justifica que los volúmenes de N_2 y SO_2 a presiones relativas cercanas a saturación (la conocida regla de Gurvitch) [13] sean tan próximos cuando la porosidad del carbón es suficientemente amplia y no hay difusión activada.



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

FIGURA 3.38

Isotermas de Adsorción de SO_2 a 273K a bajas P/P_0 para algunos carbonos activos de las series M y R





Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

En cambio, a bajas presiones relativas, y puesto que los carbones activos son materiales esencialmente hidrófobos, los adsorbtivos polares tendrán una menor tendencia a adsorberse, ya que las fuerzas intermoleculares predominarán respecto de la interacción carbón-adsorbtivo de acuerdo a la secuencia: SO_2 (momento dipolar) $>$ CO_2 (momento cuadrupolar) $>$ N_2 (momento cuadrupolar muy débil). Asimismo, es esperable que las fuerzas de adsorción aumenten con la polaridad superficial, con lo que la cantidad adsorbida aumentará.

La justificación de estas diferencias se desarrolla a continuación mediante dos vías complementarias: el estudio comparativo de los calores de adsorción y la forma de las representaciones D-R.

b) Calores de Adsorción

El calor de adsorción permite establecer, en cierta medida, los mecanismos según los cuales una molécula puede adsorberse.

El método básico que se ha seguido aquí para determinar el calor de adsorción (de SO_2 y de N_2) sobre los carbones activos preparados, es el análisis de las isotermas de adsorción por el método BET (13), como se comentó en la introducción.

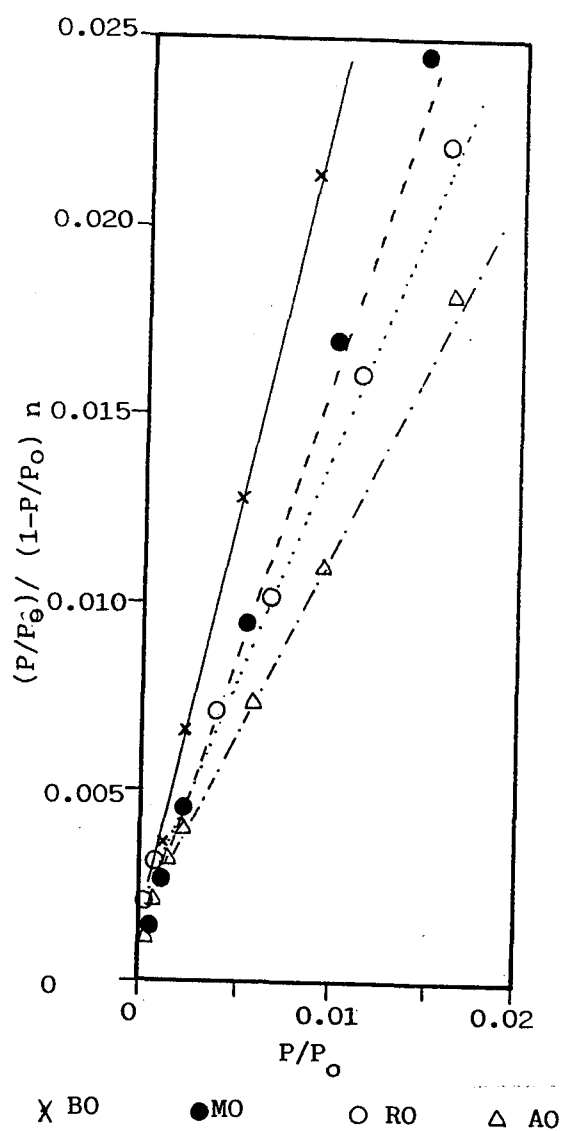
En la Figura 3.39 se muestran, a título de ejemplo, las representaciones BET para la adsorción de SO_2 a 273K en los carbones activos no oxidados. El rango de linealidad ocurre para presiones relativas entre 0.02 y 0.1, similar al encontrado en las representaciones BET para N_2 a 77K (Figura 3.40). Los valores de C de N_2 y de SO_2 hallados para los carbones



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

FIGURA 3.39

Aplicación del Método BET a las isothermas de adsorción de SO_2 a 273K de los carbones activos no oxidados

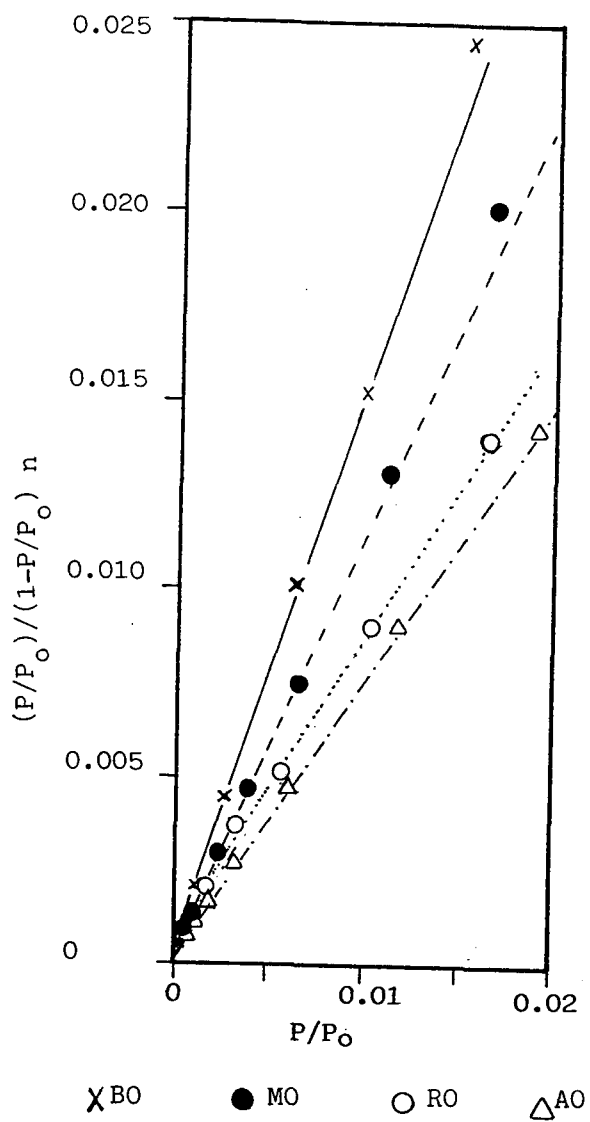




Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

FIGURA 3.40

Aplicación del método BET a las isotermas de adsorción de N₂ a 77K de los carbonos activos no oxidados.





activos no oxidados se recogen en la Tabla 3.16.

A partir de estos valores de C , se ha deducido el calor de adsorción de N_2 y de SO_2 según la expresión (apartado 1.4):

$$C = e^{[(E-E_L)/RT]}$$

En esta expresión, E_L y T (calor de condensación del adsorbente y temperatura de adsorción respectivamente, son conocidos); E es el calor de adsorción y, se definirá el calor neto de adsorción en microporos, E_n , como:

$$E_n = E - E_L$$

Los valores de E y E_n se han recogido, a título de ejemplo, para los carbones no oxidados en dicha Tabla 3.16; el valor de E_L se halla recogido en la Tabla I del Apéndice.

En esta tabla se muestra que el calor de adsorción, E , es del orden de magnitud de un proceso exotérmico de adsorción física, tanto para N_2 [13] como para SO_2 (los valores encontrados en la bibliografía para quimisorción de SO_2 son aproximadamente 2-3 veces superiores [97,98]). Asimismo, $E(SO_2)$ es muy superior a $E(N_2)$, ya que las fuerzas de dispersión involucradas en el proceso aumentan con la polaridad y el tamaño molecular.

A partir de los valores promediados de calor de adsorción para todos los carbones estudiados, pueden sugerirse las siguientes contribuciones al proceso de adsorción:

* Adsorción de N_2

(E_L): $N_2 - N_2$ (condensación) ≈ -5.6 kJ/mol

(E_n): Carbon - N_2 ≈ -4.5 kJ/mol



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

TABLA 3.16

Parámetros deducidos por aplicación del método BET a las isotermas de adsorción de N₂ a 77K y SO₂ a 273K sobre los carbones activos no oxidados.

CARBON	N ₂ 77K			SO ₂ 273K		
	C	E	E _n	C	E	E _n
BO	3952	10.9	5.3	262	37.5	12.6
MO	1375	10.2	4.6	142	36.1	11.2
AO	536	9.6	4.0	62	34.3	9.4
RO	645	9.7	4.1	59	34.2	9.3

E, E_n = kJ/mol



* Adsorción de SO_2

(E_L): SO_2 - SO_2 (condensación) ≈ -25 kJ/mol

(E_n): Carbón - SO_2 ≈ -11 kJ/mol

Es decir, al proceso total de adsorción contribuyen en cantidad similar tanto la interacción N_2 - N_2 como la interacción carbón- N_2 . Ello es atribuible a la exaltación del calor de adsorción en microporos (teóricamente $E_L = E_n$ si el radio del microporo es igual al diámetro del adsorbato [25]). E_n disminuye con el grado de activación tanto para N_2 como para SO_2 , como consecuencia del aumento en el tamaño medio de microporos.

Para el SO_2 , la contribución al calor total de adsorción de la interacción adsorbato-adsorbato es considerablemente superior a la interacción adsorbato-carbón, por lo que a bajas presiones relativas el mecanismo de adsorción debe variar sustancialmente del observado para N_2 . No obstante, el valor de E_n es aún suficientemente elevado para que la isoterma sea del tipo I y no del tipo V, como es típico de las isotermas de adsorción de vapor de agua [102-105] o incluso de las isotermas de adsorción de SO_2 a 273K sobre carbones no porosos [98], como por ejemplo para el negro de carbón grafitizado V3G, con una superficie de N_2 de $62.1 \text{ m}^2/\text{g}$ [135], cuya isoterma de adsorción de SO_2 [54] se muestra en la Figura 3.41.

El calor de adsorción calculado con el método BET puede complementarse mediante el estudio de la variación del calor isostérico de adsorción [13,48] con el cubrimiento.

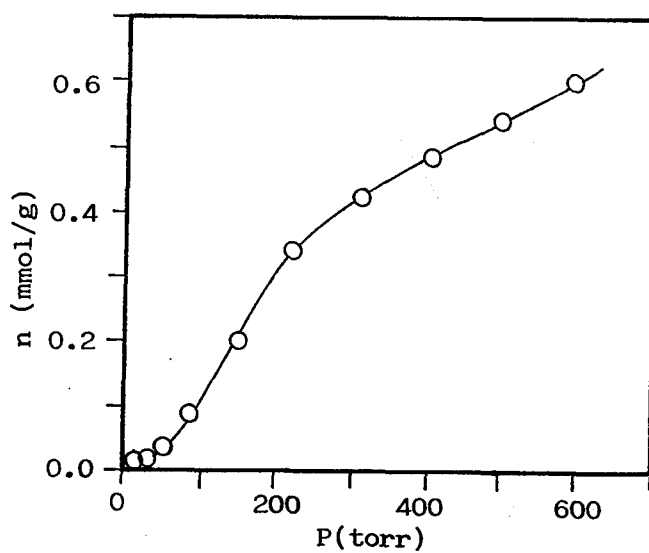
El calor isostérico de adsorción, q_{st} , es calculable a partir de la conocida ecuación de Clausius-Clapeyron [13,48]



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

FIGURA 3.41

Isoterma de Adsorción de SO_2 a 273K
sobre un carbón no poroso (V3G)





expresada en la forma:

$$(\partial \ln P)_{n=\text{cte}} = -q_{\text{st}} \{ \partial (1/T) \} / R$$

donde P= presión, T= Temperatura, R= constante de los gases, n= cantidad adsorbida.

Esta ecuación es válida para intervalos de temperatura pequeños en los que la variación de q_{st} con la temperatura puede suponerse despreciable, comprobándose en efecto que para las 3 temperaturas utilizadas: 262, 273 y 299K, la representación de $\ln P$ frente a $1/T$ es lineal. A partir del valor de la pendiente de esta representación, se ha calculado la variación de q_{st} con la cantidad adsorbida para varios carbones activos, recogiendo los resultados en la Tabla 3.17, junto con el calor isostérico medio para cada carbón.

Asimismo, a efecto comparativos, se ha calculado el calor de adsorción para N_2 y SO_2 a partir del método BET, para todos los carbones activos preparados, incluyéndose los valores de E en la Tabla 3.18.

Del estudio conjunto de ambas tablas (3.17 y 3.18), pueden destacarse varios aspectos:

1. El calor de adsorción disminuye, de acuerdo a lo esperable, al aumentar el tamaño medio de los microporos ($R \approx A < M < B$). Asimismo, el calor isostérico medio es casi idéntico al que se deduce por el método BET en los carbones estudiados, que abarcan un amplio rango de porosidad y cantidad de grupos superficiales.

2. El calor de adsorción de SO_2 aumenta con la oxidación, si bien de forma ligera. Ello indica que la



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

TABLA 3.17

Datos de Calor Isostérico de SO₂ para algunos carbonos activos de las series M y R.

n _a (mmol/g)	-q _{ST} kJ/mol	
	RO	R7N
2.50	33.4	37.0
3.00	33.4	36.8
3.50	33.3	36.5
4.00	33.1	36.1
4.50	32.9	35.6
5.00	32.5	33.6
5.50	32.9	32.6
6.00	33.2	33.3
6.50	33.3	33.3
7.00	33.7	34.1
7.50	33.7	35.9
8.00	33.8	37.0
8.50	33.9	-
	q _M =33.3	q _M =35.1

n _a (mmol/g)	-q _{ST} kJ/mol	
	M24A	M15N
3.20	35.5	-
3.50	34.6	36.7
3.90	34.8	36.8
4.30	34.7	36.6
4.60	35.4	36.4
5.00	35.6	36.0
5.30	36.0	36.0
5.60	36.0	36.1
5.80	36.3	36.2
6.00	36.6	36.4
6.25	37.1	36.7
6.50	37.3	36.9
6.70	38.0	36.5
6.90	39.2	-
	q _M =35.9	q _M =36.5



TABLA 3.18

Valores de C y E (kJ/mol) deducidos según BET para la adsorción de N₂ a 77K y SO₂ a 273K.

CARBON	N ₂ 77K		SO ₂ 273K	
	C	-E	C	-E
BO	3952	10.9	262	37.5
B4N	-	-	248	32.2
B15N	-	-	374	38.3
MO	1375	10.2	142	36.1
M8A	1338	10.2	142	36.1
M24A	1366	10.2	155	36.3
M4N	1242	10.1	181	36.7
M7N	1414	10.2	196	36.9
M15N	1229	10.1	169	36.5
MP1	1313	10.2	166	36.5
MP2	1001	10.0	145	36.2
MP3	901	9.9	131	36.0
MP1T	1400	10.2	131	36.0
M4NT	1386	10.2	103	35.5
M7NT	1163	10.1	100	35.4
M15NT	671	9.7	64	34.3
AO	536	9.6	62	34.3
A4N	546	9.6	100	35.4
A15N	481	9.5	100	35.4
RO	645	9.7	59	34.2
R8A	617	9.7	69	34.5
R24A	510	9.6	67	34.4
R4N	661	9.7	79	34.8
R7N	823	9.9	88	35.1
R15N	747	9.8	85	35.0



introducción de grupos superficiales conduce a una mayor interacción carbón-SO₂, debido a que aumenta la polaridad del carbón y las fuerzas de dispersión globales. Este incremento es débil comparado con la magnitud total del calor de adsorción, por lo que el incremento en la cantidad adsorbida a bajas presiones relativas con la oxidación (Figura 3.38) es relativamente reducido, incluso cuando el carbón posee una cantidad de complejos superficiales muy elevada. En carbones tratados térmicamente (Serie MT), el calor de adsorción decae considerablemente debido, no sólo a la disminución de grupos superficiales de oxígeno, sino también debido al ensanchamiento de la microporosidad.

3. El calor de adsorción de SO₂ a 273K del carbón B4N es inferior al de B0 por la existencia de una cierta difusión activada. Este fenómeno es especialmente importante para la adsorción de N₂ a 77K (apartado 3.1.2.) y, de hecho, no se ha podido calcular a partir de la representación BET un valor fiable de C y E (N₂) en los carbones B4N y B15N. Esta difusión activada se debe al impedimento estérico que supone la introducción de grupos superficiales, siendo máxima para el carbón B4N y para la adsorción de N₂ que se realiza a muy baja temperatura (77K).

4. En general, el calor isostérico de adsorción pasa por un mínimo para un determinado valor de n_a . Para valores inferiores a éste, aumenta debido a la interacción con grupos superficiales y a la adsorción en microporos de menor tamaño. Para valores de n_a mayores, también aumenta muy ligeramente debido a un incremento en las interacciones laterales entre moléculas adsorbidas de SO₂. Experimentalmente se observa un



mayor tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de adsorción a la presión relativa que corresponde al mínimo observado del calor de adsorción.

En suma, los valores obtenidos del calor de adsorción de SO_2 , muestran un proceso de adsorción física, que sigue un equilibrio de fuerzas diferente al de N_2 a bajas presiones relativas. La oxidación del carbón provoca un aumento de la interacción carbón- SO_2 y como consecuencia, aumenta la cantidad de SO_2 adsorbida a bajas presiones relativas.

c) Representaciones D-R

La isoterma de adsorción, expresada en coordenadas D-R permite visualizar los cambios en la cantidad adsorbida a bajas presiones relativas.

En las Figuras 3.42 y 3.43 se incluyen, como ejemplo, algunas representaciones D-R de SO_2 a 273K para carbones activos de las cuatro series preparadas.

Para el carbón R0, se encuentra que existe un único tramo lineal, que cubre un amplio intervalo de presiones relativas: $\log^2 (P_0/P)$: 1-6 (P/P_0 : 0.1-0,004); para B0, M0 y A0, el tramo lineal equivalente es cada vez más reducido y, por debajo de una determinada presión relativa aparecen desviaciones de tipo A según la clasificación de Marsh y Rand [136]. A partir de estas representaciones, puede deducirse un valor del volumen de microporos hacia el SO_2 para los carbones activos preparados. Dichos valores, junto con la pendiente D del tramo lineal correspondiente al intervalo de presiones relativas más



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

FIGURA 3.42

Aplicación del método D-R a las isotermas de adsorción de SO_2 a 273K de algunos carbones de las series B y M.

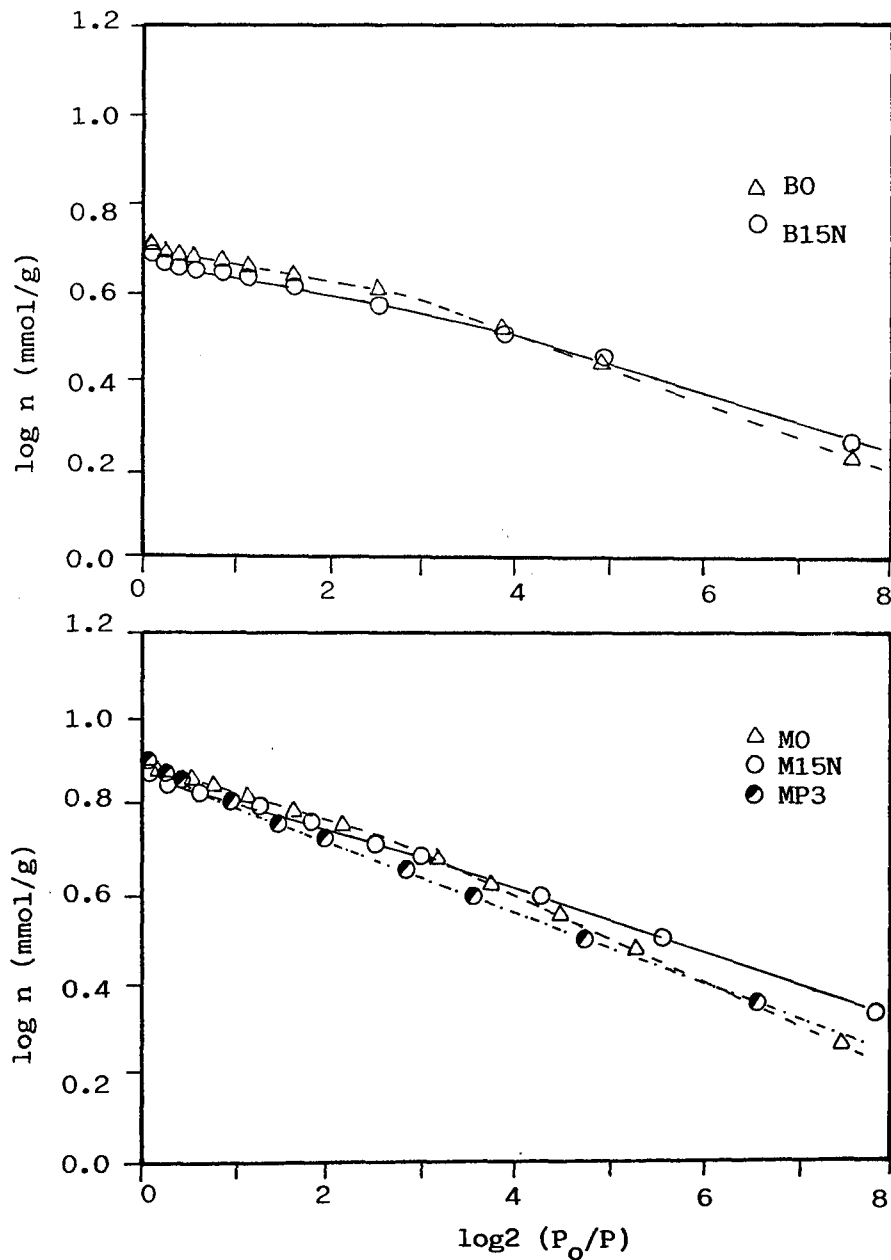
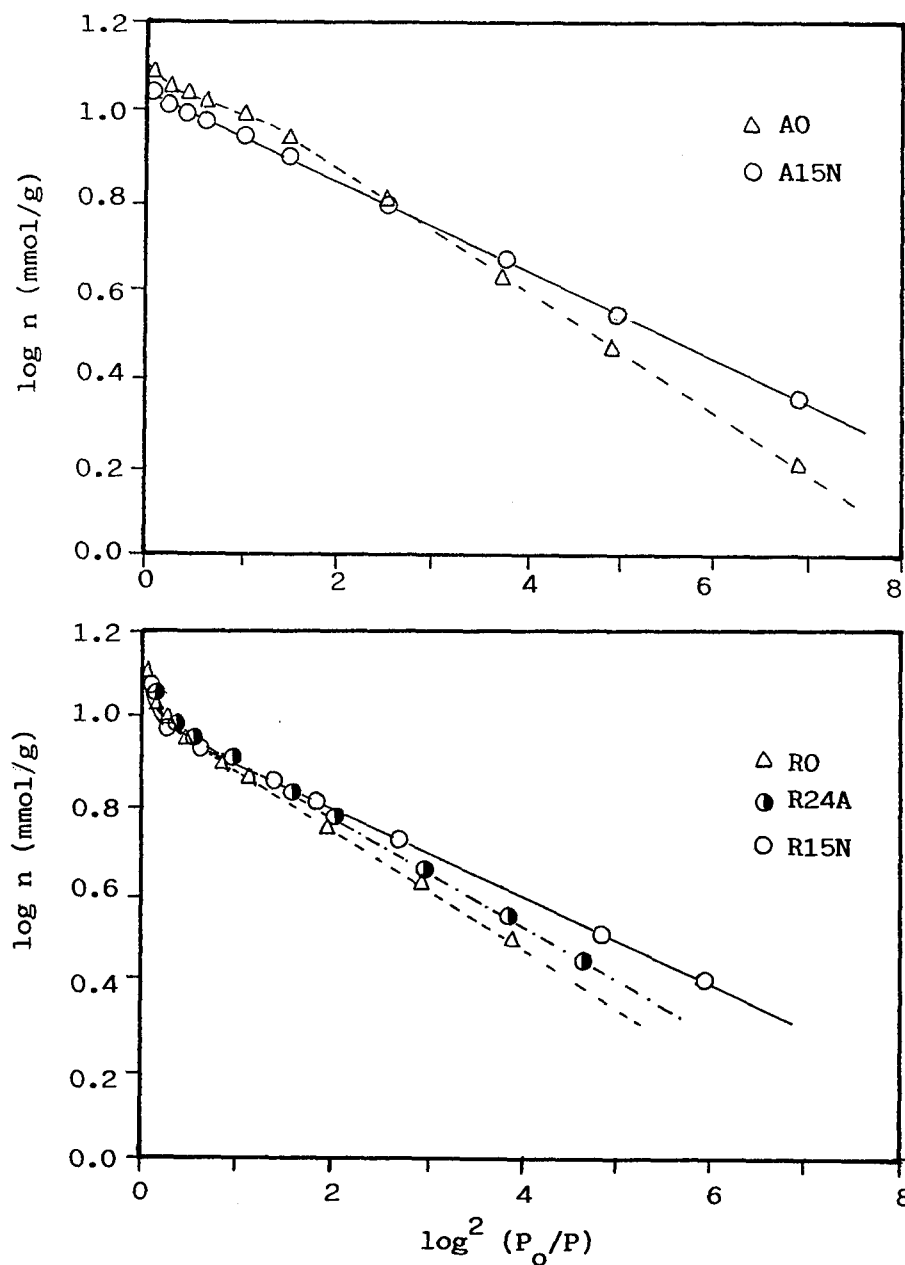




FIGURA 3.43.

Aplicación del método D-R a las isotermas de adsorción de SO_2 a 273K de algunos carbonos de las series A y R.





elevadas, se recogen en la Tabla 3.19. Asimismo, en la misma Tabla, se han incluido los valores de presión relativa a las que aparecen las desviaciones tipo A, y el valor de la pendiente (D^*) de este tramo de bajas presiones relativas.

La existencia de desviaciones en la representación D-R, evidencia un cambio en el mecanismo de adsorción, que ya fue apuntado al estudiar el calor de adsorción de SO_2 , y no son atribuibles a fenómenos de difusión activada por las siguientes razones:

a) Las cantidades adsorbidas de SO_2 disminuyen con el aumento de temperatura (Figuras 3.30, 3.35 y 3.36), como corresponde a un proceso exotérmico, cuya magnitud se estimó en el apartado b, y no al contrario, como ocurriría si hubiera difusión activada [19,130].

b) La adsorción de SO_2 es mucho más rápida que la de N_2 (apartado 3.1.2.).

c) La microporosidad es suficientemente amplia, como lo demuestran los volúmenes de microporos deducidos de la adsorción de N_2 (Tabla 3.7). Tan sólo para el carbón B4N la difusión del SO_2 es activada, considerando la elevada pendiente del tramo de bajas presiones relativas (D^*) y el volumen de microporos muy inferior al deducido para B0 (Tabla 3.19).

La representación de los volúmenes de microporos de SO_2 a 273K frente a los correspondientes de N_2 a 77K se muestra en la Figura 3.44.

Puesto que ambos valores son muy semejantes -los datos se ajustan bien a una recta de pendiente cercana a la unidad-, la aplicación de la regla de Gurvitch para N_2 y SO_2 (Tabla



TABLA 3.19

Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

Parámetros deducidos mediante aplicación del método D-R
 a las isotermas de adsorción de SO₂ a 273K.

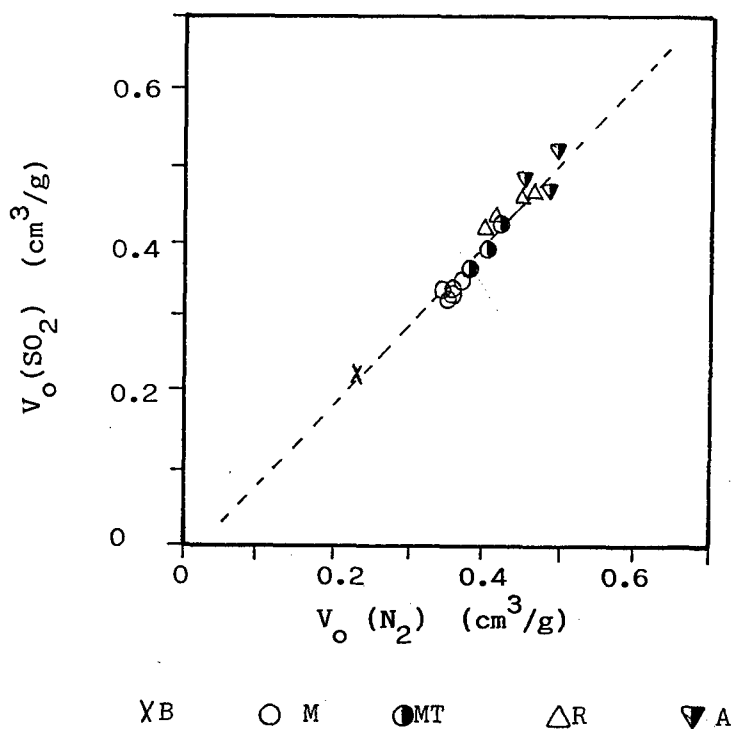
CARBON	D	n _o (mmol/g)	V _o (cm ³ /g)	(P/P _o) _c	D*
B0	0.043	5.04	0.224	0.015	0.077
B4N	0.037	4.52	0.201	0.025	0.113
B15N	0.040	4.64	0.206	0.011	0.074
M0	0.058	7.78	0.346	0.028	0.094
M8A	0.057	7.84	0.348	0.031	0.091
M24A	0.059	7.92	0.352	0.030	0.089
M4N	0.057	7.61	0.338	0.033	0.080
M7N	0.050	7.29	0.324	0.031	0.073
M15N	0.060	7.57	0.336	0.038	0.072
MP1	0.056	7.71	0.342	0.033	0.087
MP2	0.069	8.04	0.357	0.033	0.864
MP3	0.077	7.72	0.343	0.028	0.084
MP1T	0.062	8.20	0.364	0.041	0.100
M4NT	0.064	8.73	0.390	0.051	0.105
M7NT	0.066	8.82	0.392	0.060	0.110
M15NT	0.102	9.80	0.436	0.140	0.124
A0	0.079	10.84	0.526	0.080	0.135
A4N	0.070	10.47	0.465	0.077	0.103
A15N	0.088	10.90	0.484	0.111	0.101
R0	0.132	10.44	0.464	-	0.132
R8A	0.120	10.28	0.457	-	0.120
R24A	0.123	10.51	0.467	-	0.123
R4N	0.102	9.44	0.419	-	0.102
R7N	0.096	9.16	0.407	-	0.096
R15N	0.099	9.67	0.430	-	0.099



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

FIGURA 3.44

Relación entre los volúmenes de microporos de N_2 a 77K y SO_2 a 273K.





3.15) conduce a resultados semejantes, y la forma de las isothermas de adsorción a partir de una determinada presión relativa también es similar para ambos adsorbtivos y, puede concluirse que a altas presiones relativas se produce el llenado de los microporos del carbón con el adsorbato como líquido.

En cambio, a presiones relativas inferiores al valor en que se produce el cambio de pendiente de la representación D-R, la adsorción sigue un mecanismo distinto al correspondiente a altas presiones relativas, y ligado a la presencia de grupos superficiales en el carbón (Figuras 3.42 y 3.43) que cuando están presentes, causan un ligero aumento en el calor de adsorción (apartado anterior), un aumento en la cantidad adsorbida y un acercamiento de los valores de las pendientes D y D* de la representación D-R. Si la interacción carbón oxidado-SO₂ fuera suficientemente elevada, en comparación con la interacción SO₂-SO₂ (calor de condensación), ambas pendientes serían iguales en todo el rango de presiones relativas.

Puesto que los grupos que se descomponen como CO y CO₂ son estructuralmente muy distintos, cabría esperar diferencias en cuanto a su influencia sobre la cantidad adsorbida y la pendiente a bajas presiones relativas, que dependerían por tanto, del oxidante utilizado.

En las Figuras 3.45 y 3.46 se muestra la evolución del valor D* de la representación D-R frente a la cantidad de grupos CO y CO₂ respectivamente, sobre carbones pertenecientes a las series M y R (para la serie R, cuya representación D-R tiene un único tramo lineal, D es indistinguible de D*, y se considerará, por tanto, D=D*).

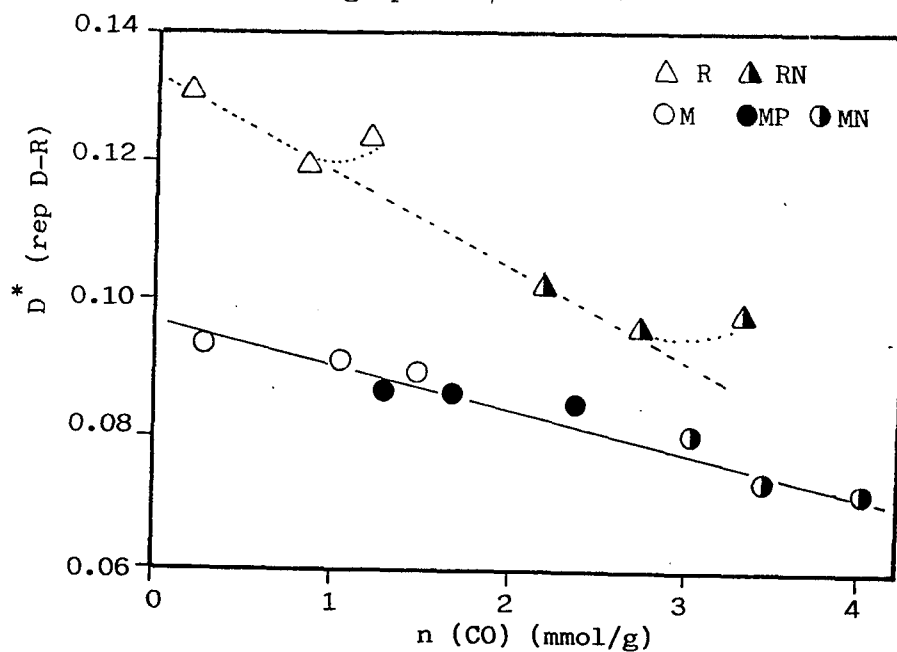
De estas gráficas, pueden deducirse los siguientes hechos:



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

FIGURA. 3.45

Evolución de D^* (SO_2 a 273K) con el número de grupos CO.

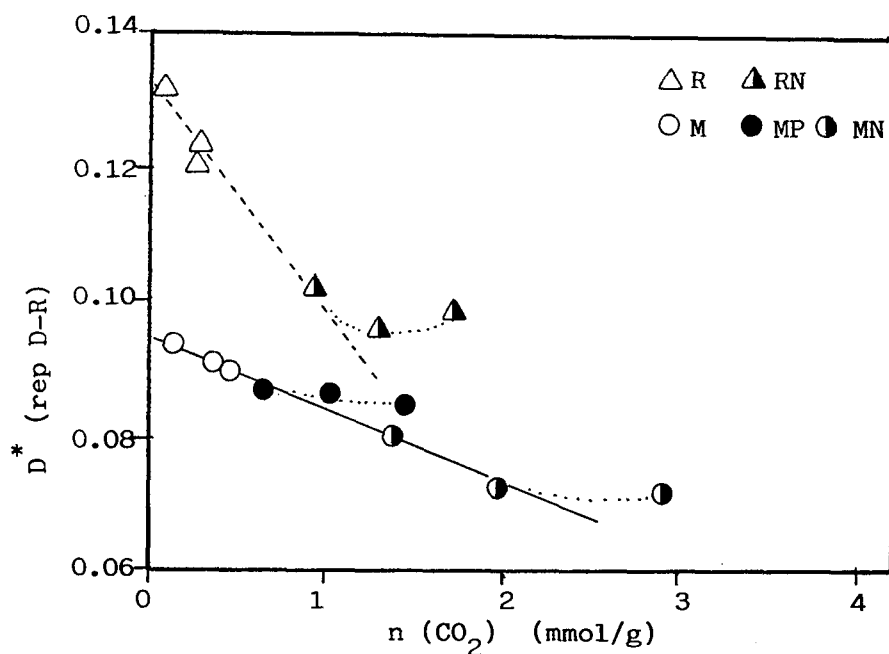




Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

FIGURA 3.46

Evolución de D^* (SO_2 273K) con el número de grupos CO_2 .





Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

1. Existe una relación lineal entre D^* y el número de grupos CO y CO₂ para ambas series. Al aumentar el grado de oxidación del carbón D^* disminuye (y se acerca más al valor de D). Los carbones que se desvían de la linealidad son aquellos en que se produjo un mayor cambio en la porosidad por efecto de la gasificación, es decir, R24A, R15N, MP3 y M15N, en los que la pendiente tiende a aumentar, ello sucede de forma mucho más notable para los carbones de la serie MT (Tabla 3.19) por idéntico motivo. Los distintos oxidantes se diferencian en tanto en cuanto son capaces de introducir mayor número de grupos superficiales y una menor gasificación del carbón.

2. Es muy difícil en base a estos datos establecer la influencia relativa de los grupos CO y CO₂ en la adsorción de SO₂ a bajas presiones relativas debido, por una parte, a que la interacción grupo superficial-SO₂ es débil y significativamente menor que la interacción carbón-SO₂; por otra parte, los efectos de gasificación y cambio en el potencial de adsorción son muy importantes (de hecho, para los carbones tratados térmicamente de la serie MT, la pendiente D^* es muy superior a la del carbón no oxidado, M0, del que provenían).

3. La influencia de los grupos superficiales es más importante (mayor descenso en D^*) para los carbones de la serie R que para los de la serie M. Puesto que la microporosidad de los carbones de la serie R es mucho más amplia que en la serie M, la interacción carbón-SO₂ será menos importante que en la serie M y, por tanto, proporcionalmente más importante la interacción SO₂-carbón oxidado.



En suma, de las representaciones D-R se deduce que en las primeras etapas de la adsorción, el SO_2 tendrá una interacción adicional por su polaridad con los grupos superficiales CO o CO_2 del carbón incrementando la cantidad adsorbida y disminuyendo el valor de la pendiente de la representación D-R a bajas presiones relativas, que se aproxima al valor de la pendiente a altas presiones relativas, tendiendo la representación D-R a ser lineal.

d) Mecanismo de adsorción de SO_2 en carbones oxidados y no oxidados

El mecanismo de adsorción del SO_2 en carbones activos a las temperaturas estudiadas, difiere del mecanismo de adsorción de N_2 a 77K. La adsorción de N_2 en un sólido microporoso transcurre mediante un mecanismo de llenado de los microporos del adsorbente, aún a muy bajas presiones relativas ($\approx 10^{-4}$ torr.). A presiones relativas cercanas o superiores a 0.1, se sugiere que la adsorción transcurre por interacciones N_2 - N_2 adsorbido en el carbón, según un mecanismo cooperativo.

En la adsorción de SO_2 , el potencial de adsorción existente en microporos fuerza la adsorción de SO_2 a bajas presiones relativas en menor medida que el N_2 por las altas interacciones adsorbido-adsorbido, como consecuencia de la existencia de la interacción dipolar entre moléculas de SO_2 en la fase gaseosa. Por lo tanto, el SO_2 quedará débilmente retenido en tan sólo una pequeña fracción de la superficie. Una



vez adsorbidas algunas moléculas aisladas en la superficie del carbón, la adsorción de las siguientes moléculas de SO_2 será mucho más favorable. De esta forma se iría cubriendo rápidamente la superficie de los microporos del carbón con el aumento en presión relativa, provocando una desviación tipo A en la representación D-R, en mayor medida para los carbones no oxidados.

Este mecanismo es, en cierta medida, cooperativo, si bien hay una componente adsorbente-adsorbato. No cabe hablar en realidad de la existencia de SO_2 en un estado análogo al líquido a bajas presiones relativas, sino de moléculas estrechamente empaquetadas sobre la superficie del carbón formando agregados de varias unidades moleculares que se situarían preferentemente -aunque no exclusivamente ya que hay una cierta interacción carbón- SO_2 - alrededor de los grupos de oxígeno superficiales, mediante enlaces dipolo-dipolo que harían aumentar la cantidad adsorbida respecto a un carbón no oxidado.

El SO_2 iría cubriendo de esta manera la superficie de los microporos de menor tamaño del carbón. La analogía observada entre las isothermas de SO_2 y de CO_2 a bajas presiones relativas se debería a un efecto de temperatura; dado que el CO_2 se adsorbe a una temperatura elevada y muy cercana a la crítica, su potencial de adsorción sería muy bajo y de igual manera cubriría la superficie de los microporos de menor tamaño del carbón.

Una vez que el SO_2 ha cubierto la superficie de los microporos de menor tamaño del carbón, por la mayor presión relativa del sistema y el alto calor de condensación del adsorbivo, se produciría el llenado del resto de la microporosidad del adsorbente, en un estado análogo al líquido,



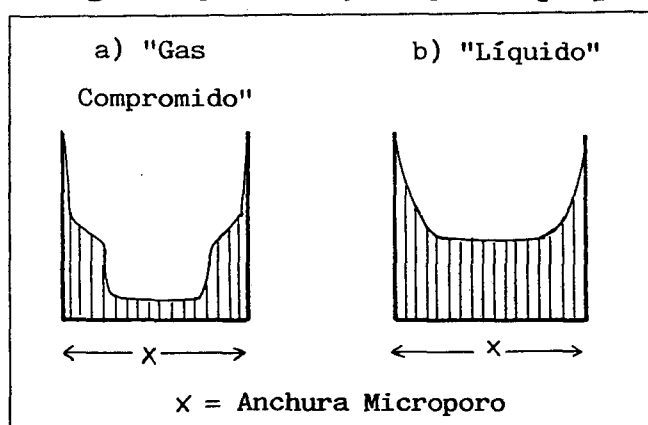
Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

como igualmente ocurre en la adsorción de N_2 .

El cambio de mecanismo de adsorción dependería por tanto de la microporosidad del carbón y de la fortaleza de las interacciones adsorbato-adsorbato, que determinarían la posibilidad de una transición entre los estados que se muestran en la Figura 3.47. [137], y que corresponderían a la transición entre SO_2 adsorbido sobre la superficie ("gas-comprimido") que estaría en forma de agregados moleculares alrededor de centros de adsorción y el llenado en volúmen de los microporos ("líquido"). Esta transición se produciría a la presión relativa que se extrae del cambio de pendiente de la representación D-R.

FIGURA 3.47

Estados termodinámicos teóricos de "gas comprimido" y "líquido" [138]



porosos han sido descritas por algunos autores [138,139], en analogía con los cuales, aquí se ha encontrado que el cambio de pendiente de la representación D-R depende de los siguientes factores:

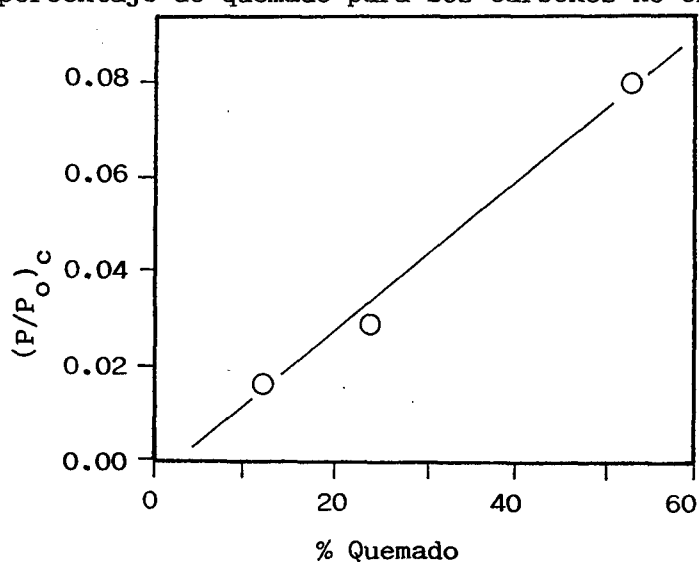


1. Porosidad.

La transición está relacionada con el tamaño medio de los microporos del carbón. Así, en la Tabla 3.20 se muestra que independientemente del número de complejos superficiales, los carbones dentro de una misma serie presentan una presión relativa de transición próxima y diferenciada frente a carbones de diferente porosidad: 0.013 en promedio para la serie B (excepto B4N que presenta difusión activada), 0.030 para la serie M (excepto los carbones de la serie T que tienen una fuerte gasificación), y 0.080 para la serie A. De hecho, la relación entre la presión relativa de transición y el porcentaje de quemado (Figura 3.48) es lineal para los carbones originales,

FIGURA 3.48

Relación entre la presión relativa de cambio de pendiente de la representación D-R (SO_2 a 273K) con el porcentaje de quemado para los carbones no oxidados.





Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

TABLA 3.20

Valores de presión relativa de cambio de pendiente de la representación D-R y cantidad adsorbida (mmol/g) a dicha presión en carbones de la serie M para la adsorción de SO₂ a 262, 273 y 299K.

CARBON	T = 262K		T = 273K		T = 299K	
	(P/P ₀) _c	n _c	(P/P ₀) _c	n _c	(P/P ₀) _c	n _c
MO	0.023	5.58	0.028	5.43	0.050	5.60
M8A	0.019	5.22	0.031	5.70	0.040	5.36
M24A	0.028	5.56	0.030	5.57	0.041	5.47
M4N	0.028	6.01	0.033	5.75	0.055	5.65
M7N	0.017	5.76	0.031	5.54	0.054	5.65
M15N	0.031	5.90	0.038	5.74	Lineal	-



donde no hay gasificación secundaria por oxidación o tratamiento posterior. Es decir, la presión relativa de transición es inferior para los carbones con menor porosidad, en los que el potencial de adsorción es mayor y más fácilmente se producirá la condensación del SO_2 .

Igualmente se observa que si el tamaño medio de la microporosidad es suficientemente grande, no se observa esta transición, o bien ocurre a presiones relativas muy elevadas y es indistinguible del llenado capilar en mesoporos. Esto ocurre para los carbones activos de la serie R, y sería consecuencia de que el potencial de adsorción disminuye considerablemente al aumentar el tamaño de poro.

2. Temperatura.

La presión relativa a la que ocurre la transición aumenta con la temperatura, como se muestra de forma cualitativa para los carbones de la serie M para las temperaturas de 262K, 273K y 299K (Tabla 3.20). Ello se debería a razones puramente termodinámicas: al aumentar la temperatura en un líquido puro, las fuerzas atractivas entre moléculas se reducen y la presión necesaria para que su vapor condense serán mayores. A la temperatura crítica del líquido [137], no habrá suficiente presión para producir 2 fases distintas, y teóricamente para un adsorbtivo líquido en microporos tampoco habría transición de fase [137].

3. Cantidad adsorbida.

En la Tabla 3.20 puede apreciarse para diversos carbones de la serie M que la cantidad adsorbida se mantiene aproximadamente constante tanto respecto a la temperatura como al grado de oxidación. Ello es relacionable con el hecho de que la



transición sucede al cubrirse la superficie de los microporos de menor tamaño del carbón. Esta superficie, determinada aproximadamente como la superficie que se deduce a partir de adsorción de CO_2 (Tabla 3.7), se mantiene en efecto, aproximadamente constante para carbones de la misma serie. Las siguientes moléculas adsorbidas interaccionarían no ya con la superficie del carbón, sino con otras moléculas de SO_2 adsorbidas.

En resumen, para la adsorción de SO_2 a 273K se proponen dos mecanismos distintos: a altas presiones relativas un llenado de microporos del carbón; a bajas presiones relativas, existiría un cambio de propiedades en la fase adsorbida, tendiendo el SO_2 a adsorberse de forma más localizada. A estas presiones relativas, debido a su carácter polar interacciona significativamente con los grupos superficiales del carbón y causa un aumento de la cantidad adsorbida de SO_2 por carbones oxidados respecto a los no oxidados. El cambio de uno a otro mecanismo ocurriría a la presión relativa dada por el cambio de pendiente de la representación D-R.



3.2.2. ADSORCION DE VAPOR DE AGUA.

a) Características Generales.

La adsorción de vapor de agua se ha realizado a 298K para los carbones de las series M y R. Las correspondientes isothermas de adsorción se han recopilado en las Figuras 3.49 y 3.50.

Las isothermas en dichas figuras son del tipo V y morfológicamente se caracterizan por presentar inicialmente una baja cantidad adsorbida, que indica la existencia de una interacción muy débil entre el H₂O y el carbón. Seguidamente se produce una fuerte subida, que se asocia con el inicio de un mecanismo cooperativo (apartado 1.2.3) y, por último, una subida más leve, hasta completar la porosidad del carbón.

A fin de ver más detalladamente estas características, en la figura 3.51 se han representado las isothermas de adsorción para los carbones no oxidados, MO y RO. Ambas isothermas presentan un tramo lineal de escasa pendiente (Zona I), hasta presiones relativas del orden de 0.4-0.5, al que sigue un brusco incremento en la cantidad adsorbida (Zona II) en un intervalo muy corto de presiones relativas, de pendiente similar para ambos carbones. A presiones relativas del orden de 0.7, se produce un nuevo cambio de pendiente (Zona III), siendo la cantidad adsorbida muy superior para RO, consecuencia de su mayor porosidad (la cual se dedujo al estudiar las isothermas de adsorción de N₂).

Estos datos indican que hasta presiones relativas cercanas a 0.7, el proceso de adsorción depende fundamentalmente de la naturaleza química del carbón, y en muy escasa medida de su



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

Figura 3.49a
 Isothermas de adsorcion de H₂O a 298K
 Series. MA y MP

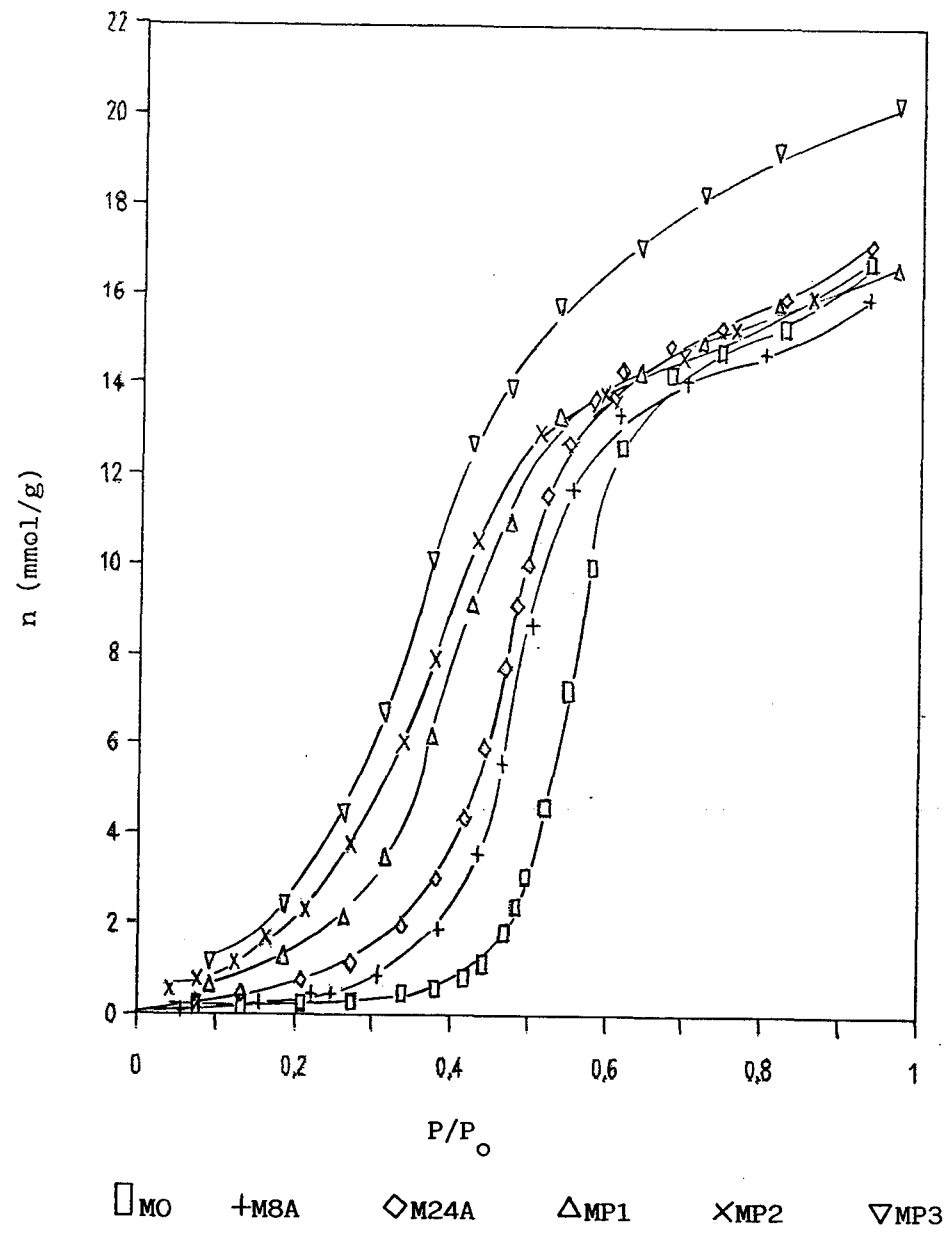
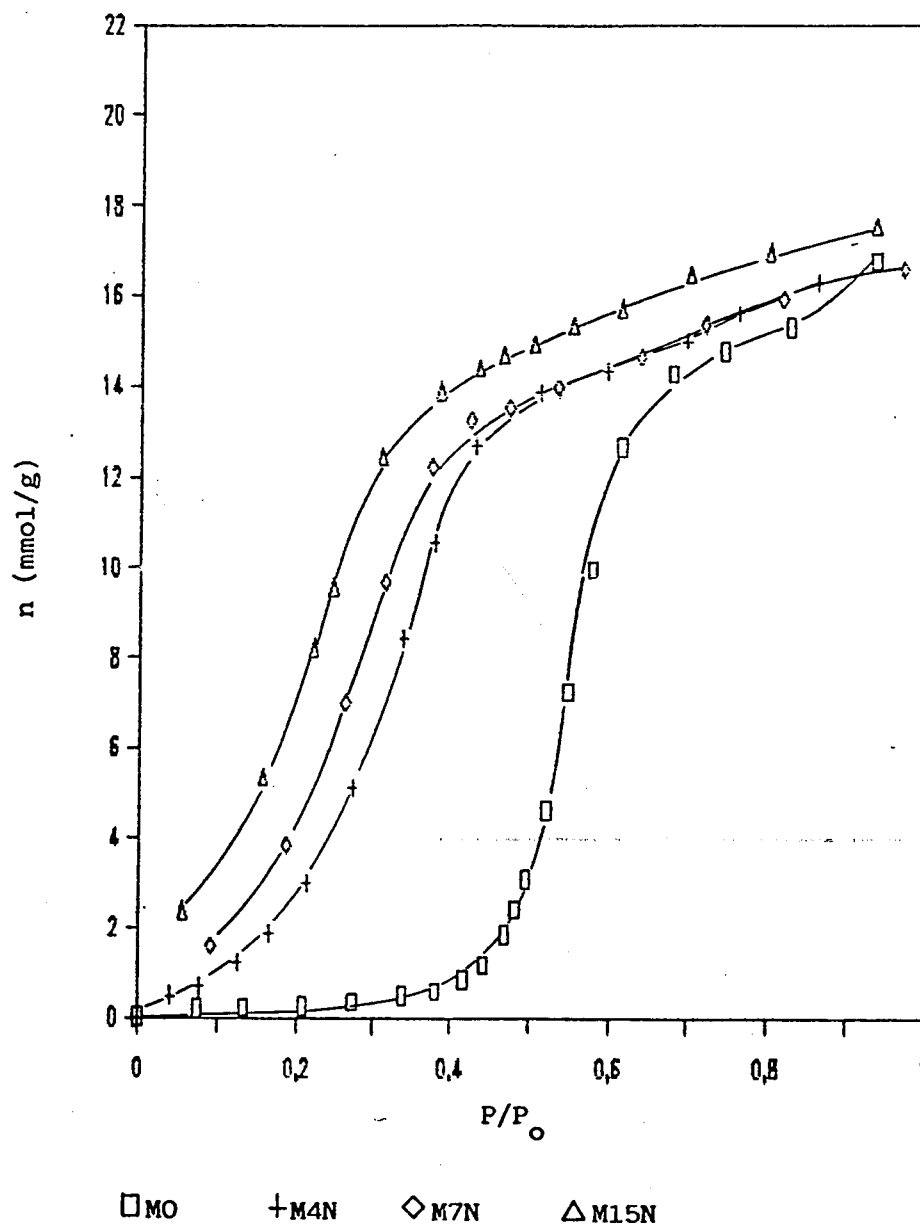




Figura 3.49b
Isotermas de adsorcion de H₂O a 298K
Serie MN



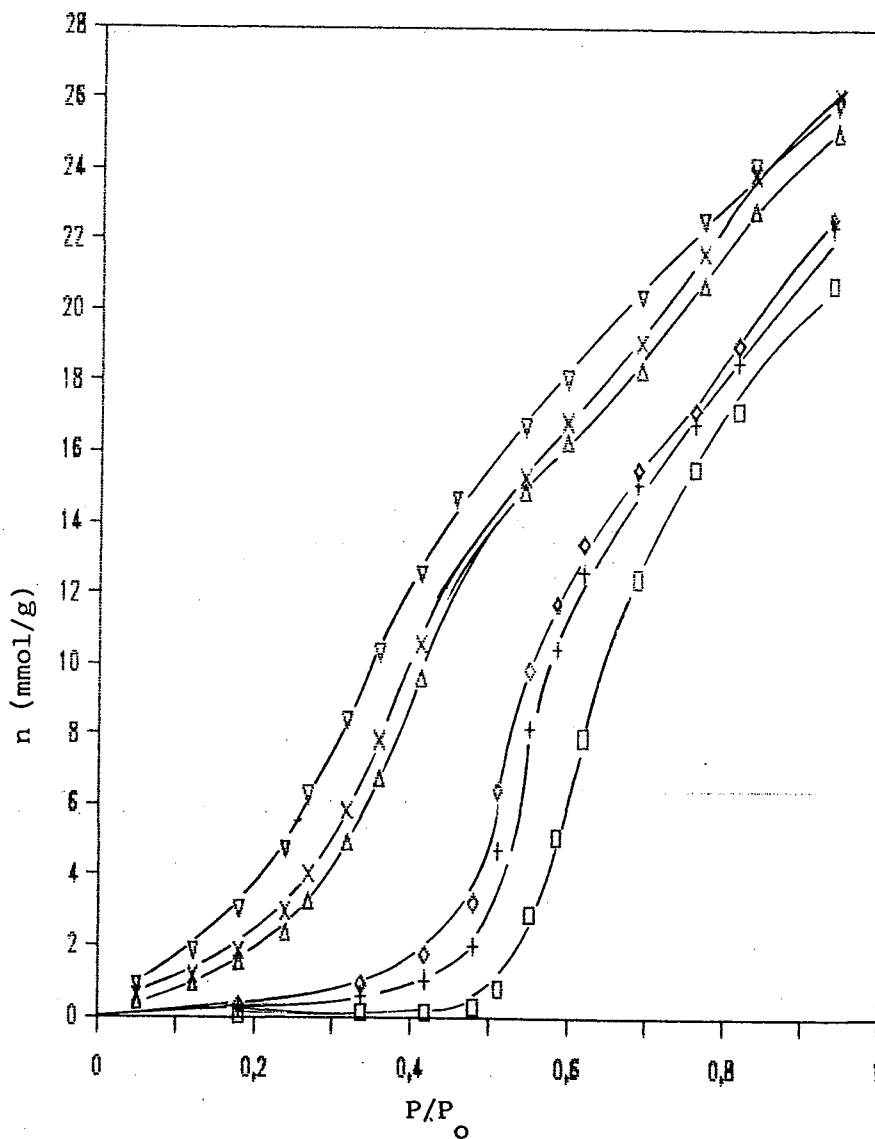


Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

FIGURA 3.50

Isotermas de Adsorción de H₂O a 298K.

Serie R.



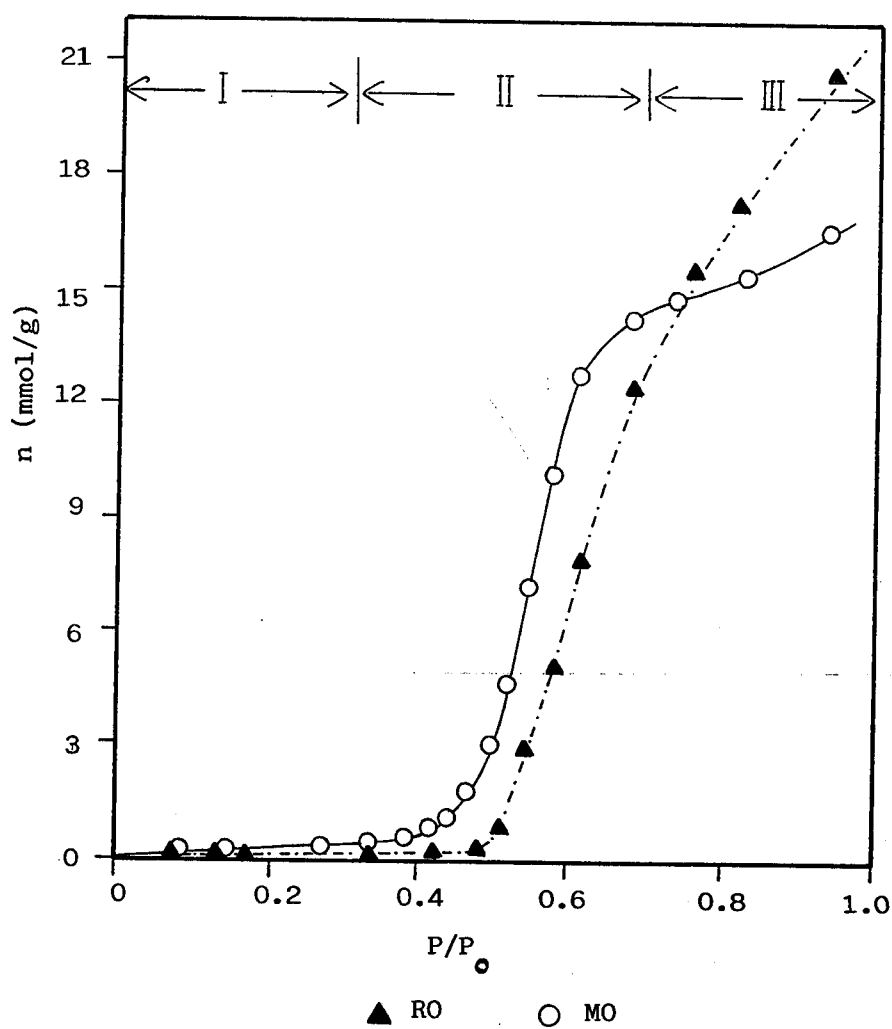
□ RO + R8A ◇ R24A △ R4N × R7N ▽ R15N



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

FIGURA 3.51

Isotermas de Adsorción de H₂O a 298K para los carbones no oxidados





porosidad.

A presiones relativas inferiores a 0.7, se observa cualitativamente que el carbón MO, cuya cantidad de grupos superficiales es mayor que para R0 (Tablas 3.9 y 3.10), presenta respecto a éste, una mayor pendiente del tramo lineal y mayor cantidad adsorbida en la Zona I, así como una transición a la Zona II a presiones relativas inferiores.

Estas diferencias deben ser más notables a medida que mediante oxidación, van siendo introducidos nuevos grupos superficiales. Ello queda reflejado en las figuras 3.49 y 3.50, en las que se observa, para los carbones más oxidados, un importante incremento en la cantidad adsorbida a bajas presiones relativas, con muy elevada pendiente en la zona I; incluso para los carbones de la serie M oxidados con HNO_3 , la pendiente es tan elevada que la isoterma adquiere la curvatura característica de las isotermas del tipo I a presiones relativas inferiores a 0.1. Ello indica un aumento en la interacción entre el agua y la superficie del carbón a medida que se introducen grupos superficiales.

Es difícil, sin embargo, cuantificar de una manera precisa la magnitud del calor de adsorción, ya que el método BET aplicado de la manera convencional [13] falla si el calor de adsorción es próximo a cero. Por otra parte, puede suponerse [140] que si $C(\text{BET}) = 1$ (lo que equivale a que el calor de adsorción neto del agua sobre el carbón es cero), la isoterma será del tipo V, cubriéndose una monocapa de agua sobre los pocos grupos superficiales existentes a $P/P_0 = 0.5$. Si C está entre 1 y 2, la isoterma seguirá siendo del tipo V, si bien los grupos superficiales se cubrirán a P/P_0 menores de 0.5. Para $C = 2$,



la isoterma no presentará inflexión (tenderá a ser del tipo I), con un calor de adsorción neto de alrededor de 2kJ/mol [13].

Por tanto, de las isotermas de adsorción de vapor de agua presentadas en las figuras 3.49 y 3.50, se deduce que C debe ser muy próximo a 1 en los carbones no oxidados M0 y R0, aumentando ligeramente con la oxidación, de modo que la mayoría de los carbones oxidados con aire o H_2O_2 deben presentar valores de C entre 1 y 2. Tan sólo en los carbones más oxidados (series con HNO_3) las isotermas no presentan inflexión, por lo que los valores de C serán cercanos a 2 o ligeramente superiores.

En suma, la superficie del carbón es altamente hidrofóbica, siendo adsorbidas las moléculas de agua a bajas presiones relativas únicamente a través de una interacción débil (pero significativa, ya que la interacción con el carbón es cero) con los grupos superficiales. A medida que el número de grupos superficiales aumenta, el mecanismo cooperativo (que se origina por la alta interacción adsorbato-adsorbato) comenzaría a actuar a presiones relativas inferiores, causando un desplazamiento hacia esta zona de presiones relativas de las isotermas de adsorción, el cual sería función del grado de oxidación del carbón.

Una cuantificación sencilla de la magnitud de este desplazamiento es a través del valor de la presión relativa en que se produce la transición entre las zonas II y III (Figura 3.51) de las isotermas de adsorción, que se denominará P_{rt} . Este valor ha sido recopilado en la Tabla 3.21 junto con la cantidad adsorbida, n_{rt} a dicha presión relativa.

Si se considera como medida del grado de oxidación del carbón la suma de los grupos superficiales que evolucionan en DTP



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

TABLA 3.21

Presión relativa a la que ocurre la transición entre las zonas II y III de la isoterma de adsorción de H₂O, cantidad adsorbida y área cubierta a dicha presión

CARBON	P _{rt}	n _{rt} (mmol/g)	Area H ₂ O (m ² /g)	Area CO ₂ (m ² /g)
M0	0.62	12.90	824	908
M8A	0.56	12.18	778	912
M24A	0.54	12.50	798	906
M4N	0.43	12.60	804	880
M7N	0.39	12.60	804	858
M15N	0.34	12.68	810	829
MP1	0.52	12.83	819	890
MP2	0.49	12.40	792	863
MP3	0.48	14.50	926	822
M15NT	0.57	16.00	1022	-
R0	0.69	12.53	800	952
R8A	0.62	13.00	830	987
R24A	0.60	12.45	795	991
R4N	0.51	14.18	905	852
R7N	0.48	13.94	890	880
R15N	0.45	14.50	926	896



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

como CO y CO₂, en la figura 3.52 se muestra la relación entre P_{rt} y el grado de oxidación, el cual se ha tomado como la suma de los grupos CO y CO₂.

Puede verse que existe una buena correlación, aproximadamente lineal, entre ambas magnitudes. Ello corrobora lo comentado hasta ahora acerca de la influencia del número de grupos superficiales sobre la adsorción de H₂O.

Asimismo, se observa que las representaciones para los carbones M y R -cuya porosidad es distinta-, no son coincidentes; ello indica que a altas presiones relativas va a existir adicionalmente, influencia de la porosidad del material, y apunta a que a una determinada presión relativa se produce un cambio en el mecanismo de adsorción cuyo valor es función tanto del número de grupos superficiales del carbón como de su porosidad.

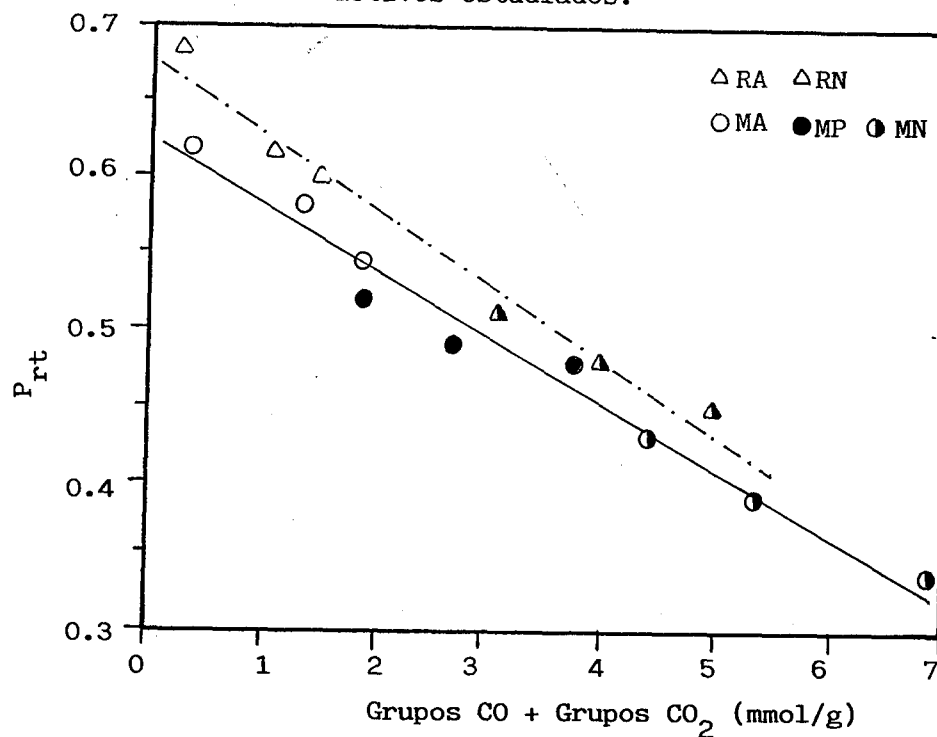
Por otra parte, puede verse que a menos que haya cambios en la porosidad respecto del carbón original, como sucedería para los carbones MP3 (por presencia de supermicroporos) o M15NT (creación de microporosidad de menor tamaño por gasificación); la cantidad de vapor de agua adsorbida a la presión P_{rt} se mantiene dentro de cada serie aproximadamente constante; ello significará que una vez cubierta una cierta fracción de la microporosidad total (a una presión relativa que dependerá del número de grupos superficiales del carbón), el número de centros de adsorción de agua disminuye bruscamente, cubriéndose el resto de la porosidad mucho más lentamente. Si se considera que los grupos superficiales se van a situar preferentemente en la microporosidad de menor tamaño, la fracción de microporosidad cubierta por el H₂O en la transición entre las zonas II y III



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

FIGURA 3.52

Relación entre P_{rt} (H_2O a 298K) y el número de grupos superficiales deducidos por DTP para los carbones activos estudiados.





de las isothermas de adsorción debe ser próxima a la microporosidad cubierta por el CO_2 a 273K, que puede suponerse que únicamente estará adsorbido en los microporos de menor tamaño. A fin de comprobarlo, en la Tabla 3.21 se han incluido los valores de área cubierta por el H_2O a P_{rt} junto con, a efectos de comparación los valores de área de CO_2 que se dedujeron para este adsorbente por aplicación del método D-R y que ya figuraban en la Tabla 3.7.

Puede verse que, en efecto, los valores de área cubierta por cada adsorbente son relativamente próximos, oscilando entre los 800 y 1000 m^2/g ; no obstante, hay que señalar que la evolución de las áreas cubiertas con H_2O y CO_2 con la oxidación no es paralela y, de hecho, ambos adsorbentes, por sus diferencias en polaridad no deben cubrir la superficie de los microporos de la misma forma; las moléculas de agua probablemente no se adsorban sobre zonas hidrofóbicas de los microporos, donde el número de grupos superficiales sea mínimo, pero sí el CO_2 . De hecho, puede observarse que en M0 y R0 el área cubierta por H_2O es inferior a la cubierta por CO_2 , mientras que para carbones mucho más oxidados, como M15N y R15N, ambas áreas se hace prácticamente iguales.

En la región correspondiente a las presiones relativas más elevadas (Zona III), la cantidad adsorbida y la pendiente de la "meseta" de la isoterma de adsorción se hacen muy similares para todos los carbones activos de una misma serie, independientemente de su grado de oxidación. La pendiente de este tramo, como ya se ha comentado, es superior para la serie R, por su mayor porosidad, lo que confirma que en la zona III de la isoterma de adsorción se producirá el llenado de los microporos con el



adsorbato en un estado probablemente análogo al del líquido.

En la Tabla 3.22 se han recogido las cantidades de vapor de agua adsorbidas por los distintos carbones a $P/P_0=0.95$, expresadas en volumen de líquido; a efectos de comparación, se incluyen también en dicha Tabla, los volúmenes adsorbidos de N_2 a la misma presión relativa.

Puede apreciarse que los volúmenes que se obtienen para H_2O se mantienen aproximadamente constantes o aumentan ligeramente con la oxidación dentro de cada serie, siendo en todos los casos inferiores a los que se obtienen con N_2 a 77K. Es decir, la regla de Gurvitsch se cumple en poca medida para la adsorción de H_2O en estos carbones activos. Este hecho sería atribuible a la existencia de una fracción de superficie hidrofóbica en la que no se adsorbe el agua, lo que unido a la elevada tensión superficial del agua (vease Tabla I del Apéndice), producirá que el agua no llegue a "mojar" dicha superficie, ni aún a presiones relativas tan elevadas como 0.95.

Resulta asimismo notable que para los carbones oxidados con HNO_3 en la serie R, el volumen de agua adsorbido a $P/P_0=0.95$ sea superior al del carbón original, R0, cuando en realidad el volumen de poros de estos carbones medido con N_2 es inferior. Este hecho, cabría relacionarlo con, por una parte, el mayor número de grupos superficiales de estos carbones y por otra, con la presencia de una importante cantidad de microporos de mayor tamaño (un fenómeno análogo sucede también en el carbón MP3), como resultado de que los agregados de moléculas de agua, que crecerían a partir de la adsorción en grupos superficiales estarían en mayor cantidad, y con un espacio disponible mayor que en un carbón sin grupos superficiales o con una porosidad



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

TABLA 3.22

Cantidades adsorbidas (cm^3/g) a $P/P_0=0.95$ en las isothermas de adsorción de H_2O a 298K y N_2 a 77K

CARBON	V (H_2O) (cm^3/g)	V (N_2) (cm^3/g)
MO	0.31	0.37
M8A	0.29	0.37
M24A	0.31	0.38
M4N	0.30	0.38
M7N	0.30	0.36
M15N	0.32	0.37
MP1	0.30	0.38
MP2	0.30	0.40
MP3	0.36	0.41
M15NT	0.38	0.48
RO	0.38	0.64
R8A	0.41	0.63
R24A	0.41	0.66
R4N	0.45	0.56
R7N	0.47	0.54
R15N	0.47	0.58



reducida.

En resumen, la adsorción de vapor de agua por carbones activos microporosos da lugar a isotermas del tipo V, no existiendo a bajas presiones relativas interacción entre un carbón no oxidado y las moléculas de agua. Existe una interacción neta entre los grupos superficiales del carbón y el agua a bajas presiones relativas, que favorece la adsorción de agua en presencia de los mismos, hasta cubrir, mediante un mecanismo cooperativo la microporosidad de menor tamaño. A altas presiones relativas, se llena sólo de forma parcial el resto de la porosidad del carbón.

b) Aplicación de la Ecuación de Dubinin-Serpinski (DS).

Como se ha visto anteriormente, las características de la adsorción de agua a bajas presiones relativas dependen de la cantidad de grupos superficiales del carbón.

La ecuación DS comentada en la introducción, justifica la zona de máxima pendiente de la isoterma de adsorción (Zona II) en base a un equilibrio dinámico de adsorción-desorción de moléculas de agua sobre los centros de adsorción. La adsorción sería cooperativa -y por ello la alta pendiente de este tramo- en el sentido de que la adsorción de una molécula de agua sobre un determinado grupo superficial favorecerá mediante enlace de hidrógeno la introducción de nuevas moléculas de agua.

Una forma explícita de la ecuación DS es [103]:

$$a/(P/P_0) = A_1 + A_2 a - A_3 a^2$$

en la que si se representa a (cantidad adsorbida en mmol/g)



frente a $a/(P/P_0)$ debe obtenerse una parábola, de la que a partir de los coeficientes A_1 , A_2 y A_3 se obtienen los parámetros a_0 (número de centros primarios de adsorción), c (constante cinética que depende de las velocidades relativas de adsorción y desorción) y k (constante de disminución del número de centros de adsorción con el llenado. Las transformaciones son:

$$c = [A_2 + (A_2^2 + 4A_1A_3)^{.5}] / 2$$

$$a_0 = A_1/c$$

$$k = A_3/c$$

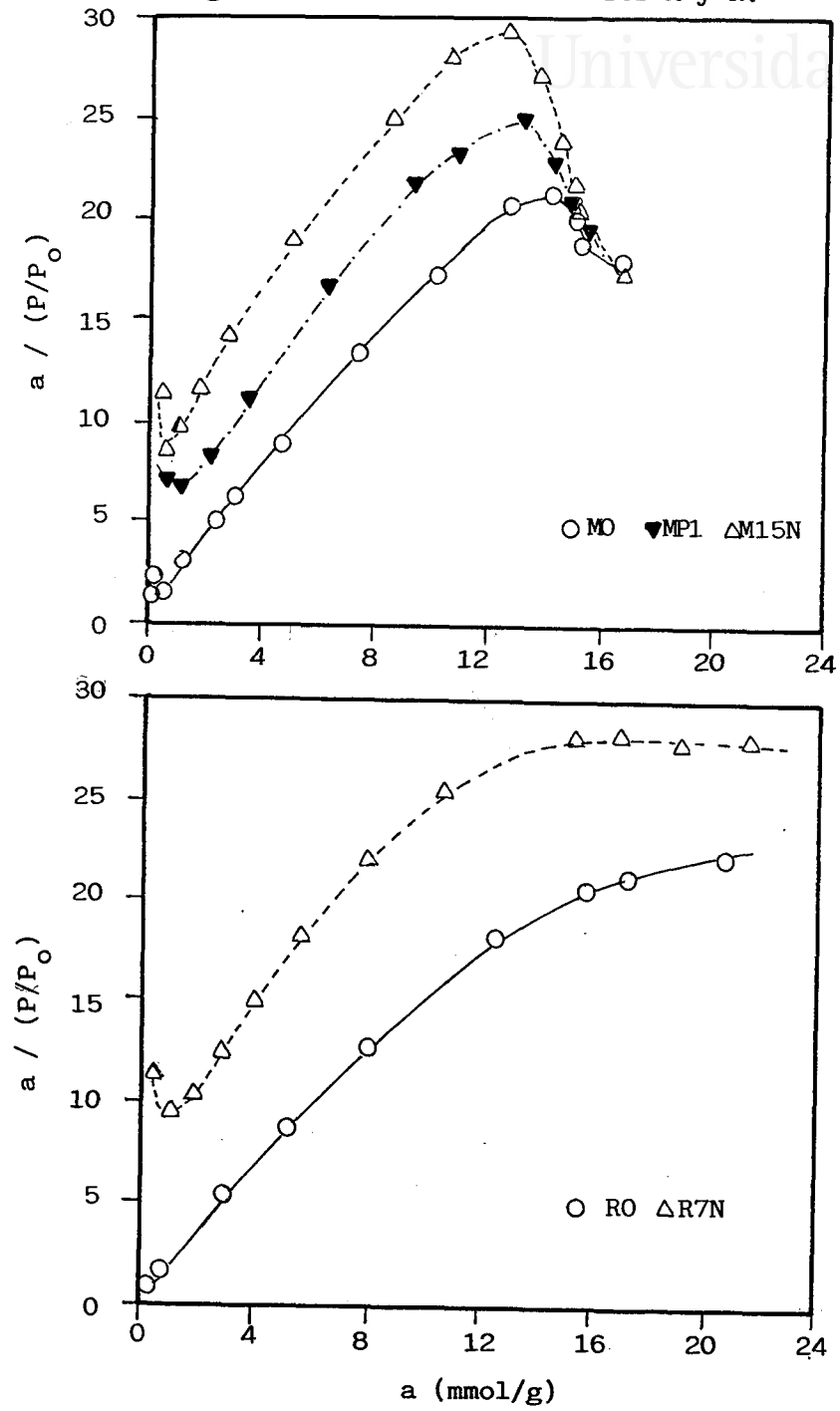
En la Figura 3.53 se muestran, a título de ejemplo, las representaciones DS para varios carbones activos correspondientes a las series M y R. Se obtiene una parábola en un rango limitado de valores de a : los correspondientes a la zona II de la isoterma. Las desviaciones a bajas presiones relativas obedecen a un mecanismo de adsorción localizada tipos Henry o Langmuir [48,105,106] sobre los grupos con cierto grado de polaridad; a altas presiones relativas se deben a la influencia de la microporosidad (apartado 3.2.2.a). El ajuste de los puntos se realizó de forma sistemática entre el primer punto en el que la parábola comienza a subir y el primero en que comienza a descender; de este modo se obtuvieron los valores de a_0 , c y k que se recogen en la Tabla 3.23.

Puesto que a_0 es el número teórico de centros primarios de adsorción, debe estar relacionado con el número de grupos CO o CO₂ del carbón. En la Figura 3.54 se muestra esta relación.



FIGURA 3.53

Isotermas de adsorción de H₂O a 298K en coordenadas DS para algunos carbonos de las series M y R.





Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

TABLA 3.23

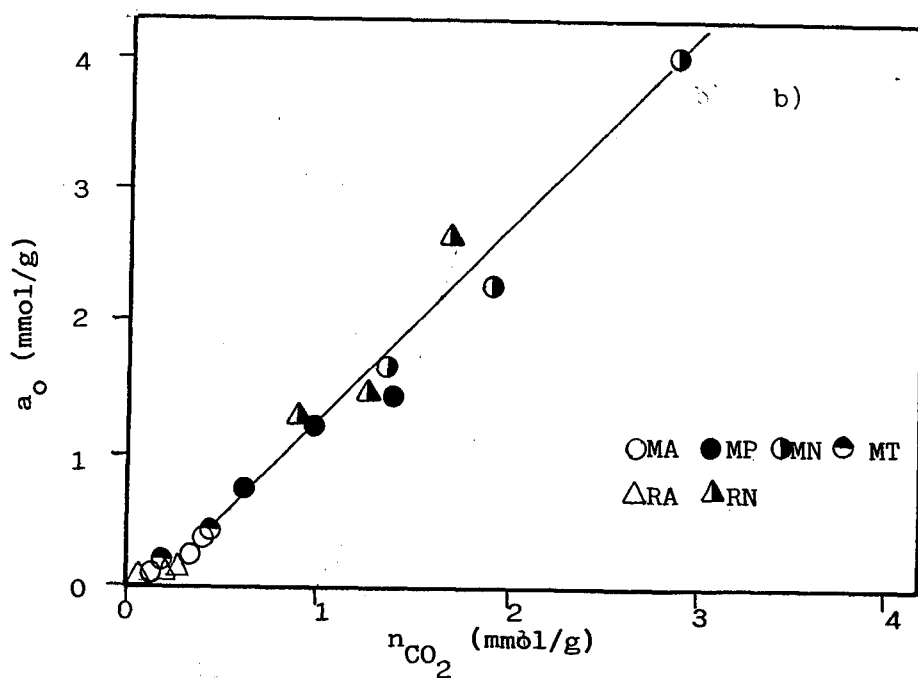
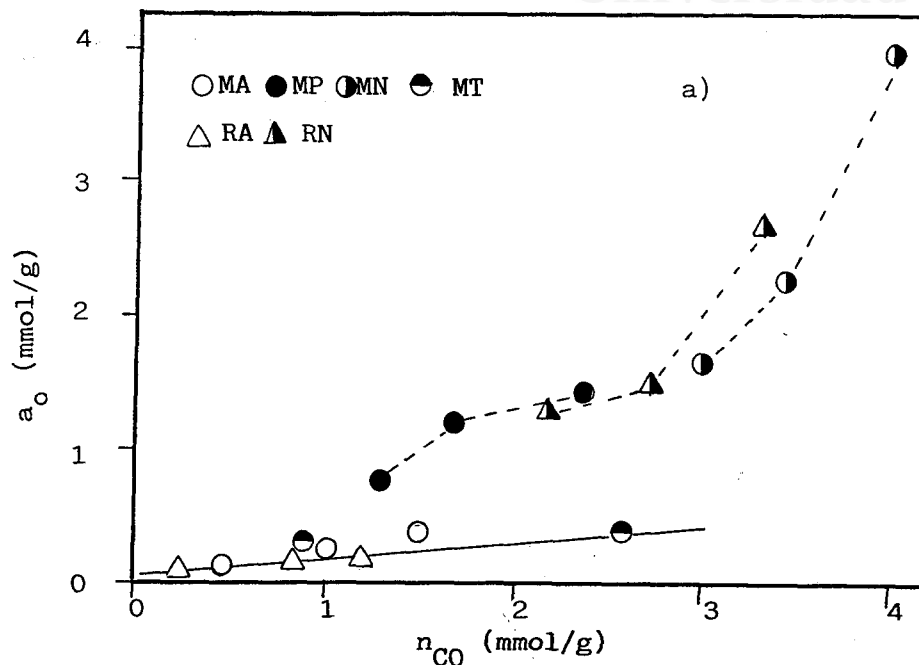
Parámetros deducidos por aplicación del método DS
a las isotermas de adsorción de H₂O a 298K.

CARBON	a_o (mmol/g)	c	k
MO	0.100	2.136	0.021
M8A	0.237	2.448	0.025
M24A	0.373	2.517	0.023
M4N	1.646	3.303	0.029
M7N	2.253	3.964	0.036
M15N	4.012	4.215	0.034
MP1	0.735	2.993	0.030
MP2	1.233	3.118	0.032
MP3	1.418	3.357	0.030
MP1T	0.296	2.381	0.022
M15NT	0.388	2.599	0.022
RO	0.023	1.915	0.020
R8A	0.109	2.182	0.022
R24A	0.135	2.303	0.024
R4N	1.273	2.912	0.028
R7N	1.447	3.074	0.030
R15N	2.674	3.190	0.030



FIGURA 3.54

Relación entre las cantidades de grupos CO y grupos CO₂ (mmol/g) con a_o (mmol/g) para los carbonos activos estudiados





En los carbones cuyos grupos superficiales evolucionan mayoritariamente como CO y la cantidad de grupos CO₂ es mínima (carbones oxidados con aire o tratados con N₂ a 650°C), se observa una relación lineal entre ambas variables si bien con una pendiente muy baja; es decir, una elevada cantidad de grupos CO causa un modesto incremento en a₀. Para el resto de los carbones no se observa relación clara entre el número de grupos CO y a₀.

Cabe concluir, por tanto, que los grupos CO no son centros primarios de adsorción -al menos a bajas presiones relativas- y que en todo caso, por aumentar la polaridad del carbón van a producir un incremento en la interacción carbón-agua.

En cambio, la representación de a₀ frente a la cantidad de grupos que evolucionan como CO₂ (Figura 3.54b) es lineal, independientemente de la porosidad del carbón y agente oxidante. Parece, por tanto, que los grupos CO₂ sí pueden actuar como centros primarios de adsorción. En esta figura, no obstante, se observan algunas desviaciones cerca del origen, que corresponden a los carbones oxidados con aire, donde la proporción de grupos CO₂ que existe es baja y además son únicamente grupos que descomponen a alta temperatura. Este hecho, unido a que el valor de pendiente que se obtiene no es entero [a₀=1.5 n(CO₂)], hace sospechar que no todos los grupos que evolucionan como CO₂ serán centros primarios de adsorción, sino únicamente una fracción de los mismos, en concreto, la correspondiente a los grupos carboxílicos (grupos CO₂ de baja temperatura). De hecho, cuando se considera únicamente la cantidad correspondiente a grupos CO₂ ácidos (por aproximación se considerarán como ácidos aquellos que



descompongan como CO_2 en DTP entre temperaturas de 0 a 550°C), la relación obtenida (Figura 3.55) entre ambas magnitudes tiende a ser: $a_0 = 2 n (\text{CO}_2)$. Una relación similar es también encontrada en la representación de a_0 frente a la cantidad de NaOH consumida (Figura 3.56) -que como se discutió en el apartado 3.1.3. sólo registra grupos carboxílicos-, y es también lineal, de pendiente cercana a 2, presentando algunas desviaciones para carbones oxidados con aire.

Estos datos señalan que por cada grupo carboxílico se retendrían dos moléculas de agua por medio de puentes de hidrógeno; si se considera que cada uno de estos grupos dispone de dos átomos de oxígeno, estos átomos actuarían como centros primarios de adsorción de 2 moléculas de agua. Los restantes grupos también interaccionarán, aunque más débilmente y, por tanto, a presiones relativas superiores. Puede sugerirse como causa de esta menor interacción la ausencia de átomos de hidrógeno en estos grupos (de tipo carbonílico o anhídrido carboxílico), lo que disminuirá la facilidad de formación de enlaces por puentes de hidrógeno.

Puede igualmente comprobarse que para los carbones originales no oxidados (MO y RO), que de acuerdo a su preparación no presentan ningún grupo ni carboxílico ni ácido en general, debiendo transcurrir la interacción con el agua a bajas presiones relativas a través de grupos básicos, la cantidad adsorbida es mínima y necesita de elevadas presiones relativas (superiores a 0.4) para alcanzar la zona II de la isoterma. Se obtiene un valor de a_0 mínimo y no se cumple la linealidad de la Figura 3.56.

El resto de grupos (grupos CO y grupos CO_2 de alta temperatura) que no son centros primarios de adsorción, deben



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

FIGURA 3.55

Relación entre la cantidad de grupos CO_2 de baja temperatura ($<500^\circ\text{C}$) (mmol/g) y a_0 (mmol/g)

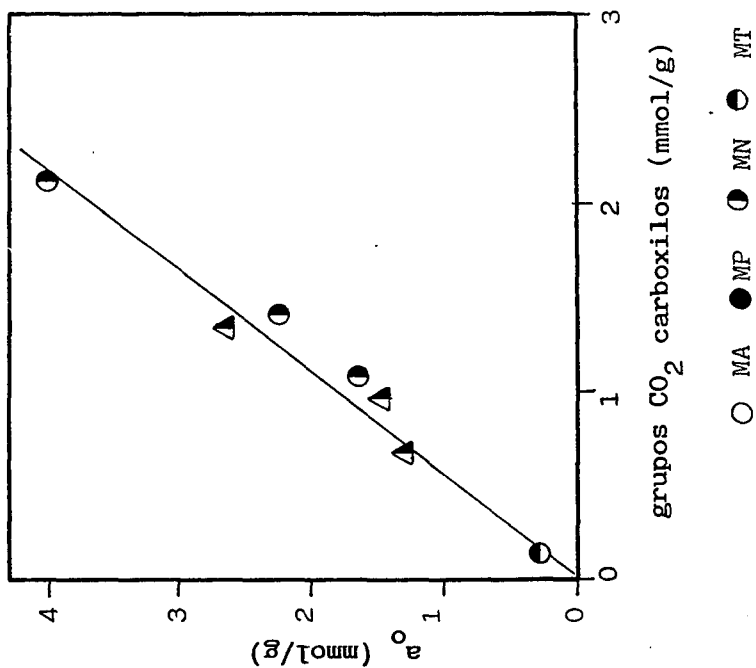
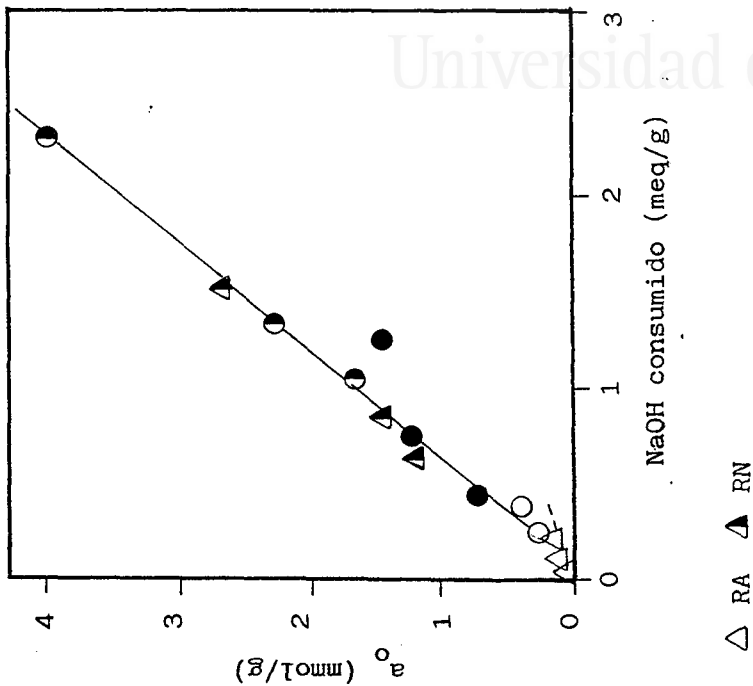


FIGURA 3.56

Relación entre la cantidad de grupos ácidos valorados con NaOH (meq/g) y a_0 (mmol/g)





Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

asimismo favorecer la adsorción de agua, ya que son lugares con un cierto grado de polaridad. Ello puede verse a través de la variación de la constante cinética, c , de la ecuación DS a medida que aumenta el número de grupos superficiales. En la Figura 3.57 se muestra, a título de ejemplo, la variación de c con la cantidad de grupos CO, considerando que estos son mayoritarios en los carbones preparados. Se observa que c aumenta, en promedio, de forma lineal para todos los carbones, incluso de diferente porosidad u oxidados con distinto agente. Dado que c es el cociente de las constantes cinéticas de adsorción y desorción de moléculas de agua resulta claro que el aumento de grupos no ácidos favorece la adsorción de moléculas de agua frente a su desorción. Ello se debería a dos vías alternativas: o bien estos grupos son centros de adsorción de agua a altas presiones relativas a partir de los que crecerían pequeños agregados de moléculas de agua, o bien a partir de la adsorción sobre centros primarios a bajas presiones relativas (grupos CO₂ ácidos), el núcleo de moléculas de agua en crecimiento se expande por enlaces de hidrógeno hacia las zonas más polares de la superficie y con presencia de mayor número de grupos de oxígeno superficial.

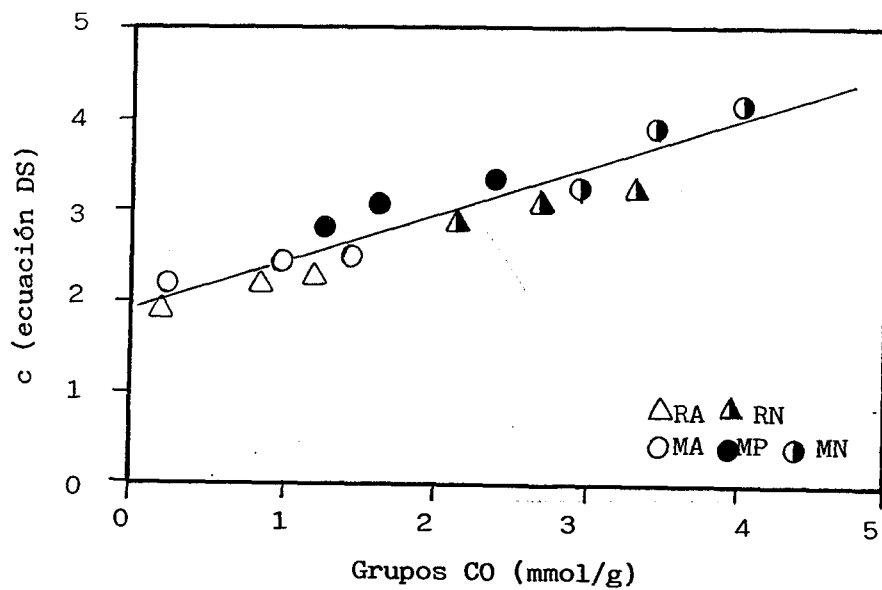
En suma, a partir de la ecuación DS se obtienen unos valores de número de centros primarios de adsorción a_0 , crecientes con la oxidación y relacionables con el número de grupos ácidos carboxílicos del carbón, según la relación: 1 grupo carboxílico = 2 a_0 . Los restantes grupos no son centros primarios de adsorción, al menos a bajas presiones relativas, si bien favorecen el proceso de incorporación de nuevas moléculas de agua a la superficie del carbón.



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

FIGURA 3.57

Relación entre el valor de c deducido de la ecuación D-S con el número de grupos CO (mmol/g)





3.2.3. INFLUENCIA DEL GRADO DE POLARIDAD EN EL MECANISMO DE ADSORCIÓN

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Hasta este punto de la memoria, se han discutido las interacciones de N_2 , SO_2 y H_2O en el carbón activo en función de la porosidad y número de grupos superficiales del mismo. Básicamente se ha encontrado que la adsorción de cada una de estas moléculas presenta las siguientes características:

- N_2 : Molécula no polar; $E_n \approx E_L$. El adsorbato líquido llena los microporos del carbón, siendo mínima la influencia de los grupos superficiales. La isoterma de adsorción se ajusta bien al modelo de Dubinin-Radushkevich.

- SO_2 : Molécula polar; $E_n < E_L$. A bajas presiones relativas disminuye la interacción del SO_2 con el carbón con respecto a la de N_2 , si bien como consecuencia de su polaridad, existen interacciones específicas con los grupos superficiales, cuya presencia favorece su adsorción en este rango de presiones relativas. Tan sólo a altas presiones relativas se produce el llenado de los microporos con el adsorbato líquido. La isoterma de adsorción en coordenadas D-R presenta desviaciones de tipo A, desviación que es menor en presencia de grupos superficiales.

- H_2O : Molécula muy polar, $E_n \approx 0$. El proceso de adsorción a bajas presiones relativas está fuertemente condicionado por la presencia de grupos superficiales. A muy



altas presiones relativas, la porosidad del carbón no llega a cubrirse totalmente debido a la existencia de zonas hidrofóbicas en el carbón, no cumpliéndose la regla de Gurvitsch.

En definitiva, estos datos apuntan a que, para un carbón determinado, el mecanismo de adsorción de cada adsorbtivo depende fundamentalmente de su polaridad, de modo que al aumentar esta, más se alejará el mecanismo de adsorción del previsto por la Teoría de Dubinin (llenado de microporos desde muy bajas presiones relativas). La adsorción de moléculas con características polares intermedias entre SO_2 y H_2O permitirá verificar esta hipótesis.

a) Adsorción de Metanol sobre algunos carbones activos.

Una molécula adecuada a los fines anteriores es el metanol, pues presenta valores de tensión superficial próximos a los del SO_2 , así como valores de momento dipolar y calor de condensación intermedios entre SO_2 y H_2O (Véase Tabla I del Apéndice).

Por este motivo, se ha considerado interesante determinar la isoterma de adsorción de metanol sobre algunos carbones activos seleccionados, todos ellos de la serie M y cubriendo un amplio intervalo de cantidad y tipo de complejos superficiales (carbones MO, M8A, MP1 y M15N).

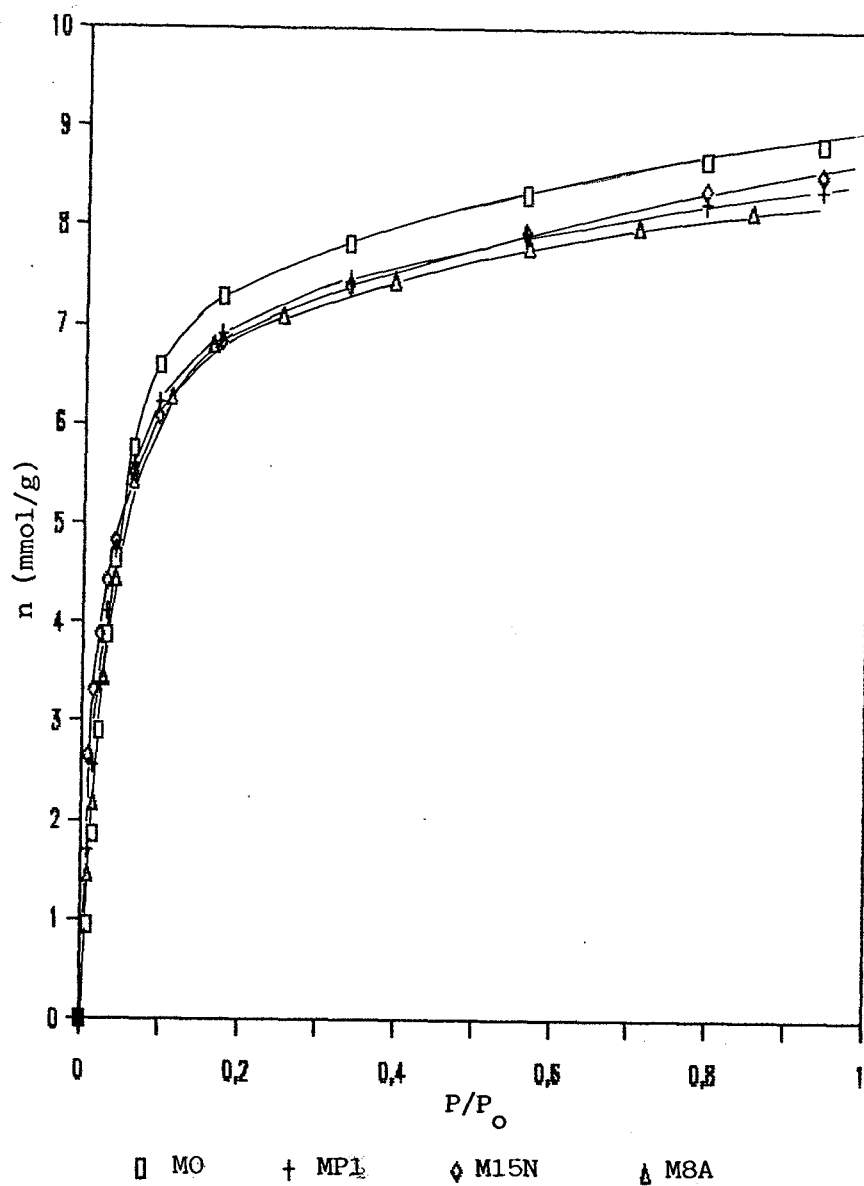
Las isoterma de adsorción de CH_3OH a 298K obtenidas para estos carbones se muestran en la Figura 3.58. Son, en todos los casos del tipo I, si bien la subida inicial no es tan fuerte



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

FIGURA 3.58

Isotermas de Adsorción de CH_3OH a 298K
 para varios carbones activos





como en la adsorción de N_2 (Figuras 3.4, 3.5 y 3.6), y haciéndose paralelas a partir de presiones relativas superiores a 0.2; estas características indican que el metanol se adsorberá fundamentalmente en microporos, aunque a bajas presiones relativas, inferiores a 0.2 (zona en que radican las mayores diferencias de estas isothermas con respecto a las de N_2), la interacción del metanol con los grupos superficiales también debe ser importante.

En la Figura 3.59 se muestra ampliada la zona de bajas presiones relativas de las isothermas de adsorción de metanol, observándose cambios tanto en la forma como en la cantidad adsorbida al ir aumentando el número de grupos superficiales del carbón. La isoterma a bajas presiones relativas del carbón MO tiende a asemejarse a las de H_2O presentando inflexión a $P/P_0 = 0.01$, indicativo de que la interacción es baja en este carbón; al ir aumentando el número de grupos superficiales, esta inflexión tiende a desaparecer, de modo que el carbón M15N ya presenta una curvatura del tipo I, reflejando el aumento en la interacción carbón-metanol por efecto de los grupos superficiales.

Asimismo, la cantidad adsorbida por los carbones aumenta notablemente con el grado de oxidación, fenómeno análogo al encontrado en la adsorción de SO_2 y H_2O , si bien cabe establecer las siguientes diferencias:

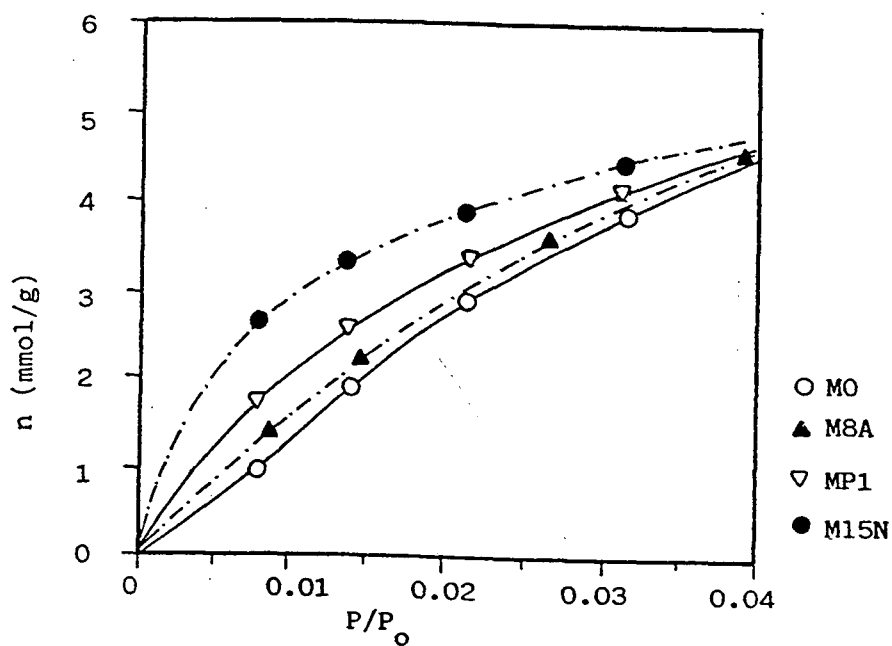
- Los incrementos relativos de cantidades adsorbidas de metanol entre el carbón menos oxidado (MO) y el más oxidado (M15N) son mayores que los encontrados para el SO_2 (Figura 3.38), y menores que para la adsorción de H_2O (Figura 3.49).



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

FIGURA 3.59

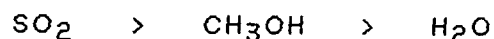
Ampliación de la zona de bajas presiones relativas de las isothermas de adsorción de CH_3OH a 298K.



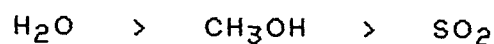


Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

Estas diferencias se pueden atribuir a que el metanol tiene un momento dipolar intermedio entre el H₂O y el SO₂. Consecuentemente, la interacción del adsorbato con el carbón no oxidado va a disminuir en orden inverso al de su polaridad:



mientras que la interacción adsorbato-grupo superficial se favorecerá en orden inverso al anterior:



es decir, siguiendo el orden de momento dipolar de cada molécula.

- Las cantidades adsorbidas son prácticamente iguales para presiones relativas hacia 0.04 para la adsorción de metanol, al igual que ocurre para las isotermas de adsorción de SO₂ a 299K en la serie M; ello no sucede para la adsorción de H₂O donde las cantidades adsorbidas sólo eran similares a presiones relativas elevadas y en función del grado de oxidación del carbón (desde 0.3 para los carbones más oxidados, hasta 0.7 para los no oxidados). Es decir, parece ser que el cambio de mecanismo de adsorción del CH₃OH sigue unas características análogas a las del SO₂. En todo caso, la contribución de la porosidad del carbón a la cantidad adsorbida de SO₂ y metanol a bajas presiones relativas, va a ser mucho mayor que en la adsorción de agua, para la que las cantidades adsorbidas a presiones relativas del orden de 0.04 son despreciables (Figuras 3.49 a 3.51).

- A presiones relativas suficientemente altas, las isotermas de adsorción de metanol son todas próximas entre sí, de forma similar a lo que ocurriría para las isotermas de adsorción de N₂ y SO₂ (Figuras 3.5 a 3.8 y 3.30 a 3.34 respectiva-



mente), de modo que cabría esperar que se produjera el llenado de microporos por un mecanismo común a SO_2 y a N_2 .

En la Tabla 3.24 se muestran las cantidades adsorbidas a $P/P_0=0.95$ para los carbones en que se realizó la adsorción de CH_3OH a 298K, incluyendo también a efectos comparativos los correspondientes volúmenes adsorbidos de N_2 , SO_2 y H_2O también a $P/P_0=0.95$. Se observa que la regla de Gurvitsch no llega a cumplirse totalmente por parte del metanol, si bien lo hace en mayor medida que el agua. Posiblemente, se deba a que el metanol por su polaridad, no llega a empaquetarse en los microporos con una densidad análoga a la del líquido.

TABLA 3.24

Cantidades adsorbidas (cm^3/g) a $P/P_0=0.95$ de N_2 , SO_2 , CH_3OH , H_2O para varios carbones activos

CARBON	$V_o (\text{N}_2)$ (cm^3/g)	$V_o (\text{SO}_2)$ (cm^3/g)	$V_o (\text{CH}_3\text{OH})$ (cm^3/g)	$V_o (\text{H}_2\text{O})$ (cm^3/g)
MO	0.37	0.37	0.36	0.31
M8A	0.37	0.37	0.34	0.29
MP1	0.38	-	0.34	0.30
M4N	0.38	0.36	-	0.30
M15N	0.37	0.36	0.35	0.32



b) Influencia de los grupos superficiales en la Adsorción de Metanol

Las isoterma de adsorción de metanol, al compartir formas intermedias entre la adsorción de SO_2 y vapor de agua, cabría analizarlas mediante los modelos BET, D-R y DS. No obstante, ante la imposibilidad de aplicar el método DS (la adsorción de metanol no es cooperativa del mismo modo que lo es la adsorción de agua), se ha seguido el mismo criterio que con SO_2 , es decir, se ha utilizado el método BET para calcular el calor de adsorción y el método D-R para determinar volúmenes de microporos y el mecanismo de adsorción del metanol a bajas presiones relativas.

El calor de adsorción de metanol a 298K se ha calculado a partir de los valores de C que se deducen de las representaciones BET, mostradas en la Figura 3.60, siendo su intervalo de linealidad entre P/P_0 de 0.03 a 0.10). En la Tabla 3.25 se incluyen los valores obtenidos de C, E_n y E (que se definieron en el apartado 3.2.1.b).

Puede observarse que el calor neto de adsorción, E_n contribuye en escasa proporción al calor total de adsorción. En comparación con el resto de los adsorbatos empleados, el cociente E_n/E varía entre 45% para N_2 a 77K, 30% para SO_2 a 273K, 20% para metanol a 298K y casi 0% para vapor de agua a 298K; estos datos, refuerzan la idea de que la interacción del metanol con carbón activo reúne características intermedias entre SO_2 y H_2O , si bien será mucho más próxima a la del SO_2 . Así, las isoterma de adsorción son del tipo I (análogamente a SO_2) y no del tipo V, siendo la influencia de



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

FIGURA 3.60

Aplicación del Método BET a las isotermas de adsorción de CH₃OH a 298K obtenidas

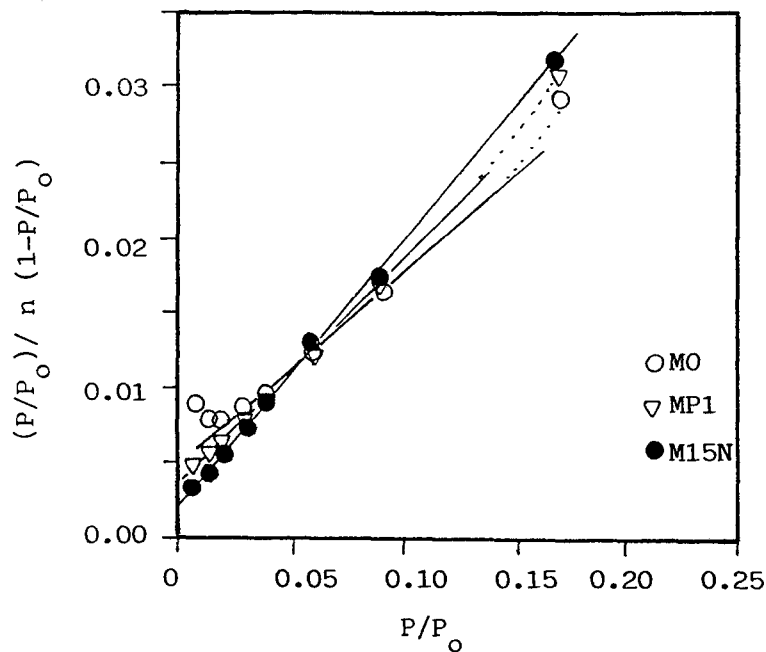


TABLA 3.25

Parámetros deducidos por aplicación del método BET a las isotermas de adsorción de CH₃OH a 298K.

CARBON	C	E _n (kJ/mol)	E (kJ/mol)
MO	28	8.2	43.5
M8A	36	8.9	44.2
MP1	44	9.4	44.7
M15N	67	10.4	45.7



los grupos superficiales más patente para metanol que para SO_2 : el incremento en los valores de E_n entre el carbón no oxidado, M0 y el más oxidado, M15N es del orden de 2kJ/mol para CH_3OH y menos de 1kJ/mol para SO_2 (Tablas 3.16 y 3.25).

La influencia de los grupos superficiales en la adsorción de metanol a bajas presiones relativas puede visualizarse a partir de la representación de la isoterma de adsorción en coordenadas D-R, tal como se muestra en la Figura 3.61.

Se observa, al igual que para las correspondientes representaciones D-R para la adsorción de SO_2 a 273K (Figuras 3.42 y 3.43), que existe un tramo recto a presiones relativas superiores a 0.04 que es correlacionable con el llenado de los microporos con el adsorbtivo líquido; para presiones relativas inferiores, se encuentran desviaciones de tipo A de la linealidad predicha por la ecuación D-R, tanto más notables conforme menos oxidado es el carbón y, en general, más acusadas que para la adsorción de SO_2 . Asimismo -como también sucedía para la adsorción de SO_2 -, las desviaciones observadas no son achacables a fenómenos de difusión activada considerando tanto la alta temperatura de adsorción (298K) como que el tamaño molecular del CH_3OH (deducido, por ejemplo, a partir del potencial de Lennard-Jones [141] de esferas rígidas que se ha recogido en la Tabla I del Apéndice) es algo inferior al del SO_2 .

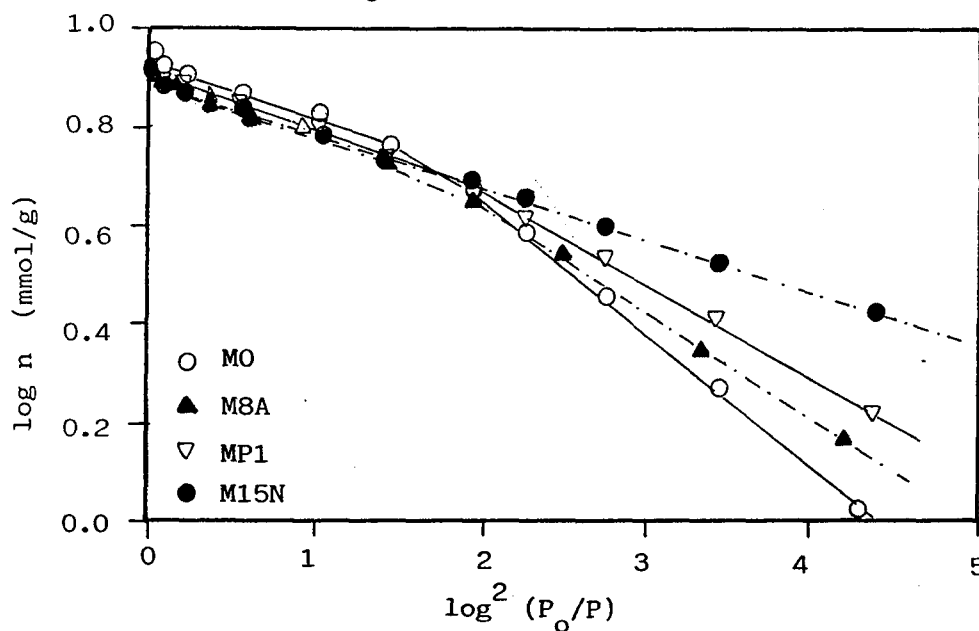
Siguiendo el mismo criterio que para el SO_2 , se deducen de estas representaciones los parámetros V_0 (volumen de microporos), D (pendiente de la representación D-R a altas presiones relativas), D^* (pendiente de la representación D-R



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

FIGURA 3.61

Aplicación del método D-R a las isotermas de CH_3OH a 298K obtenidas





a bajas presiones relativas) y $(P/P_0)_c$ (presión relativa a la que se produce el cambio de pendiente); estos valores han sido recogidos en la Tabla 3.26.

Con respecto a la adsorción de CH_3OH a presiones relativas superiores a 0.04-0.05, cabe comentar que los valores de D son prácticamente idénticos para todos los carbones, lo que indicaría la dependencia exclusiva de la porosidad sobre este valor. Asimismo, los valores de V_0 registrados en la Tabla 3.26 son muy similares entre sí, y ligeramente inferiores a los que se deducían tanto de la adsorción de SO_2 a 273K como de N_2 a 77K. Si se considera que la cantidad adsorbida a presión relativa de 0.95 era también ligeramente inferior a la de aquellos adsorptivos, cabe atribuir las diferencias observadas en V_0 para CH_3OH a que éste se empaqueta dentro de los microporos del carbón de un modo algo diferente al del líquido puro, es decir, con diferente densidad. Este comportamiento concuerda con el postulado por otros autores en el sentido de que la presencia del carbón impone una orientación de los dipolos en moléculas polares diferente a la que tendrían en el líquido, con el consiguiente cambio en la densidad [66].

En cuanto a la adsorción a bajas presiones relativas, se observa un descenso muy importante en los valores de D^* que son cada vez más próximos a D a medida que el carbón es más oxidado y adquiere mayor número de grupos superficiales. Esto se debería a un incremento en las interacciones CH_3OH -grupos superficiales del carbón por medio de interacciones dipolares. De hecho, se obtiene un único tramo lineal para el carbón más oxidado, M15N; esto no ocurría para la adsorción de SO_2 en este carbón, donde seguían observándose dos tramos lineales, si



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

TABLA 3.26

Parámetros deducidos por aplicación del método D-R
a las isothermas de adsorción de CH_3OH a 298K.

CARBON	V_o (cm^3/g)	D	D^*	$(P/P_o)_c$
MO	0.339	0.108	0.298	0.044
M8A	0.317	0.107	0.213	0.046
MP1	0.323	0.106	0.179	0.052
M15N	0.318	0.108	0.108	lineal



bien la pendiente de los mismos era muy próxima. Ello confirmaría el hecho de que la interacción CH_3OH -grupo superficial es más potente que la interacción SO_2 -grupo superficial, y apunta a que la máxima cantidad que puede adsorberse a bajas presiones relativas sobre un carbón viene determinada no por su número de grupos superficiales sino de acuerdo al volumen de microporos que pueda llenarse a un potencial de adsorción dado.

Debido al escaso número de carbones sobre los que se realizó la adsorción de CH_3OH no ha sido posible establecer la importancia relativa del tipo de grupo superficial (según evolucione como CO o como CO_2 en DTP o según su carácter ácido) en el descenso en D^* y en la cantidad adsorbida a bajas presiones relativas. No obstante, dadas las analogías existentes entre la adsorción de SO_2 y CH_3OH , el mecanismo de adsorción a bajas presiones relativas descrito para la adsorción de SO_2 en el apartado anterior puede ser también válido para la adsorción de CH_3OH .

c) Discusión comparada de todos los adsortivos

Los resultados obtenidos de la adsorción de N_2 , SO_2 , metanol y agua sobre los carbones activos seleccionados parecen indicar que la cantidad adsorbida a bajas presiones relativas es la resultante de interacciones no específicas sobre la superficie del carbón, dependientes del potencial de adsorción (responsable de la adsorción de moléculas no polares sobre sólidos) y de interacciones de tipo dipolar con los grupos superficiales del carbón.

Cuanto mayor sea la interacción adsortivo-adsortivo, bien por aumentar la polaridad del mismo, bien porque este sea



susceptible de interaccionar entre sí por puentes de hidrógeno, como es el caso del agua y del metanol, la adsorción sobre un carbón no oxidado debe ser más pequeña. Así, la cantidad adsorbida seguirá la secuencia:



En el caso concreto del metanol, a pesar de unirse por puentes de hidrógeno, se parece más al SO_2 que al vapor de agua por efecto del grupo metilo, que hace aumentar considerablemente la componente de interacción de dispersión con el carbón. En el caso del agua, con un momento dipolar elevado y gran facilidad de unión por enlace de hidrógeno, la cantidad adsorbida puede ser despreciable en ausencia de grupos superficiales incluso a presiones relativas tan elevadas como 0.3-0.4.

A medida que la superficie del adsorbente presenta mayor grado de oxidación, adicionalmente aparecen interacciones específicas adsorbtivo-grupo superficial, las cuales se intensificarían a medida que el momento dipolar y la polaridad del grupo superficial lo hagan. En este sentido, el N_2 no se afectaría por la naturaleza química superficial mientras que la cantidad de agua adsorbida dependería casi exclusivamente del número y tipo de grupos superficiales del carbón.

Al iniciarse el proceso de adsorción, el adsorbato iría ocupando el espacio de adsorción por mecanismos bien diferenciados de acuerdo con la naturaleza del adsorbtivo. Mientras que para el N_2 existiría una interacción pared del carbón-adsorbato, en el agua el mecanismo sería exclusivamente cooperativo, a través de moléculas de agua previamente adsorbidas



sobre grupos superficiales. El SO_2 y el metanol combinarían ambos mecanismos en diferente proporción.

En la Tabla 3.27 se presenta una aproximación cualitativa y comparada del grado de interacción de cada adsorbente a bajas presiones relativas para varios carbones. Los valores reflejados en ella son los cocientes entre las pendientes de la representación D-R a bajas y a altas presiones relativas multiplicadas por cien.

Esta tabla corrobora los siguientes puntos :

1. La polaridad del adsorbente determina que no se produzca el llenado de los microporos en la zona de bajas presiones relativas.

2. El momento dipolar no es el único factor a tener en cuenta a la hora de explicar las desviaciones observadas (SO_2 , CH_3OH y agua tienen momentos dipolares muy parecidos) y tampoco lo es, por sí sólo, el enlace de hidrógeno (no demasiadas diferencias entre CH_3OH y agua). El factor más importante parece ser que la interacción de dispersión carbón-adsorbente (caso del agua) sea mínima.

3. Las diferencias entre metanol y SO_2 sugieren que la interacción por enlace de hidrógeno causa mayor grado de desviación que la interacción dipolar simple.

4. Al aumentar el grado de oxidación aumenta la interacción carbón-adsorbente y el mecanismo de llenado se aproxima más al de N_2 y al previsto de acuerdo al llenado de los microporos con adsorbente líquido.

A partir de una determinada presión relativa se sugiere que existe un cambio en las propiedades de la fase adsorbida, posiblemente como consecuencia del cubrimiento de la



TABLA 3.27

Dependencia de la Isoterma de Adsorción
 de la polaridad del adsortivo.

		Grado Oxidación del Carbón		
		MO	MP1	M15N
Polaridad del Adsorativo	$\frac{N_2}{M_D = 0}$	10.0	10.0	10.0
	$\frac{SO_2}{M_D = 1.6D}$	6.2	6.5	8.3
	$\frac{CH_3OH}{M_D = 1.7D}$ Enlace H débil	3.6	5.9	10.0
	$\frac{H_2O}{M_D = 1.8D}$ Enlace H fuerte	0.6	2.5	4.2



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

microporosidad de menor tamaño, en la que adicionalmente se hallan los complejos superficiales; ello se traduciría en dos efectos:

1. Valor constante de la cantidad adsorbida a dicha presión relativa

2. A presiones relativas superiores a la de transición se produciría el llenado del resto de los microporos, no existiendo influencia del número de grupos superficiales.

A fin de ilustrar estos puntos, en la Figura 3.62 se muestra las representaciones D-R para los carbones M0 y M15N para los cuatro adsorbivos utilizados (la cantidad adsorbida se expresa en cm^3/g a fin de que las representaciones sean comparables).

En dicha figura queda reflejado (junto con las desviaciones a bajas presiones relativas ya comentadas) que, a partir de una determinada presión relativa, existe un tramo lineal que debe corresponder al llenado en volumen de los microporos del carbón; ello ocurre incluso para la adsorción de agua (tramo lineal a $\log^2 (P/P_0) < 0.4$ para el carbón M15N) cuando por efecto de los grupos superficiales la interacción se hace más elevada.

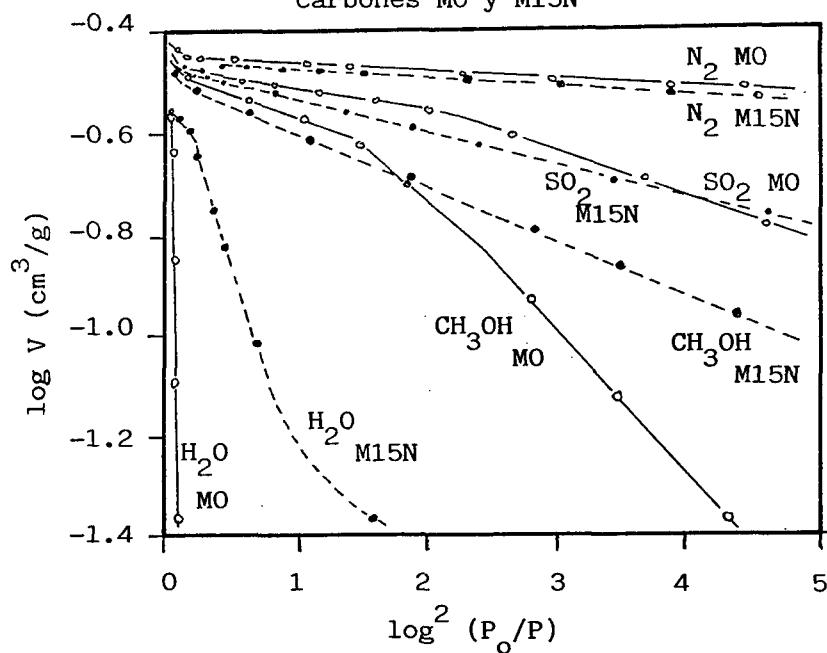
Si se admite que el adsorbato está como líquido una vez superada la presión de transición, $(P/P_0)_c$ (apartado 3.2.1), dicha presión debe estar también condicionada por las propiedades diferentes del adsorbato en fase líquida y no sólo por las características de la microporosidad de menor tamaño. Una medida de las interacciones entre moléculas en fase líquida la constituye la tensión superficial que cualitativamente varía de



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

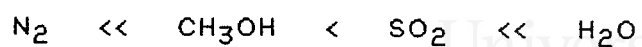
FIGURA 3.62

Isotermas de Adsorción en coordenadas D-R para todos los adsorbtivos empleados y para los carbones MO y M15N





la siguiente manera (Tabla I del Apéndice):



de este modo, se concluiría que al aumentar la tensión superficial aumenta la presión a la que la microporosidad de menor tamaño queda cubierta y se produce el llenado como líquido; asimismo, los valores de $(n/n_0)_c$ son próximos entre sí, aunque no necesariamente coincidentes, puesto que el tipo de empaquetamiento puede diferir del correspondiente al líquido puro (caso del metanol).



3.3. ADSORCION DE FENOLES EN CARBON ACTIVO

La adsorción de moléculas polares en fase gas se ha completado con la adsorción de fenol y paranitrofenol en disolución acuosa sobre los carbones activos preparados. En medio acuoso, la adsorción de solutos en carbón depende no sólo de la porosidad y características del adsorbato sino también de las características del disolvente y su afinidad por el carbón. De acuerdo a ello, en este apartado se pondrá de manifiesto la importancia de los grupos superficiales de oxígeno en la capacidad de adsorción de fenol y paranitrofenol por el carbón.

3.3.1. ISOTERMAS DE ADSORCION DE FENOL Y PARANITROFENOL

La adsorción de fenol (F) y paranitrofenol (PNF) sobre los carbones activos preparados se realizó a 298K, mostrándose las isotermas de adsorción en las figuras 3.63 a 3.65 para fenol, y 3.66 a 3.68 para PNF. Estas isotermas vienen dadas en términos de cantidad adsorbida en función de la concentración relativa; se ha tomado como concentración relativa, el cociente entre la concentración de equilibrio y la concentración de saturación que figura en la Tabla II del Apéndice.

Las isotermas se han determinado hasta concentraciones relativas (c/c_0) de aproximadamente 0.2 para PNF y 0.1 para Fenol, pudiéndose comprobar que la obtención de valores de cantidad adsorbida a c/c_0 superiores está sujeta a errores experimentales considerables.



FIGURA 3.63

Isotermas de Adsorción de Fenol a 298K en disolución acuosa. Series A y B.

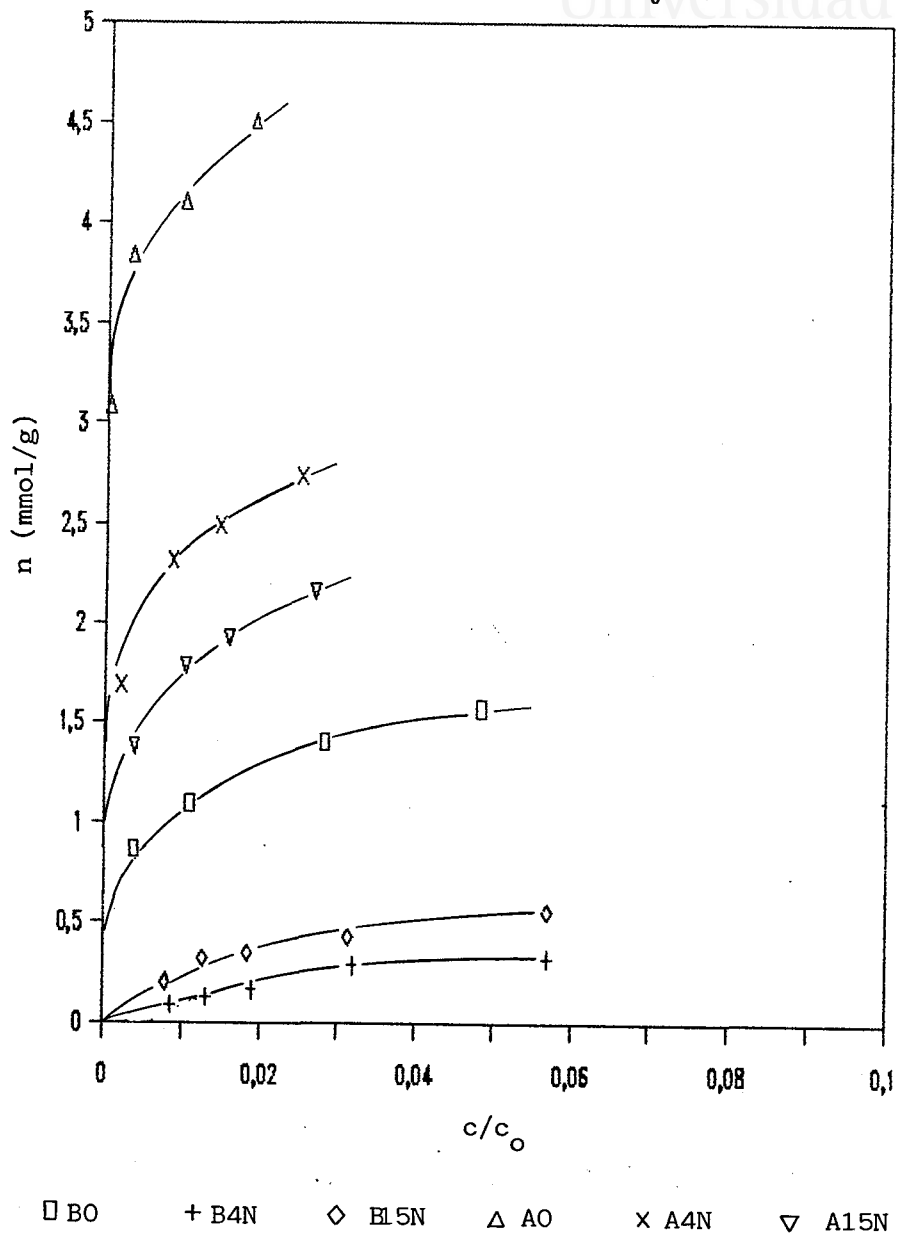




FIGURA 3.64 a.

Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

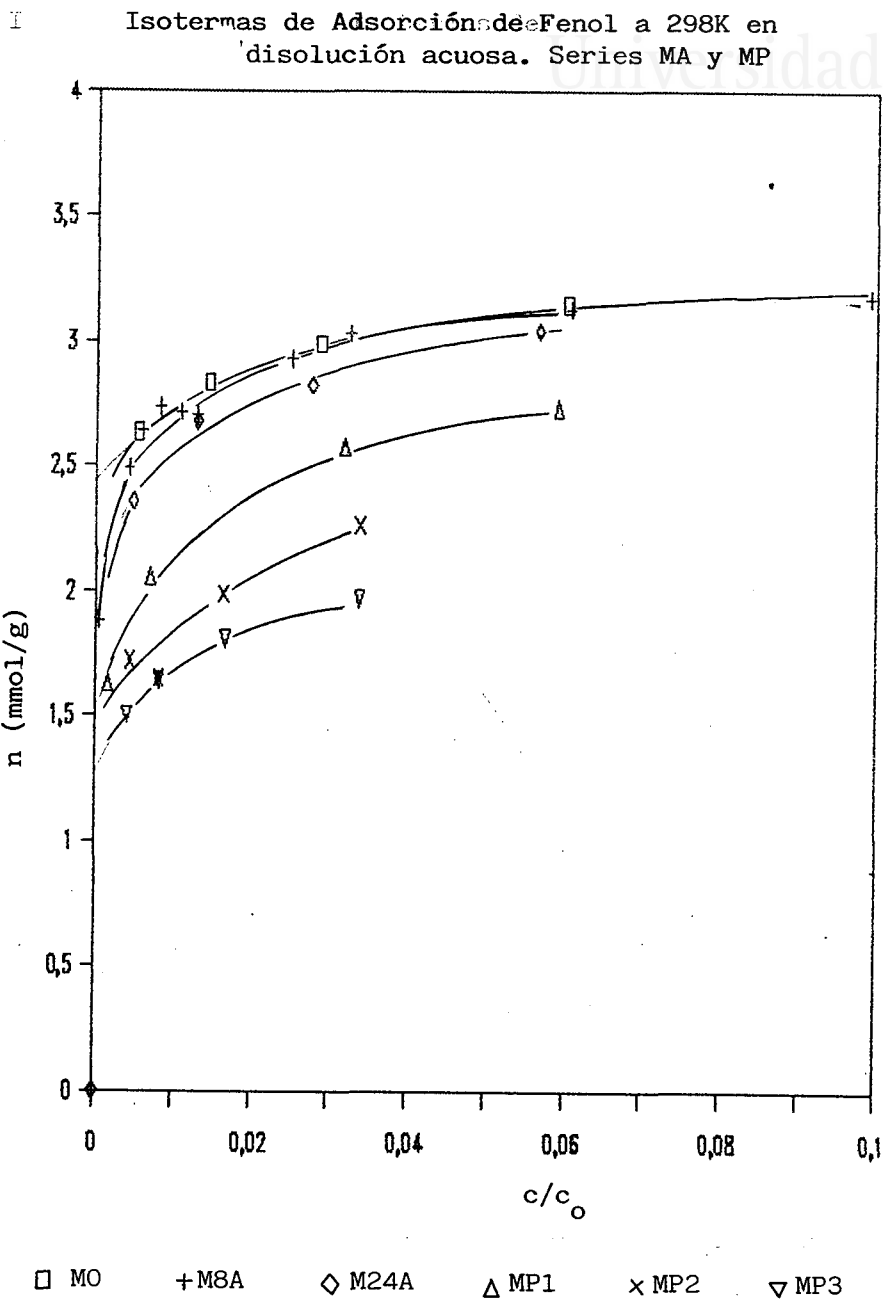




FIGURA 3.64 b.

Isotermas de Adsorción de Fenol a 298K en disolución acuosa. Serie MN

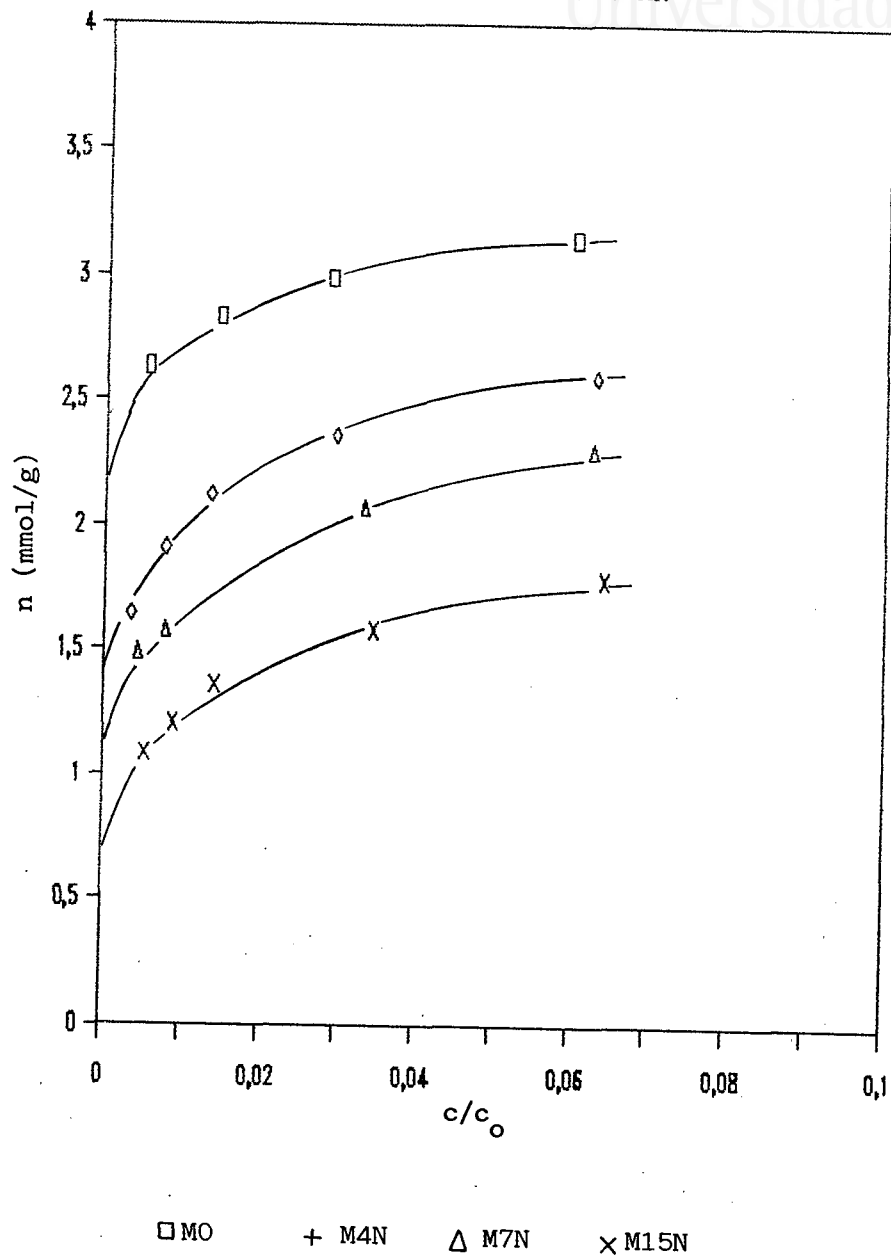




FIGURA 3.64 c.

Isotermas de adsorción de Fenol a 298K en disolución acuosa. Serie MT.

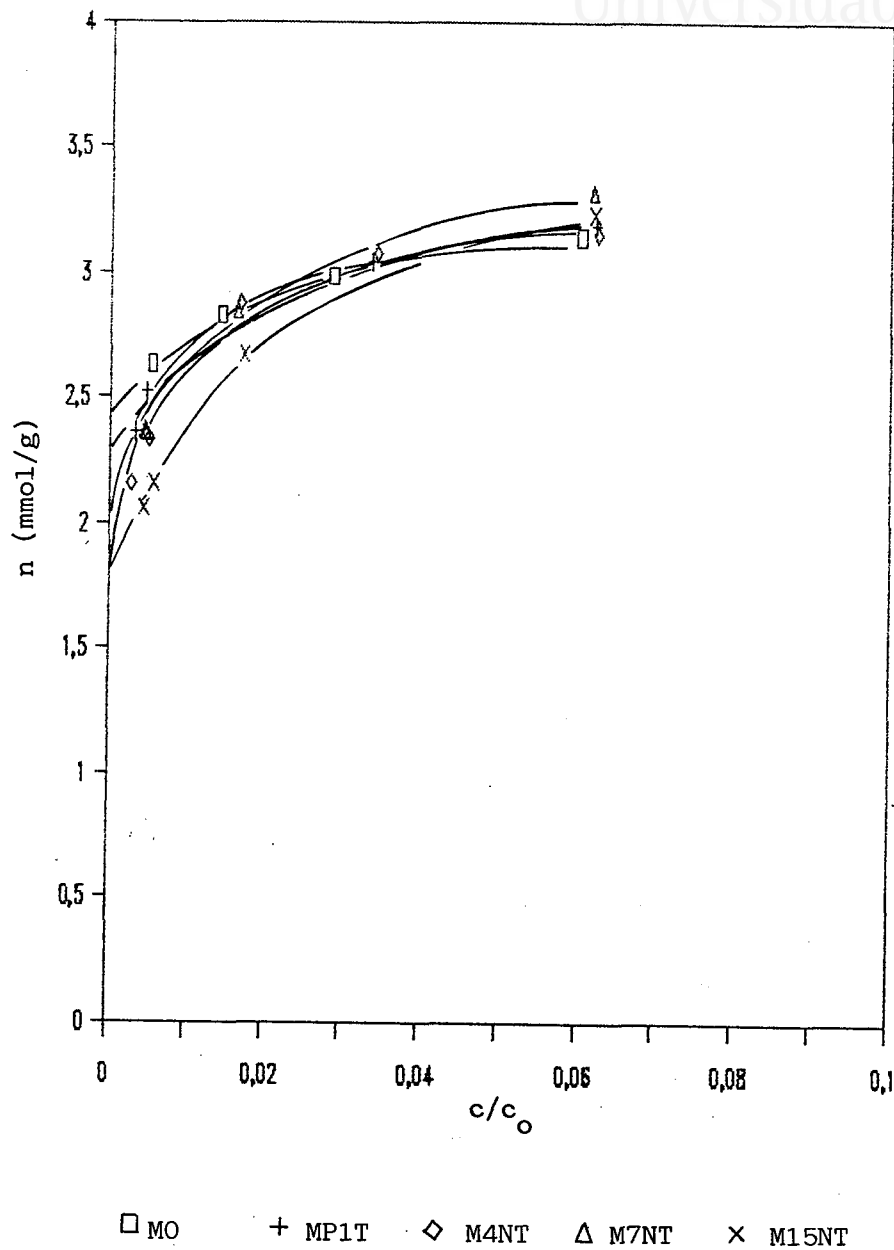
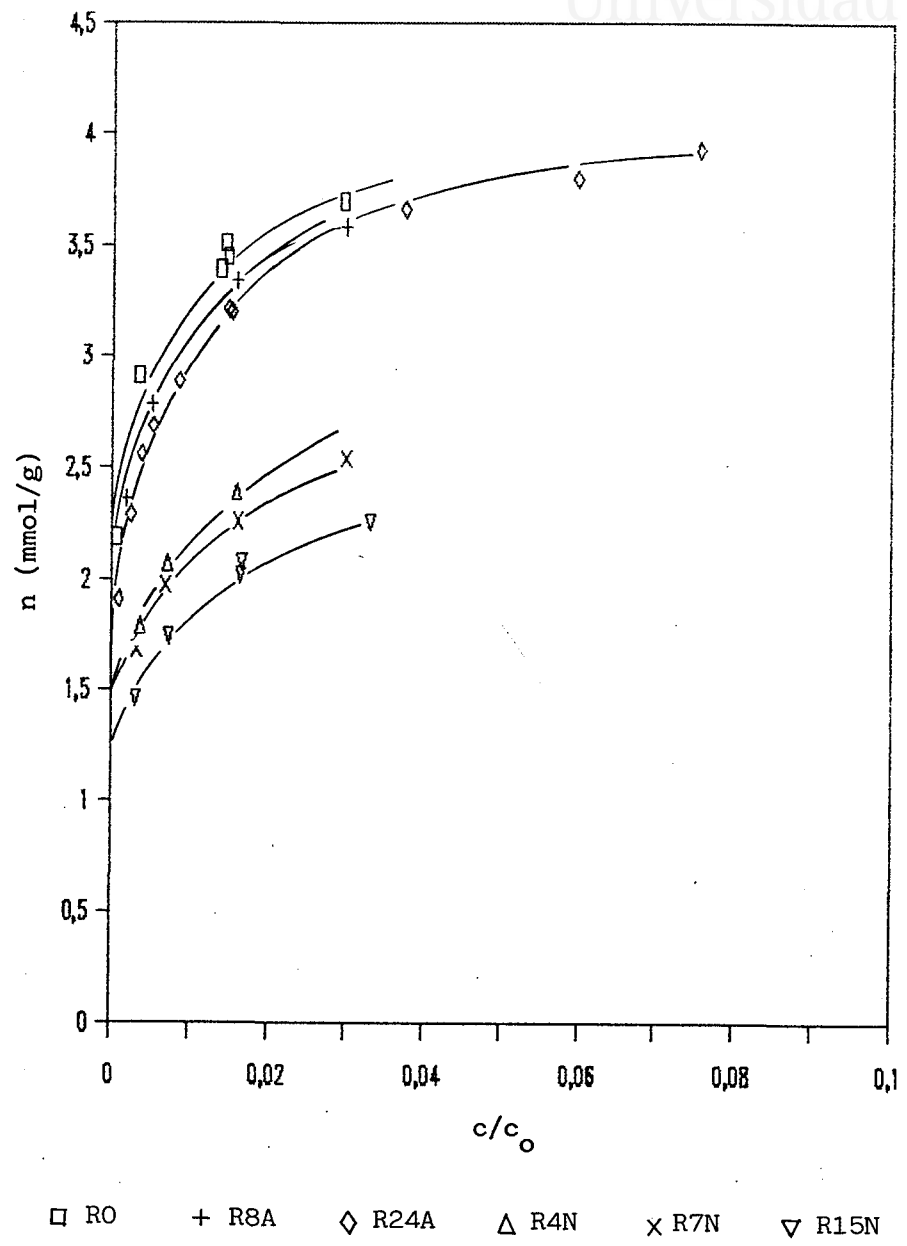




FIGURA 3.65

Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

Isotermas de Adsorción de Fenol a 298K en
 disolución acuosa. Serie R.

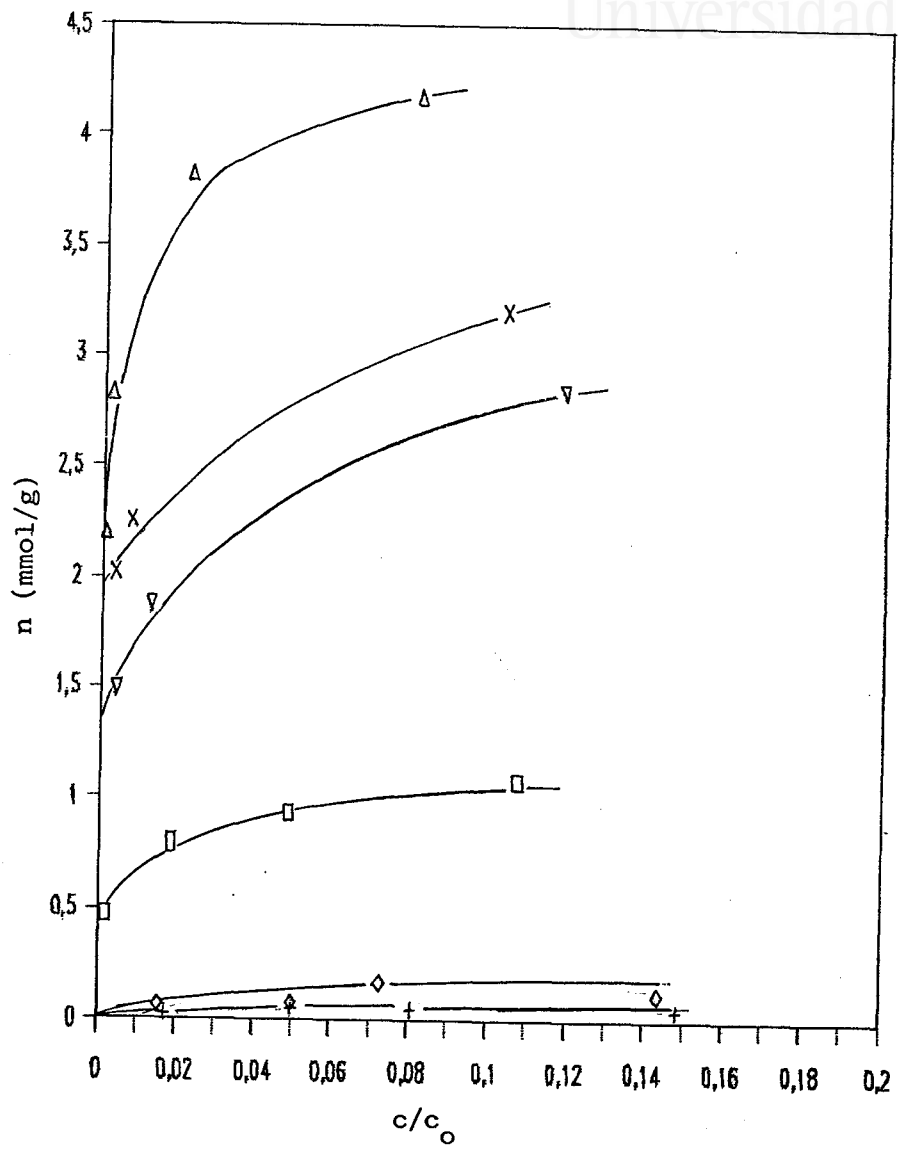




Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

FIGURA 3.66

Isotermas de Adsorción de Paranitrofenol a 298K en disolución acuosa. Series A y B.



□ BO + B4N ◇ B15N △ AO X A4N ▽ A15N



FIGURA 3.67 a.

Isotermas de Adsorción de Paranitrofenol a 298K en disolución acuosa. Series MA y MP.

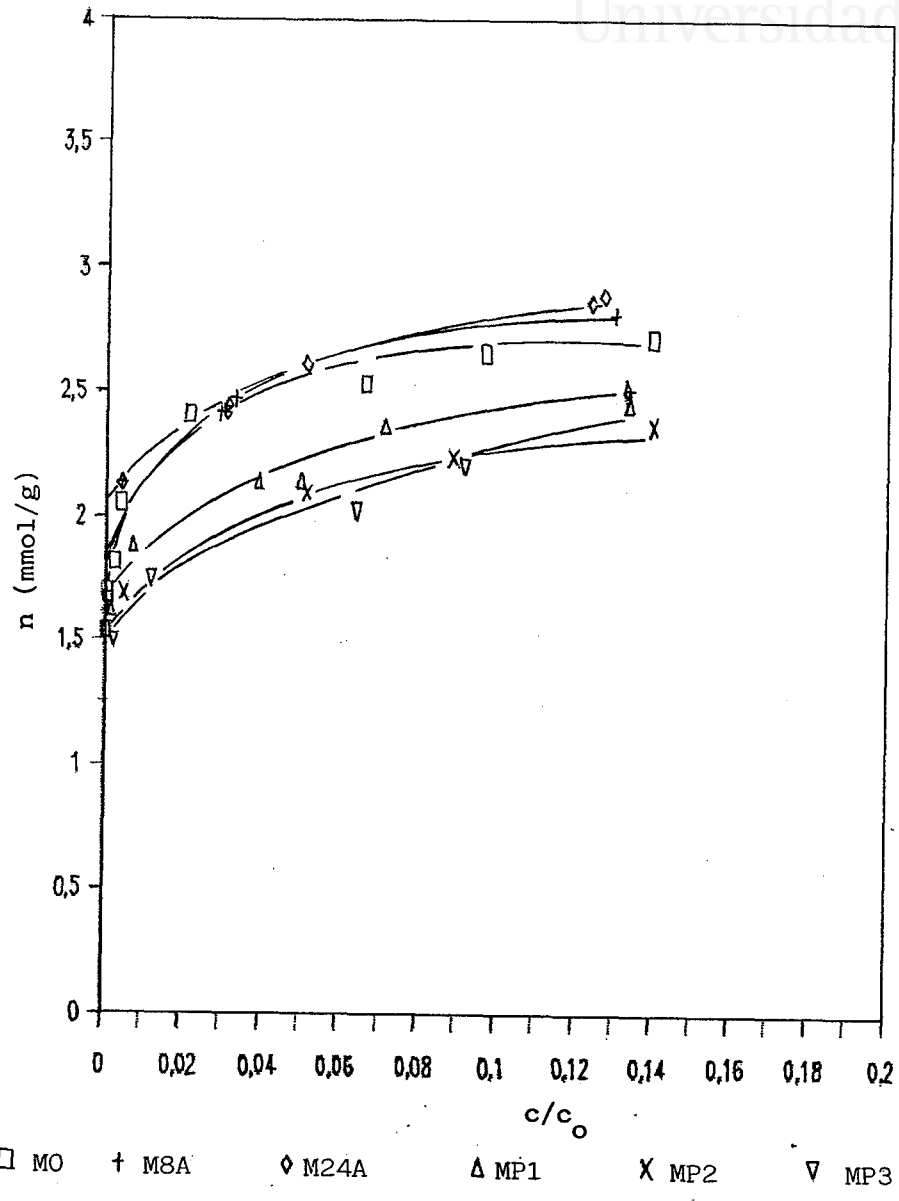




FIGURA 3.67 b.

Isotermas de Adsorción de Paranitrofenol a 298K en disolución acuosa. Serie MN.

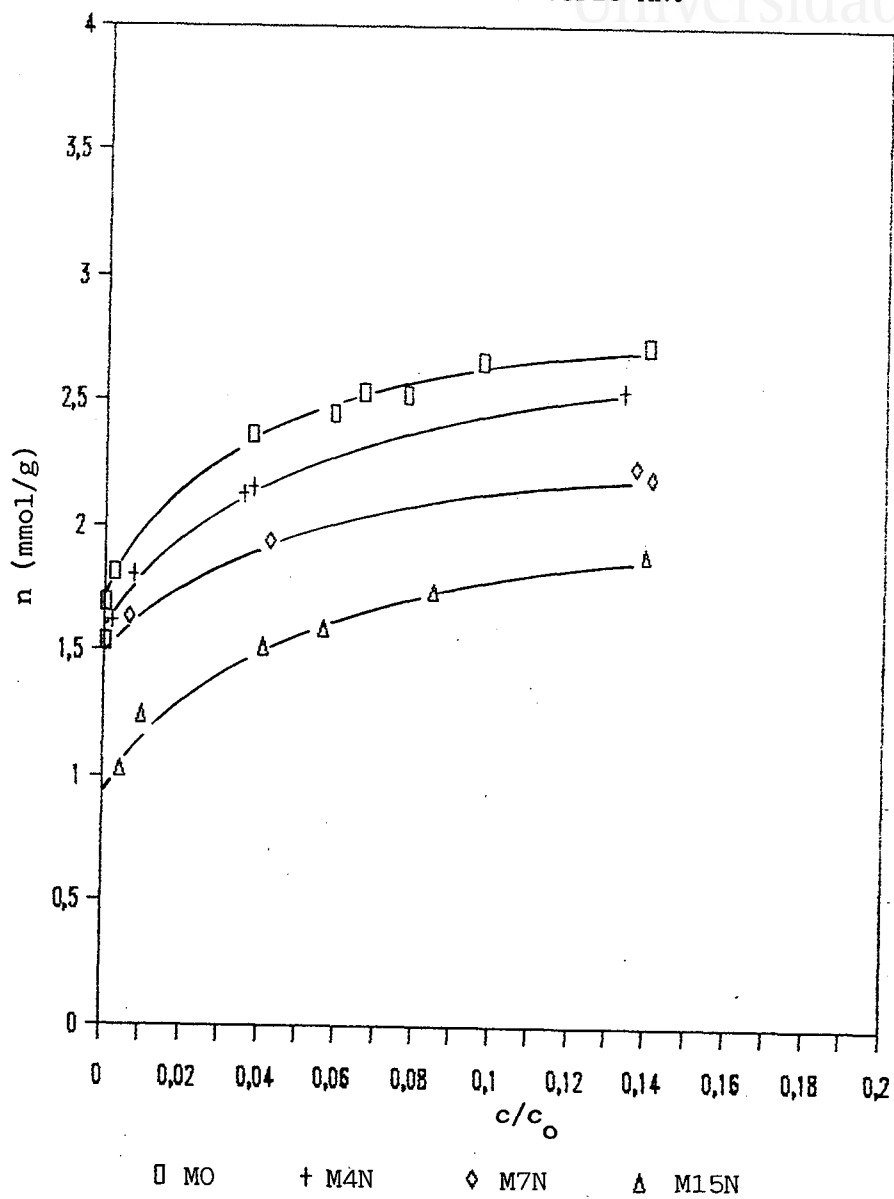




FIGURA 3.67 c.

Isotermas de Adsorción de Paranitrofenol a 298K en disolución acuosa. Serie MT.

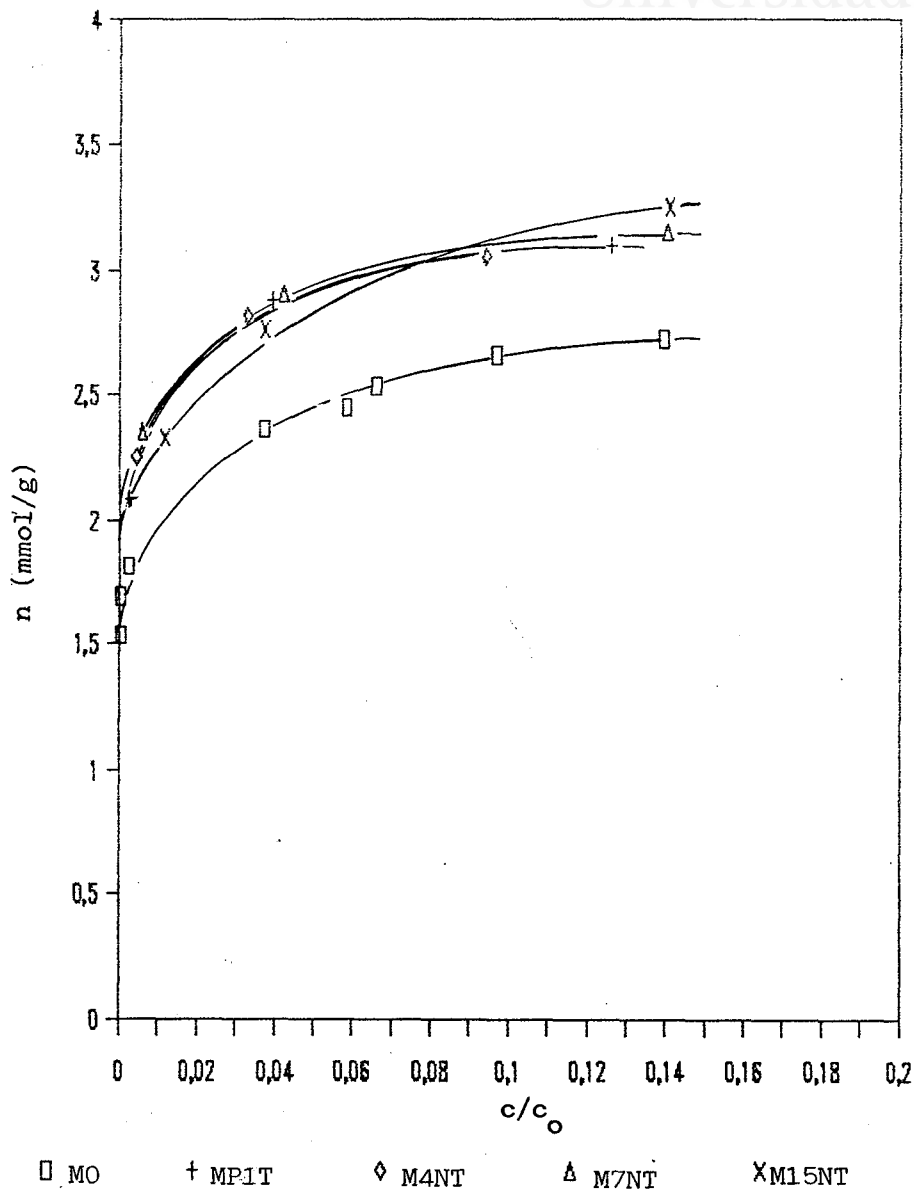
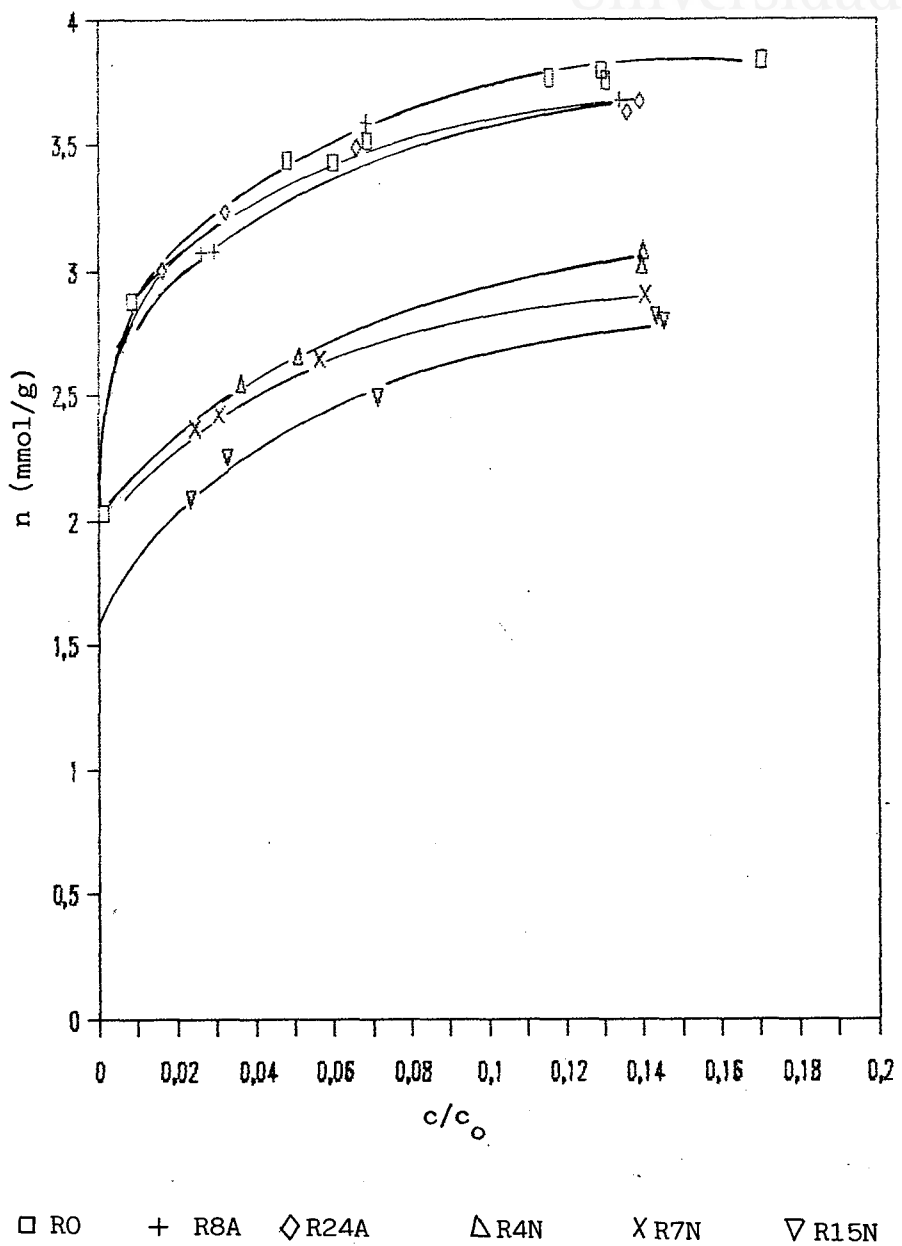




FIGURA 3.68

Isotermas de Adsorción de Paranitrofenol a 298K en disolución acuosa. Serie R.

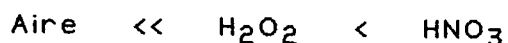




En la Figura 3.69 se recogen las isotermas de adsorción de F y PNF para los carbones no oxidados. Estas isotermas son del tipo I, con mayor claridad las correspondientes a adsorción de PNF, que alcanzan c/c_0 superiores; ello indica que la interacción de F y PNF hacia los microporos del carbón es elevada. De hecho, la forma y secuencia de cantidades adsorbidas ($B0 < M0 < R0 < A0$) es la misma que se obtiene para la adsorción de N_2 a 77K (Figura 3.1) a presión relativa menor de 0.2.

Asimismo se observa que las cantidades adsorbidas de fenol son siempre superiores a las de PNF a una c/c_0 dada. Estas diferencias pueden atribuirse a dos factores: por una parte, la mayor superficie ocupada por la molécula de PNF en comparación con la de fenol (Tabla II del Apéndice); y por otra, que por el mayor tamaño molecular del PNF (que posee un grupo nitro relativamente voluminoso) su acceso a los microporos del carbón estaría más restringido que el del fenol.

Las isotermas de adsorción de los carbones oxidados (Figuras 3.63 a 3.65 y 3.66 a 3.68 para F y PNF respectivamente), reflejan una disminución de la capacidad adsorbente hacia F o PNF con respecto al carbón no oxidado en cualquiera de las series estudiadas. Este descenso es mayor a medida que el tratamiento oxidante es más prolongado o el agente oxidante más enérgico. El orden de disminución observado, tanto para F como para PNF es:



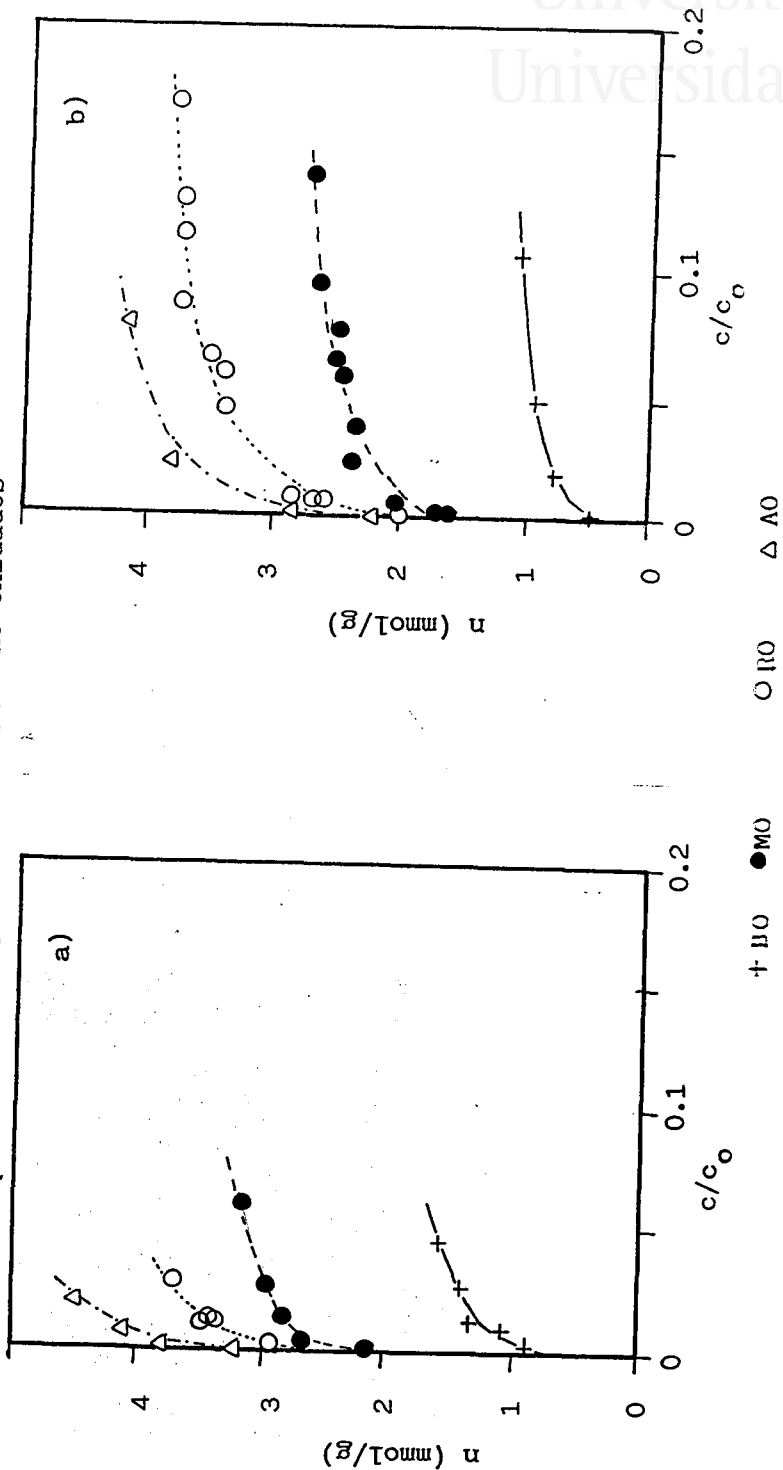
que se corresponde, en efecto, con el orden de cantidad introducida de grupos superficiales por cada oxidante (apartado 3.1.3.)



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

FIGURA 3.69

Isotermas de Adsorción de a) Fenol y b) Paranitrofenol a 298K en disolución acuosa para los carbones no oxidados





Por otra parte, hay que señalar que la forma de las isotermas de adsorción tanto de carbones oxidados como de no oxidados es similar, por lo que el descenso de cantidad de soluto adsorbido en carbones oxidados se presenta en la zona de concentraciones relativas más bajas. Esta zona corresponde a la adsorción en los microporos más pequeños, sobre los que están situados la mayor parte de los grupos superficiales, de carácter hidrofílico, que dificultarían el proceso de adsorción de los solutos.

El descenso con la oxidación es mucho más marcado para los carbones de la serie B, en especial para la adsorción de PNF sobre el carbón B4N. Esto es esperable teniendo en cuenta que la distribución de microporosidad de estos carbones es muy estrecha y homogénea (además parcialmente bloqueada por los grupos superficiales) y por el elevado tamaño de la molécula de PNF. Los resultados son, pues, análogos a los deducidos para la adsorción de N_2 y de SO_2 .

3.3.2. SUPERFICIES APARENTES DEDUCIDAS DE LA ADSORCION DE FENOL Y PARANITROFENOL

El cálculo de la superficie aparente de F o PNF puede realizarse por cualquiera de los métodos conocidos para el cálculo de superficies específicas de adsorptivos en fase gas: [5,13,30]: métodos BET, Langmuir y D-R. Los resultados obtenidos con cualquiera de estos métodos, aún cuando arrojan un valor de x_m (cantidad de soluto que cubriría con una monocapa la superficie del carbón) diferente para una misma isoterma de adsorción según el orden: [30,110]:



$$x_m \text{ (BET)} < x_m \text{ (Langmuir)} < x_m \text{ (D-R)}$$

cualquiera de ellos es válido para establecer comparaciones de resultados [110].

En esta Memoria, se ha preferido utilizar el modelo D-R, al igual que se seleccionó para analizar las isothermas de adsorción de gases. Sin embargo, en lugar de expresar los resultados como volumen de microporos del carbón, se ha deducido la superficie accesible al fenol (S_F) y a paranitrofenol (S_{PNF}) utilizando los valores de A_m , según la orientación paralela a la superficie, que figuran en la Tabla II del Apéndice.

En la Figura 3.70 se recogen, a título de ejemplo, las representaciones D-R de F y PNF para los cuatro carbones no oxidados. Los datos experimentales ajustan a una línea recta bien definida, reflejando una porosidad más amplia el carbón R0 (mayor pendiente). El ajuste es, asimismo, lineal tanto para F como para PNF en los carbones oxidados, pudiendo obtenerse en todos los casos a partir de esta representación, los valores de x_m (extrapolación de la recta sobre el eje de ordenadas) y D (valor de la pendiente de la representación). Estos valores figuran en las Tablas 3.28 y 3.29 para la adsorción de F y PNF respectivamente, junto con las superficies aparentes (S_F y S_{PNF}) calculadas.

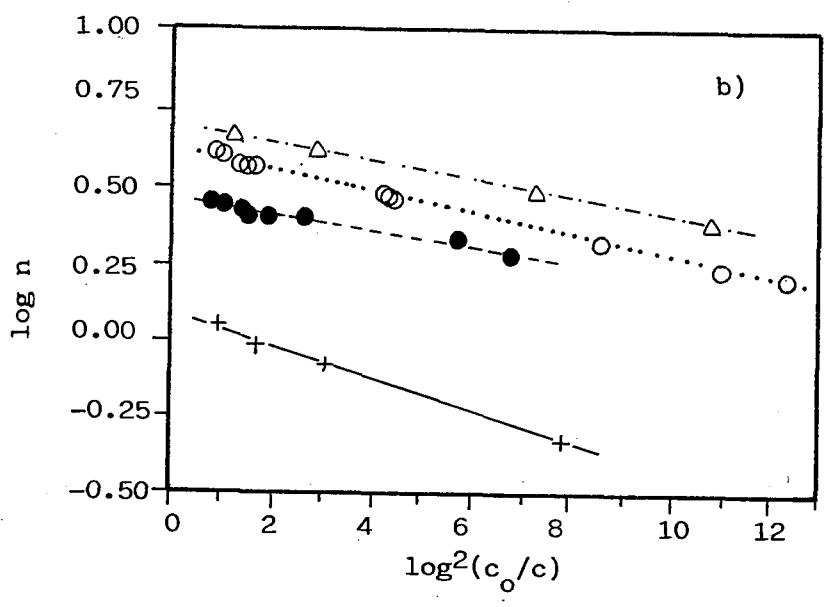
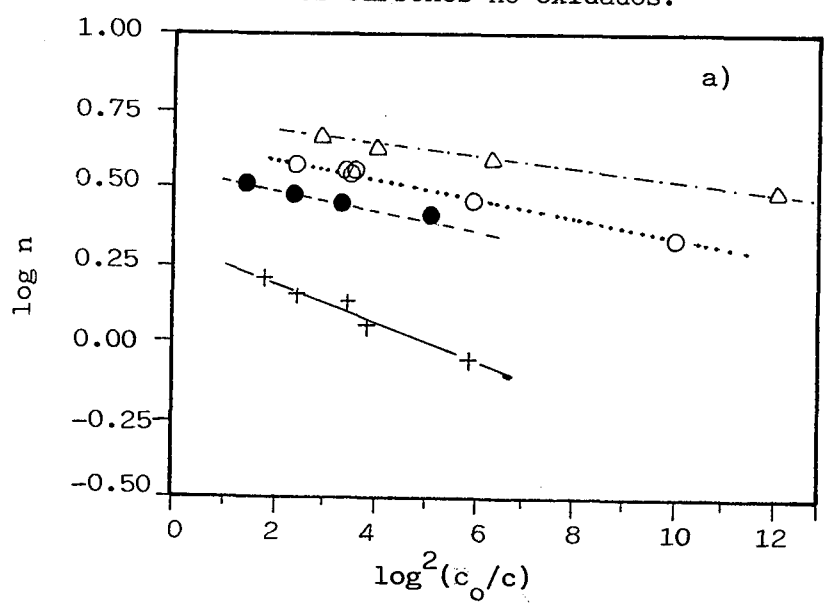
Los valores de x_m de F y PNF disminuyen, dentro de cada serie, con la oxidación, como es esperable a la vista de las isothermas de adsorción. Este descenso es tanto mayor cuanto más enérgico es el tratamiento oxidante, y no es justificable en base a los cambios de porosidad por efecto de la oxidación, sino al



FIGURA 3.70

Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

Aplicación del método D-R a las isothermas de adsorción de
 a) Fenol y b) PNF a 298K en disolución acuosa para
 los carbonos no oxidados.



+ BO ● MO ○ RO △ AO



TABLA 3.28

Parámetros deducidos por aplicación del Método D-R a las isotermas de adsorción de fenol a 298K en disolución acuosa

CARBON	x_M (F) (mmol/g)	D	Area (m ² /g)
BO	2.028	0.063	635
B4N	0.704	0.215	220
B15N	0.963	0.152	302
M0	3.364	0.0212	1054
M8A	3.312	0.0217	1037
M24A	3.343	0.0281	1047
M4N	2.980	0.0428	933
M7N	2.669	0.0470	836
M15N	2.131	0.0577	664
MP1	3.128	0.0368	980
MP2	2.624	0.0337	822
MP3	2.310	0.0333	723
MP1T	3.523	0.0272	1103
M4NT	3.617	0.0348	1133
M7NT	3.751	0.0368	1175
M15NT	3.797	0.0485	1189
A0	4.939	0.0170	1547
A4N	3.577	0.0447	1114
A15N	2.991	0.0576	937
R0	4.343	0.0293	1360
R8A	4.361	0.0364	1366
R24A	4.343	0.0397	1360
R4N	3.387	0.0464	1061
R7N	3.211	0.0455	1006
R15N	2.880	0.0473	902



TABLA 3.29

Parámetros deducidos por aplicación del Método D-R a las isotermas de adsorción de paranitrofenol a 298K en disolución acuosa.

CARBON	x_M (PNF) (mmol/g)	D	Area (m ² /g)
BO	1.16	0.0499	384
B4N	0.07	0.1198	24
B15N	0.13	0.1024	43
MO	2.65	0.0185	878
M8A	2.71	0.0189	898
M24A	2.73	0.0192	904
M4N	2.40	0.0247	795
M7N	2.18	0.0267	722
M15N	1.94	0.0495	643
MP1	2.49	0.0247	825
MP2	2.43	0.0298	805
MP3	2.18	0.0247	722
MP1T	3.28	0.0294	1087
M4NT	3.28	0.0295	1087
M7NT	3.31	0.0299	1096
M15NT	3.50	0.0478	1159
AO	4.56	0.0289	1511
A4N	3.48	0.0393	1153
A15N	3.11	0.0558	1030
RO	3.98	0.0354	1318
R8A	3.98	0.0449	1318
R24A	3.88	0.0349	1285
R4N	3.33	0.0533	1103
R7N	3.14	0.0481	1040
R15N	3.10	0.0678	1027



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

incremento en el número de grupos superficiales sobre los que se retendría agua con preferencia a soluto. Para los carbones de la serie tratada térmicamente (Serie MT), x_m aumenta en relación al deducido para el mismo antes del tratamiento, y de forma más marcada a medida que más oxidado era aquel; ello se debería a que se está eliminando una cantidad creciente de grupos superficiales. No obstante, el valor de x_m para estos carbones es incluso superior al que se deducía para el carbón no oxidado, MO, debido a que en el tratamiento se ha generado nueva porosidad y, como se verá posteriormente, para el estudio de la adsorción de F y PNF en estos carbones será necesario considerar simultáneamente los cambios producidos en porosidad y en número de grupos superficiales.

La comparación de los valores de x_m (F) y x_m (PNF) se desarrollará posteriormente, al analizar los valores de superficie aparente, ya que ambos solutos tienen distinto valor de A_m (Tabla II del Apéndice).

Los cambios en el valor de x_m (Fenol y PNF) con la oxidación vienen acompañados de cambios en el valor de D de la representación D-R (Tablas 3.28 y 3.29). El parámetro D , al igual que en adsorción física de gases, puede relacionarse con el tamaño medio de los microporos accesibles. Los valores de D para F y PNF, aunque ligeramente distintos debido a las diferencias entre ambos solutos, evolucionan de forma similar para todos los carbones activos, de modo que en lo que sigue, al referirse a D , se entenderá común tanto a F como a PNF.

Así, dentro de una misma serie, se observa que cuanto mayor es el grado de oxidación de un carbón, más disminuye x_m y paralelamente D aumenta. La justificación de ello radica en que

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

una parte del soluto no es adsorbida por efecto de los grupos superficiales. Puesto que dichos grupos superficiales están justamente situados en la microporosidad de menor tamaño, el tamaño medio de los microporos accesibles será mayor y D aumentará. En definitiva, los resultados obtenidos son análogos a los que se obtienen cuando existe un fenómeno de tamiz molecular. Este efecto de tamiz se manifiesta en la adsorción de PNF por el carbón B0 que, con mínimo número de grupos superficiales, presenta valores muy elevados de D . En ambos casos, la causa sería que la fracción de microporosidad de menor tamaño se hace inaccesible al soluto.

Cabe destacar, igualmente, el comportamiento anómalo de los carbones de la serie M oxidados con agua oxigenada (serie MP), donde en las primeras etapas de la oxidación D aumenta (carbón MP1) para posteriormente mantenerse constante o disminuir. Este fenómeno se puede asociar a un cambio sustancial de la porosidad de los carbones MP2 y MP3 respecto a M0. De hecho, los resultados deducidos de la adsorción de N_2 y CO_2 (Tablas 3.6 y 3.7) indican que la distribución de microporos se ha ampliado con la oxidación, disminuyendo la cantidad de microporos de menor tamaño, a la vez que se obtienen dos distribuciones de microporosidad (2 valores de D en la representación $D-R$).

La comparación de los resultados deducidos con F y PNF entre sí, y en función de la porosidad (medida con N_2) y número de grupos superficiales (medidos por DTP o valoración ácido-base) se ha realizado en función de las respectivas superficies aparentes, S_F y S_{PNF} .

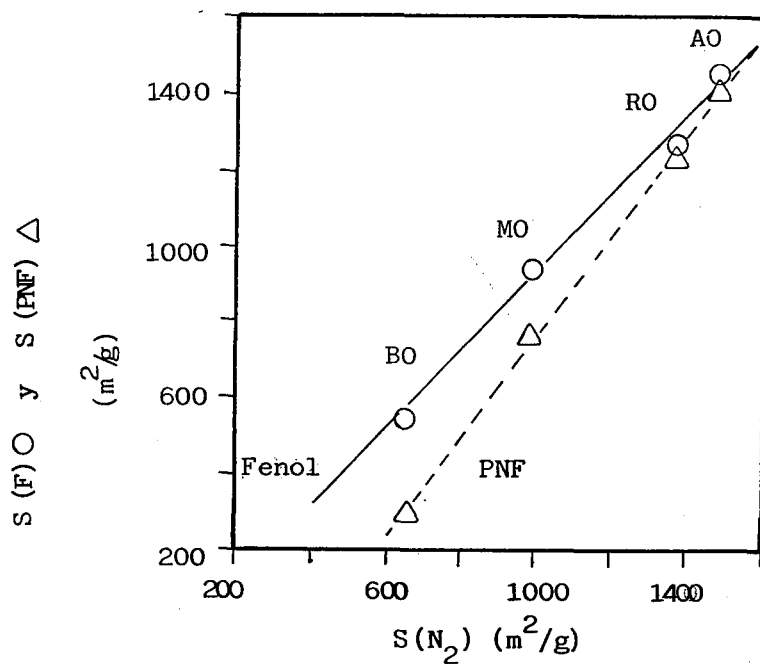
En la Figura 3.71 se representan para los carbones no



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

FIGURA 3.71

Relación entre las superficies de Fenol y PNF deducidas según el método D-R y la superficie de N_2 para los carbones no oxidados.





oxidados los valores de S_F y S_{PNF} deducidos a partir del método D-R frente a la superficie de N_2 , S_{N_2} (Tabla 3.7). De ella, caben mencionar los siguientes hechos:

1. Los valores de S_F y S_{N_2} son prácticamente idénticos en todos los carbones, obteniéndose un ajuste lineal de los puntos, siendo muy cercano a 1 el valor de la pendiente de la recta; es decir, en ausencia de grupos superficiales, toda la superficie del carbón es accesible a este soluto. Ello corrobora, asimismo, que el valor de A_m del fenol que se seleccionó es correcto, y que, consecuentemente, la orientación de las moléculas adsorbidas debe ser plana con respecto a la superficie del carbón.

2. Existe una relación lineal entre S_{PNF} y S_{N_2} . Sin embargo, tan sólo en los carbones más activados, R0 y A0, los valores de superficie se hacen iguales. Para los otros dos carbones, B0 y M0, se tiene que $S_{PNF} < S_{N_2}$. Estos resultados muestran que no toda la superficie del carbón es accesible a las moléculas de PNF cuando la microporosidad es estrecha. La justificación de que, a pesar de ello, se siga obteniendo un ajuste lineal entre S_{PNF} y S_{N_2} reside en que los carbones B0, M0 y A0 se han preparado por activación progresiva de un carbonizado común, por lo que en las condiciones experimentales seguidas, el ensanchamiento de la porosidad en el proceso de activación se produce de forma gradual, evolucionando en la misma medida su accesibilidad hacia PNF.

3. La introducción del grupo nitro cambia la accesibilidad de PNF respecto a la del fenol. Considerando que el número de agregación de PNF es 1 y que la dimensión mínima de la molécula es de 0.36 nm., próxima a la de N_2 (0.33 nm.) y que fenol y



PNF difieren en longitud: 0.67 nm. para F y 0.98 nm. para PNF, se sugiere, asumiendo para el carbón una estructura de poro tipo "rendija", que en los carbones de menor porosidad existirá una cierta fracción de "rendijas" del orden de 0.3-0.4 de dimensión mínima por unos 0.9-1.0 nm. de profundidad, fracción que disminuiría al progresar la activación, y que justificarían las accesibilidades observadas de N_2 , fenol y paranitrofenol.

3.3.3. INFLUENCIA DE LOS GRUPOS SUPERFICIALES EN LA ADSORCIÓN DE FENOL Y PARANITROFENOL

La oxidación de los carbones modifica la relación observada en la Figura 3.71, de modo que los valores de S_F y S_{PNF} son considerablemente inferiores al correspondiente valor de S_{N_2} de cada carbón, tantomás a medida que progresa la oxidación, como puede verse a título de ejemplo en la Figura 3.72 para los carbones activos de la serie M. En este apartado se discutirá la importancia relativa de los distintos grupos superficiales en el descenso en la superficie accesible al carbón tanto hacia F como hacia PNF.

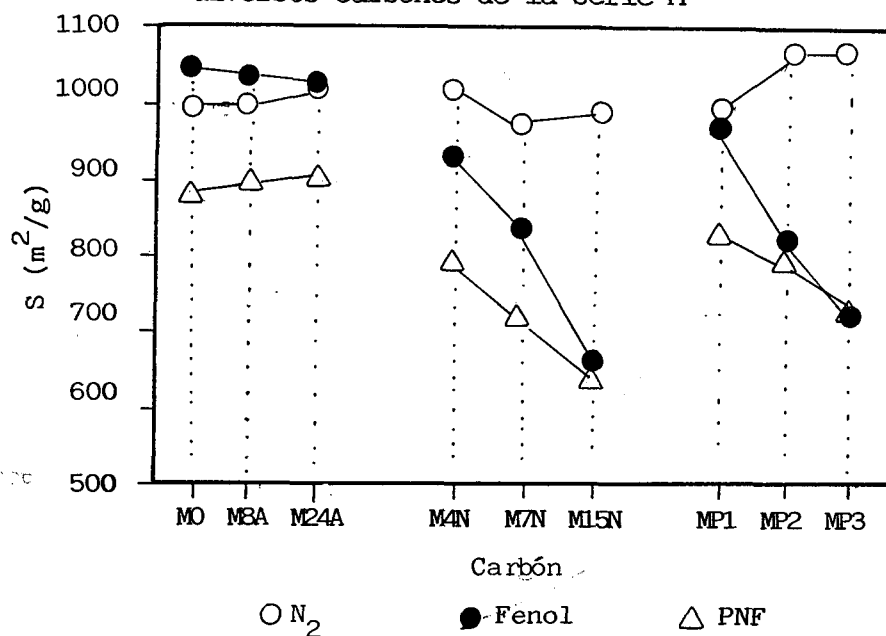
Puesto que al oxidar el carbón su porosidad puede modificarse (apartado 3.1.2.), en especial para los carbones de la serie MT, resulta conveniente utilizar a efectos comparativos, más que el valor directo de S_F y S_{PNF} deducido de la representación D-R, el cociente entre estas superficies y la deducida por adsorción de N_2 a 77K (Tabla 3.7), y que se denominarán S_F/N_2 y S_{PNF}/N_2 respectivamente.



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

FIGURA 3.72

Comparación de las superficies aparentes (m^2/g) de N_2 a 77K con las de F y PNF a 298K en disolución acuosa para diversos carbones de la serie M



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Por otra parte, si se considera que cada carbón oxidado presenta en su superficie grupos CO y grupos CO₂, resulta difícil observar su efecto individualizado. Como aproximación se supondrá en esta discusión que en las series de carbones oxidados con aire o en los carbones de la serie MT, la adsorción de fenol o PNF sólo vendrá influida (aparte de la porosidad) por la presencia de grupos CO, ya que son mayoritarios en estos carbones y además, no existen grupos CO₂ de baja temperatura.

En la Figura 3.73 se han representado los valores de S_F/N_2 y S_{PNF}/N_2 en función del número de grupos CO para los carbones citados de la serie M, para la que se dispone de un mayor número de puntos experimentales.

De esta figura caben mencionar las siguientes observaciones:

1. Los descensos que se producen en valores de superficie como consecuencia de los grupos CO son relativamente pequeños; como mínimo el 90% de la superficie deducida con N₂ se ocupa con moléculas de F o PNF. Los carbones de la serie aire con PNF dan un valor especialmente bajo para la relación S_{PNF}/N_2 debido a que presentan una microporosidad parcialmente inaccesible al PNF como se comentó al discutir la figura 3.71. Precisamente, al tratar térmicamente los carbones de la serie M, la eliminación de los grupos superficiales más ácidos produce un ensanchamiento de la microporosidad, permitiendo que esta sea totalmente accesible al adsorativo, en este caso, PNF.

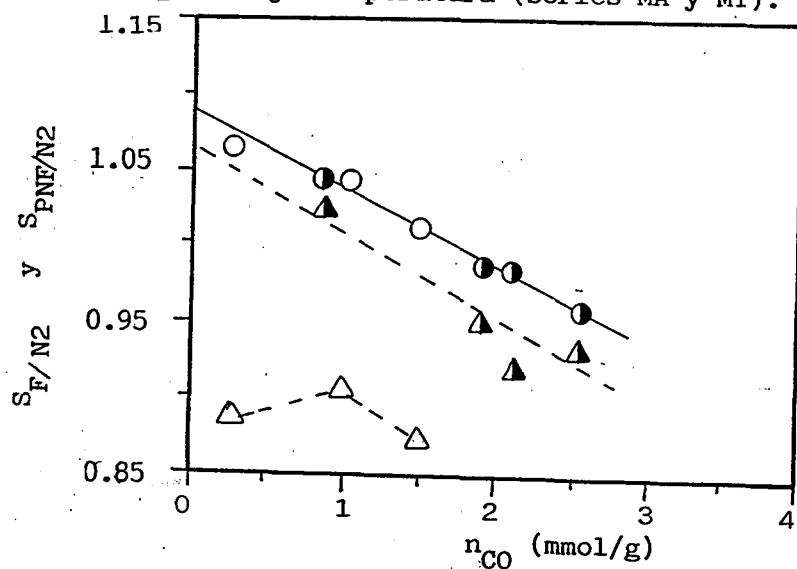
2. Tanto para PNF como para F, la disminución del cociente S_F/N_2 o S_{PNF}/N_2 es proporcional al número de grupos CO. Es especialmente significativo el buen ajuste de los datos experimentales para el F a una línea recta.



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

FIGURA 3.73

Evolución de los factores S_{F/N_2} y S_{PNF/N_2} en función del número de grupos CO en carbones sin grupos CO₂ de baja temperatura (Series MA y MT).



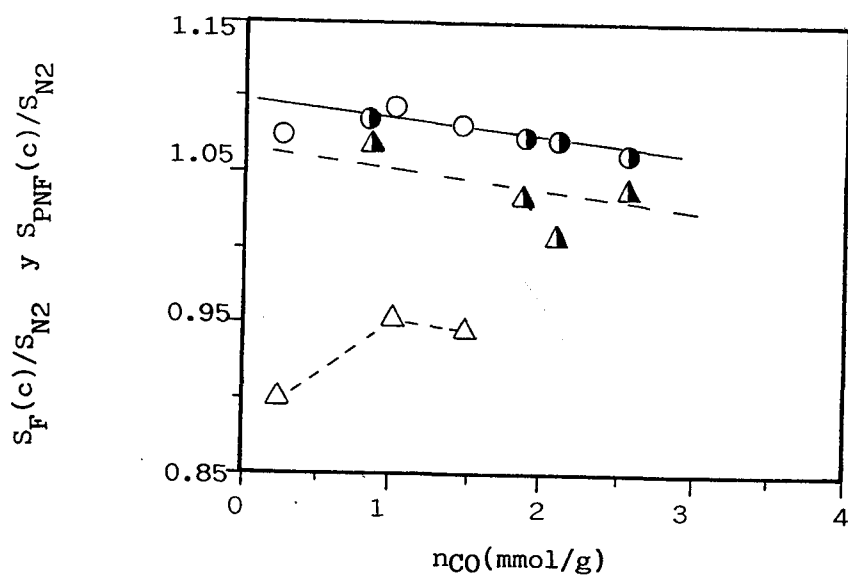
Fenol: ○ MA ● MT
 Paranitrofenol: △ MA ▲ MT



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

FIGURA 3.74

Evolución de los factores $S_F(c)/S_{N_2}$ y $S_{PNF}(c)/S_{N_2}$ en función del número de grupos CO en carbones sin grupos CO_2 de baja temperatura (Series MA y MT).



Fenol: ○ MA ● MT
 Paranitrofenol: △ MA ▲ MT



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

3. Aún teniendo en cuenta el reducido número de puntos disponible, puede verse que las pendientes de la representación para Fenol y PNF frente a cantidad de grupos CO en los carbones estudiados son aproximadamente iguales, esto es, que los grupos CO parecen influir de modo muy parecido para ambos solutos.

4. Los cocientes S_F/N_2 y S_{PNF}/N_2 no son exactamente la unidad, ni llegan a coincidir entre sí. Ello prueba que la superficie deducida para un mismo carbón puede cambiar, bien en función del método de determinación seguido o bien según el adsorbtivo utilizado y la exactitud del valor de A_m seleccionado (aún para una misma orientación de cada soluto sobre la superficie, el valor de A_m encontrado en bibliografía varía según el autor consultado).

Para justificar este conjunto de observaciones, puede suponerse que no se produce adsorción ni de F ni de PNF sobre los grupos superficiales de oxígeno; esto es, que no existe interacción grupo superficial-fenol o PNF. Entonces, la superficie total del carbón estaría mermada por la presencia de grupos oxígeno (CO en carbones oxidados con aire o tratados térmicamente), de modo que los átomos de carbono en los que se quimisorbe oxígeno en el proceso de oxidación no están disponible para la adsorción de F o PNF, disminuyendo en consecuencia el área aparente medida con estos solutos.

La comprobación de esta hipótesis requiere el conocimiento del área ocupada por los grupos superficiales CO. Algunos autores admiten que un átomo de oxígeno ocuparía sobre la red gráfica un área de 0.83 nm^2 , equivalente a la del área del átomo de carbono sobre el que se sitúa. Entonces, el área cubierta por los



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

grupos superficiales se calcularía mediante la expresión:

$$S_{CO} = n_{CO} \times 8.3 \times 6.023$$

donde S_{CO} es el área ocupada por grupos CO en m^2/g

y n_{CO} es número de grupos CO del carbón en $mmol/g$.

La aplicación de esta ecuación a los carbones representados en la Figura 3.73 arroja unos valores de superficie que sumados a las superficies experimentales de F y PNF dan lugar a la que se denominará superficie corregida: $S_{F(c)}$ y $S_{PNF(c)}$. Estas superficies corregidas se han dividido entre la S_{N_2} y los cocientes obtenidos se han representado frente a la cantidad de grupos CO de cada carbón en la Figura 3.74.

En ella se observa que la recta que une los valores calculados de $S_{F(c)}/S_{N_2}$ y $S_{PNF(c)}/S_{N_2}$ tiene una pendiente considerablemente reducida en comparación con la que se obtenía en la Figura 3.73, es decir, la superficie cubierta por grupos superficiales de tipo CO no puede cubrirse con fenol o paranitrofenol, sino que serán moléculas de agua quienes mayoritariamente ocupen estos lugares de adsorción. La presencia de grupos CO_2 , no considerados en estos carbones, sería la causante de la pendiente no sea nula exactamente.

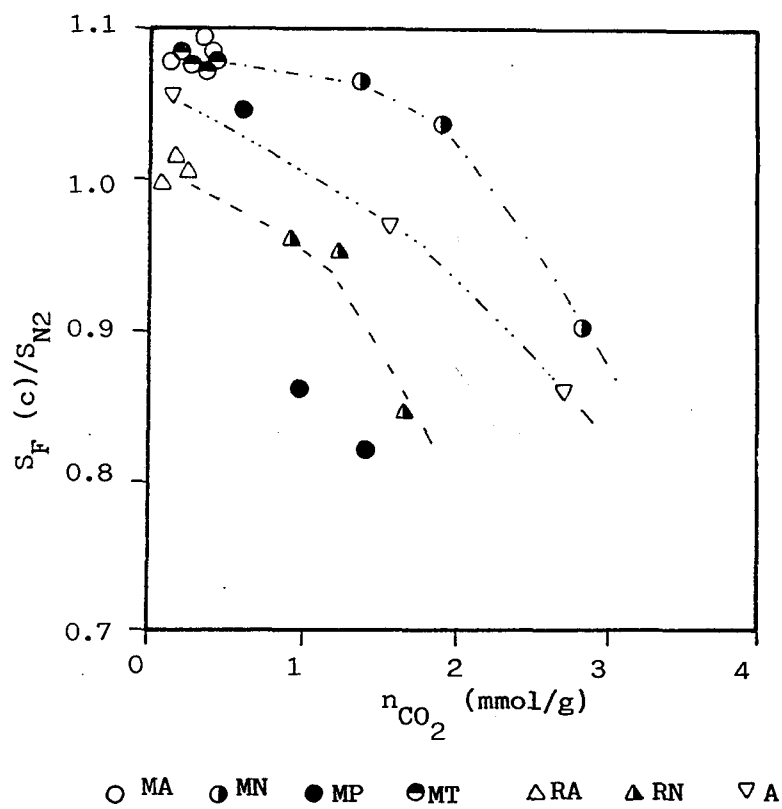
Se observa, asimismo, que el carbón MO da valores excesivamente bajos, especialmente para la adsorción de PNF, incluso teniendo en cuenta el efecto de tamiz molecular; puede comprobarse que también ocurre para el carbón RO, cuya porosidad es ya suficientemente amplia. Estos carbones se diferenciaban del resto en su casi ausencia de grupos superficiales y en su carácter básico en disolución acuosa. En suma, ello apunta a que los cambios de pH de carbones oxidados a no oxidados y la acidez del soluto pueden también condicionar la cantidad adsorbida;



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

FIGURA 3.75

Evolución del factor $S_F(c)/S_{N_2}$ en función del número de grupos CO_2 para los carbones activos estudiados

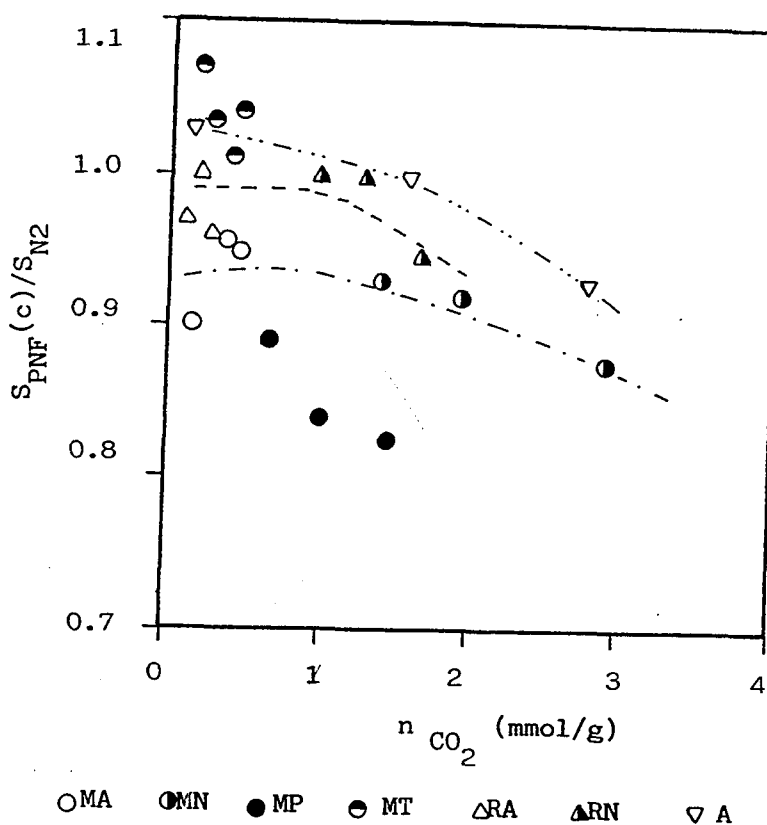




Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

FIGURA 3.76

Evolución del factor $S_{PNF}(c)/S_{N_2}$ en función del número de grupos CO_2 para los carbones activos estudiados





puesto que los grupos CO_2 del carbón son también de carácter ácido cabría pensar que la influencia de los mismos en la cantidad adsorbida presentaría características diferenciadas de la influencia de los grupos CO .

La influencia de los grupos CO_2 sobre la cantidad de soluto retenida no puede verse de forma independiente como se ha hecho con los grupos CO dado que los oxidantes que introducen grupos CO_2 simultáneamente introducen también grupos CO .

Una forma de eliminar la contribución de los grupos CO y determinar la influencia exclusiva de los grupos CO_2 consiste en sumar a la superficie medida experimentalmente de fenol o paranitrofenol la calculada en base al número de grupos CO (S_{CO}) calculada según el procedimiento citado anteriormente; de esta manera se obtendrían $S_{\text{F(c)}}$ y $S_{\text{PNF(c)}}$ para todos los carbones activos. De este modo, cualquier disminución respecto al área de N_2 será debida a la influencia de los grupos CO_2 .

En las figuras 3.75 y 3.76 se representan respectivamente los cocientes $S_{\text{F(c)}/S_{\text{N}_2}}$ y $S_{\text{PNF(c)}/S_{\text{N}_2}}$ frente a la cantidad de grupos CO_2 medidos por DTP.

Es obvio que si este cociente fuese constante y cercano a 1 para cualquier cantidad de grupos CO_2 , significaría que cada soluto se retendría con preferencia al H_2O sobre los grupos superficiales. No ocurre así, y la Figura 3.75 muestra que en general, este cociente disminuye al introducir grupos CO_2 , de modo que el H_2O se sigue adsorbiendo con preferencia al soluto sobre los grupos CO_2 . No obstante, la influencia de estos grupos es compleja, y parece ser función de las



características de porosidad del carbón, tipo de oxidante utilizado y número de grupos superficiales.

En primer lugar, hay que señalar que la relación superficie/número de grupos CO_2 no parece ser lineal para ningún soluto, oxidante o serie de carbones, si bien la representación muestra una tendencia a ser paralela para las distintas series de carbones; ello indicaría un efecto similar para cada serie preparada, debiéndose las diferencias a la dificultad de cuantificación exacta de la superficie real del carbón al variar la distribución de porosidad, causadas artificialmente por el método de medida y no por el mecanismo de adsorción. Asimismo se observa que a causa del ligero efecto de tamiz molecular de los carbones de la serie M hacia paranitrofenol -que se comentó en el apartado anterior-, una menor relación en los carbones de la serie MA respecto a los de la serie MT para PNF.

Cuando el número de grupos CO_2 es bajo, el descenso en superficie con la oxidación (salvo las excepciones comentadas) es ligero; en cambio, cuando este número es elevado, la pendiente de la representación se acentúa. Una causa de ello podría ser un efecto debido al pH de cada carbón. Para los carbones más oxidados (por ejemplo, los de la serie MN), el pH es bastante ácido, de alrededor de 4 (Tabla 3.8), inferior al pH que proporcionarían aisladamente fenol y paranitrofenol. Por ello, los equilibrios de disociación de agua, soluto y grupos superficiales del carbón deben modificarse según el número y acidez de los grupos CO_2 .

Es decir, los grupos CO_2 podrían ser accesibles al



soluto sólo en determinadas condiciones de acidez de la disolución; compitiendo en función de la cantidad de soluto ionizado con los iones H^+ y OH^- según un equilibrio de neutralización por los lugares ácidos. De acuerdo a las figuras 3.75 y 3.76, la adsorción de fenol y paranitrofenol sobre grupos CO_2 podría ocurrir sólo cuando la acidez del carbón no es demasiado elevada, ya que tanto fenol como paranitrofenol son asimismo ácidos.

Puede observarse asimismo que la disminución de la relación de superficies con el número de grupos CO_2 es más acusada para fenol que para PNF. Esto es, las moléculas de PNF pueden interaccionar más fuertemente con los grupos superficiales desplazando un número más elevado de moléculas de agua y reteniéndose en mayor cantidad.

Este hecho es difícilmente explicable únicamente en base a las características ácido-base de fenol y paranitrofenol; puede sin embargo ser correlacionado con las características donora-aceptor de electrones hacia el carbón por parte de ambas moléculas.

El fenol, debido a la presencia del grupo $-OH$ presenta una marcada polaridad negativa sobre el anillo bencénico (son bien conocidas las reacciones de sustitución aromática electrofílica en el fenol); este carácter no se presenta en la molécula de PNF, en la que el anillo aromático está más desactivado. Por las características del pH del medio, fenol y paranitrofenol se encontrarían en forma ácida, existiendo asimismo una cierta fracción de grupos superficiales del carbón ionizados (como se vio en el apartado 3.1.3. la distribución de acidez de los grupos superficiales del carbón es muy amplia). En estas condiciones, el



PNF podría aceptar electrones procedentes de los grupos superficiales CO_2 ionizados del carbón con mayor facilidad que lo haría el fenol, pudiéndose formar complejos de transferencia de carga carbón-soluto con mayor facilidad hacia el PNF, por lo que este se retendría en mayor cantidad. Puesto que en un medio suficientemente ácido, la mayor parte de los grupos superficiales del carbón estarán en forma neutra, con un bajo número de electrones disponibles, ni PNF ni F podrían adsorberse sobre estos grupos, lo que es concordante con la fuerte disminución observada a partir de un determinado número de grupos CO_2 .

Cabe señalar, sin embargo, que los carbones de la serie MP (sobre todo MP2 y MP3) tanto para F como para PNF parecen escapar al esquema anterior; en estos carbones, la superficie accesible disminuye de forma muy importante incluso a valores bajos de grupos CO_2 . Ello no se deberá a las características ácido-base o donador-aceptor, sino más bien a la dificultad de cuantificar de forma correcta la superficie de estos carbones hacia F o PNF. En efecto, la distribución de porosidad de los mismos tendría como consecuencia que en la representación D-R sólo se registraría por parte de F ó PNF la fracción de microporosidad de menor tamaño y no la total, que es con la que se está haciendo la comparación.

En resumen, puede decirse que la adsorción de solutos en disolución acuosa en las condiciones estudiadas se rige por el siguiente esquema:

1. La adsorción del soluto ocurre con la molécula en forma paralela hacia las zonas hidrofóbicas de la superficie; de este



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

modo es posible la interacción entre las nubes electrónicas del fenol y de la estructura grafítica.

2. No hay adsorción apreciable sobre la fracción de la superficie ocupada por grupos superficiales que evolucionan como CO.

3. En determinadas condiciones es posible la adsorción de fenol y paranitrofenol sobre los grupos CO₂, que se regiría básicamente por un mecanismo donador-aceptor, aunque dependiendo de la condiciones de acidez de la disolución. Puesto que los grupos CO₂ son ácidos débiles, a un determinado pH existiría una fracción ionizada que actuaría como donador de electrones. Cada soluto actuaría aceptando estos electrones, más fácilmente el paranitrofenol que el fenol, por tener menos carga negativa localizada sobre el núcleo bencénico.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

IV.

Conclusiones



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



IV. CONCLUSIONES

El análisis detallado de la porosidad y número de grupos superficiales de los carbones preparados, así como de las isotermas de adsorción de moléculas polares ha permitido llegar a una serie de conclusiones, resaltándose a continuación las más relevantes en relación con los objetivos formulados.

1. Se han preparado cuatro carbones activos con diferente volumen de microporos y distribución de tamaño de los mismos por activación con dióxido de carbono de hueso de melocotón carbonizado hasta el 12, 24 y 53% de quemado, y por activación con vapor de agua (49% de quemado) de hueso de ciruela carbonizado. Oxidaciones posteriores con aire, agua oxigenada o disoluciones de ácido nítrico han permitido, sin variar sensiblemente la porosidad del carbón activo de partida modificar la naturaleza química de su superficie de distinta forma. Así, todos los carbones activos no oxidados presentan carácter básico, con escaso número de complejos superficiales. Al oxidarlo, se crean grupos superficiales de carácter ácido, en diferente cantidad y tipo de acuerdo al método de oxidación utilizado y la porosidad del carbón activo original: Cuanto mayor es el volumen de microporos de menor tamaño del carbón, mayor es el número de complejos superficiales de oxígeno introducidos por un tratamiento oxidante determinado. Asimismo, el ácido nítrico modifica más la superficie química del carbón que el agua oxigenada, siendo el aire el agente que introduce menos cambios. El tipo de complejos superficiales también varía con el oxidante. Las diferencias más significativas se presentan para la oxidación



con aire -se introducen muy pocos grupos CO_2 de baja temperatura o grupos ácidos- y la oxidación con agua oxigenada o ácido nítrico, que introducen gran cantidad de grupos ácidos y similar proporción de grupos CO /grupos CO_2 si bien la estabilidad térmica de los grupos superficiales introducidos con ácido nítrico es superior a la de los introducidos con agua oxigenada.

2. La técnica de valoración selectiva con NaOH y HCO_3Na no es muy útil para diferenciar tipos estructurales de grupos superficiales de estos carbones ya que, con independencia del tratamiento oxidante, las cantidades registradas con ambos reactivos son proporcionales. Cuando se comparan estos resultados con los deducidos al aplicar la técnica de Desorción Térmica Programada, se observa una clara relación entre la cantidad de CO_2 liberada y la de NaOH consumida, de lo que se deduce que los grupos que se descomponen como CO_2 son hidrolizados en medio acuoso formándose ácidos carboxílicos. Tan sólo si la microporosidad del carbón es muy estrecha, las cantidades valoradas con NaOH son muy inferiores a las previstas, por la dificultad de acceso de los iones OH^- hacia el interior de los microporos.

3. Las isotermas de adsorción de N_2 (77K), SO_2 (262, 273 y 299K), CH_3OH (298K) y H_2O (298K) se diferencian fundamentalmente en el rango de bajas presiones relativas. La cantidad adsorbida es menor cuanto mayor sea la interacción adsorptivo-adsorptivo, dependiente de su momento dipolar y de la existencia de enlace de hidrógeno intermolecular. Así, los



mecanismos de adsorción de N_2 y H_2O son radicalmente diferentes. Mientras que el N_2 se adsorbe en los microporos desde muy bajas presiones relativas mediante un mecanismo de llenado dependiente exclusivamente de la distribución de tamaño de los microporos, el H_2O se retiene inicialmente en los centros hidrofílicos del carbón a una presión relativa que depende sólo del número y tipo de grupos de oxígeno superficiales presentes. La porosidad sólo influiría a altas presiones relativas.

Los mecanismos de adsorción de SO_2 y CH_3OH son intermedios entre los de N_2 y H_2O . A bajas presiones relativas la adsorción se rige tanto por fuerzas de dispersión como por interacciones específicas del adsorbato con los grupos superficiales de oxígeno. Una vez adsorbidas las primeras moléculas, estas actúan como centros de adsorción hacia nuevas moléculas por el alto calor de condensación de estos compuestos. A una presión relativa dada, relacionada con la tensión superficial del adsorbato se produce un cambio en el mecanismo de adsorción y se sugiere que los microporos se llenan con el adsorbato empaquetado de forma similar a la del líquido.

4. Cuando el carbón no está oxidado, toda la superficie deducida con N_2 a 77K es accesible al fenol y paranitrofenol, siempre que no haya efectos de tamiz molecular.

En carbones oxidados, existe una disminución de la capacidad adsorbente con respecto a los no oxidados, desde muy bajas concentraciones relativas, mayor para el fenol que para paranitrofenol y tanto más acusada conforme aumenta el número de grupos superficiales del carbón. Esta disminución se debe, en



parte, a que tanto fenol como paranitrofenol no se retienen en la fracción de superficie ocupada por los grupos CO. La influencia de los grupos carboxílicos es más compleja, ya que actúan como centros hidrofílicos, estando favorecida la adsorción de agua con respecto al soluto. Ahora bien, dependiendo del grado de disociación de dichos grupos superficiales pueden existir interacciones con el soluto, por formación de un complejo donador-aceptor. Ello justificaría el mayor descenso con la cantidad de grupos CO₂ observado para el fenol con respecto al paranitrofenol por el mayor carácter activante de los sustituyentes del anillo bencénico de este último.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

V.

Bibliografia



V. BIBLIOGRAFIA

1. FERGUSSON, J.E.; "Inorganic Chemistry and the Earth". Ed. Pergamon Press (1982).
2. LEITHE, W.; "La química y la protección del medio ambiente" Ed. Paraninfo. Madrid (1982).
3. SHUVAL, H.I., "Water, Renovation and Reuse". Acad. Press. Londres (1977).
4. NEELY, J.W. y ISACOFF, E.G.; "Carbonaceous Adsorbents for the Treatment of Ground and Surface Waters". Marcel Dekker, Inc. Nueva York (1982).
5. CHEREMISINOFF, P.N. y ELLERBUSCH, F.; "Carbon Adsorption Handbook". Ann Arbor Science. Michigan (1980).
6. DAVIDSON, H.W., WIGGS, P.K.C., CHURCHOUSE, A.H., MAGGS, F.A.P. y BRADLEY, R.S.; "Manufactured Carbon". Pergamon Press. Londres (1968).
7. SMISEK, M. y CERNY, S.; "Active Carbon". Ed. Elsevier. Amsterdam (1970).
8. KNOBLAUCH, K., RICHTER, E. y JUNTGEN, H.; *Fuel* 60, 832 (1981).
9. MOCHIDA, I., OGAKI, M., FUJITSU, H., KOMATSUBARA, Y. e IDA, S.; *Fuel* 62, 867 (1983).
10. NISHIJIMA, A., KURITA, M., KIYOZUMI, Y., KOBAYASHI, R., HAGIWARA, H., UENO, A., SATO, T. y TODO, N.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 53, 3356 (1980).
11. MCGUIRE, M.J. y SUFFET, I.H.; "Treatment of Water by Granular Activated Carbon". American Chemical Society. Washington D.C. (1983).
12. SUFFET, I.H. y MCGUIRE, M.J.; "Activated Carbon Adsorption of Organics from the Aqueous Phase". Vols. 1 y 2. Ed. Ann Arbor Science. Michigan (1980).



13. GREGG, S.J. y SING, K.S.W.; "Adsorption, Surface Area and Porosity". Acad. Press. Londres (1982).
14. SING, K.S.W.; "Characterization of Powder Surface". Acad. Press. Londres (1975).
15. DUBININ, M.M. en "Chemistry and Physics of Carbon", vol. 2. Ed. P.L. Walker, jr. Marcel Dekker. Nueva York (1966).
16. PURI, B.R. en "Chemistry and Physics of Carbon", vol. 6. Ed. P.L. Walker, jr. Marcel Dekker. Nueva York (1970).
17. DACEY, J.R.; "The Solid-Gas Interface", vol. 2. Ed. E.A. Flood. Nueva York (1967).
18. ILEY, M., MARSH, H. y RODRIGUEZ REINOSO, F.; *Carbon* 11, 633 (1973).
19. RODRIGUEZ REINOSO, F., LOPEZ GONZALEZ, J.D. y BERENQUER, C.; *Carbon* 20, 513 (1982).
20. RODRIGUEZ REINOSO, F., MARTIN MARTINEZ, J.M., MOLINA SABIO, M., PEREZ LLEDO, I. y PRADO BURGUETE, C.; *Carbon* 23, 19 (1985).
21. RODRIGUEZ REINOSO, F., LINARES SOLANO, A., MOLINA SABIO, M. y LOPEZ GONZALEZ, J.D.; *Ads. Sci. & Tech.* 1, 211 (1984).
22. TANG, M.M. y BACON, R.; *Carbon* 2, 211 (1964).
23. FITZER, E., MUELLER, K. y SCHAEFER, W. en "Chemistry and Physics of Carbon". Ed. P.L. Walker, jr. vol. 7. Marcel Dekker. Nueva York (1971).
24. BISCOE, J. y WARREN, B.E.; *J. Appl. Phys.* 13, 364 (1942).
25. McENANEY, B. y MASTERS, K.J.; *Thermochimica Acta* 82, 81 (1984).
26. MARSH, H., CROWFORD, D., O'GRADY, T.M. y WENNERBERG, A.; *Carbon* 20, 419 (1982).
27. LEWIS, I.C.; *Carbon* 20, 519 (1982).



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

28. MACKAY, D.M. y ROBERTS, P.V.; Proc. of the 15th Carbon Conference, p. 218. Philadelphia, USA (1981).
29. WIGMANS, T. en "Carbon and Coal Gasification". Ed. por J.L. Figueiredo y J.A. Moulijn. NATO Asi Series. Dordrecht. Holanda (1986).
30. MATTSON, J.B. y MARK, H.B.jr.; "Activated Carbon Surface Chemistry and Adsorption from Solution". Marcel Dekker. Nueva York (1971).
31. WALKER, P.L., RUSINKO, J.R. y AUSTIN, L.G.; Advances in Catalysis, vol. XI, 133 (1959).
32. YANG, R.T y WONG, C.; *J. Catal.* 82, 245 (1983).
33. HERMANN, G. y HUTTINGER, K.J.; *Carbon* 24, 705 (1986).
34. PEREZ LLEDO, I.; Tesis Doctoral. Universidad de Alicante (1988).
35. I.U.P.A.C.; "Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems". *Pure & Appl. Chem.* 57, 603 (1985).
36. EVERETT, D.H. y POWL, J.C.; *J. Chem. Soc., Faraday Transac. I* 72, 619 (1976).
37. DUBININ, M.M., en "Characterization of Porous Solids". Ed. S.J. Gregg, K.S.W. Sing y H.F. Stoeckli, p. 1. Soc. Chem. Ind. London (1979).
38. ATKINSON, D., McLEOD, A.I. y SING, K.S.W.; *Journal de Chimie Physique* 81, 791 (1984).
39. DUBININ, M.M. y STOECKLI, H.F.; *J. of Colloid and Int. Sci.*, 75, 34 (1980).
40. DUBININ, M.M., en "Progress in Surface & Membrane Science", vol. 9. Ed. Dacadenhead. Acad. Press. Londres (1975).
41. BRUNAUER, S., EMMETT, P.H. y TELLER, E.J.; *J. Amer. Chem. Soc.* 60, 309 (1938).



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

42. MARSH, H.; *Carbon* 25, 49 (1987).
43. HUBER, U., STOECKLI, F. y HOURIET, J.F.; *J. of Colloid and Int. Sci.* 67, 195 (1978).
44. DUBININ, M.M y STOECKLI, H.F.; *J. of Colloid and Int. Sci.* 75, 34 (1980).
45. DUBININ, M.M. y KADLEC, O.; *Carbon* 13, 263 (1975).
46. ROZWADOWSKI, M. y WOJSZ, R.; *Carbon* 19, 363 (1981).
47. FREEMAN, E.M, SIEMIENIEWSKA, T., MARSH, H. y RAND, B.; *Carbon* 8, 7 (1970).
48. JAYCOCK, M.J. y PARFITT, G.D., en "Chemistry of Interfaces". Ed. Ellis Horwood. (1981).
49. BARRER, R.M., en "Structure and Properties of Porous Materials". Eds. D.H. Everett y F.S. Stone. Butterworths. Londres (1958).
50. BRUNAUER, S. y MIKHAIL, R.S.; *J. of Colloid and Int. Sci.* 52, 626 (1975).
51. MIKHAIL, R.S., BRUNAUER, S. y BODOR, E.E.; *J. of Colloid and Int. Sci.* 26, 54 (1968).
52. LINARES SOLANO, A., LOPEZ GONZALEZ, J.D., MARTIN MARTINEZ, J.M. y RODRIGUEZ REINOSO, F.; *Ads. Sci. & Technol.* 1, 123 (1984).
53. GARRIDO SEGOVIA, J., LINARES SOLANO, A., MARTIN MARTINEZ, J.M., MOLINA SABIO, M., RODRIGUEZ REINOSO, F. Y TORREGROSA MACIA, R.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.* 83, 1081 (1987).
54. MUÑECAS VIDAL, M.A.; Tesina de Licenciatura. Alicante (1985).
55. RODRIGUEZ REINOSO, F., MARTIN MARTINEZ, J.M., MOLINA SABIO, M., TORREGROSA MACIA, R. y GARRIDO SEGOVIA, J.; *J. of Colloid and Int. Sci.* 106, 315 (1985).



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

56. GARRIDO SEGOVIA, J., MARTIN MARTINEZ, J.M., MOLINA SABIO, M., RODRIGUEZ REINOSO, F. y TORREGROSA MACIA, R.; *Carbon* 24, 469 (1986).
57. GARRIDO SEGOVIA, J., LINARES SOLANO, A., MARTIN MARTINEZ, J.M., MOLINA SABIO, M., RODRIGUEZ REINOSO, F. y TORREGROSA MACIA, R.; *Langmuir* 3, 76 (1987).
58. LOPEZ GONZALEZ, J.D., MARTINEZ VILCHEZ, F. y RODRIGUEZ REINOSO, F.; *Carbon* 18, 413 (1980).
59. VAN DRIEL, J., en "Active Carbon... a fascinating material". Ed. Norit. N.V. Amersfoort. Holanda (1983).
60. MATSUMURA, Y., YAMABE, K. y TAKAHASHI, H.; *Carbon* 23, 263 (1985).
61. CORAPCIOGLU, M.O y HUANG, C.P.; *Carbon* 25, 569 (1987).
62. BOEHM, H.P., DIEHL, E., HECK, W. y SAPPOK, R.; *Angew Chem. Internat. Edit.* 3, 664 (1964).
63. ASAKAWA, T., OGINO, K. y YAMABE, K.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 58, 2009 (1985).
64. DONNET, J.B.; *Tanso* 8, 12 (1977).
65. ISHIZAKI, C. y MARTI, J.; *Carbon* 19, 409 (1981).
66. ZAWADZKI, J.; *Carbon* 19, 19 (1981).
67. TREMBLAY, G., VASTOLA, F.J. y WALKER, P.L. jr.; *Carbon* 16, 35 (1978).
68. OTAKE, J.; Tesis Doctoral. Universidad de Pensilvania (1986)
69. BOEHM, H.P.; *Adv. in Catalysis* 16, 179 (1964).
70. RIVIN, D.; *Rubber Chem. Technol.* 44, 307 (1971).
71. MAHAJAN, O.P., YOUSEFF, A. y WALKER, P.L. jr.; *Sep. Sci. & Technol.* 13, 487 (1978).




Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

72. ODA, H. y YOKOKAWA, C.; *Carbon* 21, 303 (1983).
73. GARTEN, V.A. y WEISS, D.E.; *Austral J. Chem.* 10, 309 (1957).
74. BOEHM, H.P. y VOLL, M.; *Carbon* 8, 227 (1970).
75. BANSAL, R.C., DONNET, J.B. y STOEKLI, H.F.; "Active Carbon". Marcel Dekker. Nueva York (1988).
76. BILLINGE, B.H.M., DOCHERTY, J.B. y BEVAN, M.J.; *Carbon* 22, 83 (1984).
77. WALKER, P.L. jr., AUSTIN, L.G. y TIETJEN, J.J.; "Chemistry & Physics of Carbon". Ed. P.L. Walker, jr., vol. 1, p. 328. Marcel Dekker. Nueva York (1965).
78. MAGNE, P., DUPONT-PAVLOVSKY, N.; *Carbon* 26, 249 (1988).
79. SCARONI, A.W., ABOTSI, G.M.K., SOLAR, J.M. y DERBYSHIRE, F.J.; Proc. of the 17th Carbon Conference, p.120. Kentucky, USA (1985).
80. BATTISTONI, P., BOMPADRE, S. y FAVA, G.; *Materials Chem. & Physics* 11, 339 (1984).
81. ASAKAWA, T. y OGINO, K.; *J. of Colloid and Int. Sci.* 102, 348 (1984).
82. OGATA, Y., MATSUMURA, Y. y TAKAHASHI, H.; *Coll. & Polymer Science* 257, 1132 (1979).
83. DEITZ, V.R. y BITNER, J.L.; *Carbon* 10, 145 (1972).
84. SUTHERLAND, J.W. en "Porous Carbon Solids". Ed. R.L. Bond. Acad. Press. Londres (1967).
85. ADAMSON, A.W.; "Physical Chemistry of Surfaces". John Wiley & Sons. Canadá (1976).
86. HUHEEY, J.E.; "Química Inorgánica". Ed. Harla, S.A. México (1981).



87. GREGG, S.J.; "The Surface Chemistry of Solids". Ed. Chapman & Hall. Londres (1965).
88. KANEKO, K., NAKAHIGASHI, Y. y NAGATA, K.; *Carbon* 26, 327 (1988).
89. SELIM, M.M., EL-NABARAWY, T.H.A., GHAZY, T.M. y FARID, T.; *Carbon* 19, 161 (1981).
90. TOMKOV, K., SIEMIENIEWSKA, T., BALDYGA, A., GUERIN, H., GRILLET, Y. y FRANÇOIS, M.; *Jour. de Chimie Physique* 7, 1062 (1974).
91. ZAWADZKI, J.; *Carbon* 25, 431 (1987).
92. MAHAJAN, O.P., BHARDWAJ, B.C., KAISTHA, B.C., GARG, S.K. y PURI, B.R.; *Indian Jour. of Chemistry* 22, 1183 (1974).
93. ZUKAL, A.; *Chem. Zvesti* 29, 496 (1975).
94. BARTON, S.S. y KORESH, J.E.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans, 1*, 79, 1147 (1983).
95. PENDLETON, P. y ZETTLEMOYER, C.; *J. of Colloid and Int. Sci.* 98, 439 (1984).
96. MAHAJAN, O.P., YOUSSEF, A. y WALKER, P.L.jr.; *Sep. Sci. & Technol.* 13, 487 (1978).
97. ALLEN, T. y BUREVSKI, D.; *Powder Tech.* 18, 139 (1977).
98. BEEBE, R.A. y DELL, R.M.; *Jour. of Physical Chem.* 59, 746 (1955).
99. GRZYBEK, T., JAGIELLO, J., POLITO, E. y WISLA, E.; *Archiwum Gornictwa* 26, 43 (1981).
100. YOUSSEF, A.M., GHAZY, T.M. y EL-NABARAWY, T.; *Carbon* 20, 113 (1982).
101. STOECKLI, H.F., KRAEHEBUEHL, F. y MOREL, D.; *Carbon* 21, 589 (1983).

102. DUBININ, M.M.; *Carbon* 18, 355 (1980).
103. DUBININ, M.M. y SERPINSKI, V.V.; *Carbon* 19, 403 (1981).
104. RAO, M.B.; Tesis Doctoral. Universidad de Pensilvania, USA (1985).
105. EVANS, M.J.B.; *Carbon* 25, 81 (1987).
106. DUBININ, M.M., VARTAPETIAN, R.S. y VOLOSHCHUCK, A.M.; Proc. of the 16th Carbon Conference, p. 371. San Diego (1983).
107. LOPEZ GONZALEZ, J.D., VALENZUELA CALAHORRO, C., NAVARRETE GUIJOSA, A. y GOMEZ SERRANO, V.; *Anales de Química*, p. 47 enero-abril (1988).
108. GILES, CH., D'SILVA, A.P. y TRIVEDI, A.S.; *J. Appl. Chem.* 20, 37 (1970).
109. MATTSON, J.S., MARK, H.B.jr., MALBIN, M.D.jr., WEBER, W.J.jr. y CRITTENDEN, J.C.; *J. of Colloid and Int. Sci.* 31, 116 (1969).
110. CATURLA, F., MARTIN MARTINEZ, J.M., MOLINA SABIO, M., RODRIGUEZ REINOSO, F. y TORREGROSA MACIA, R.; *J. of Colloid and Int. Sci.* 124, 518 (1988).
111. MULLER, G., RADKE, C.J. y PRAUSNITZ, J.M.; *J. of Colloid and Int. Sci.* 103, 466 (1985).
112. ODA, H., KISHIDA, M. y YOKOKAWA, C.; *Carbon* 19, 243 (1981).
113. "Handbook of Chemistry and Physics". CRC Press Inc. Florida (1979).
114. ZLATKIS, A., BREITMAIER, E. y JUNG, C.; "Introducción a la Química Orgánica". McGraw-Hill. México (1978).
115. FRITZ, W. y SCHLUNDER, E.U.; *Chem. Ing. Sci.* 36, 721 (1980).
116. SEIDEL, A., RESCHKE, G., FRIEDRICH, S. y GELBIN, D.; *Ads. Sci. & Tech.* 3, 189 (1986).

- 
117. SEIDEL, A., TZSCHEUTSCHLER, E., RADEKE, K.H. y GELBIN, D.; *Chem. Eng. Sci.* 40, 215 (1985).
118. COUGHLIN, R.W. y EZRA, F.S.; *Environ. Sci. & Tech.* 2, 291 (1968).
119. GARRIDO SEGOVIA, J.; Tesis Doctoral. Universidad de Alicante (1984).
120. HAN, N.W.; *Korean J. of Chem. Eng.* 2, 63 (1985).
121. McCLELLAN, A.L. y HARNBERGER, H.F.; *J. of Colloid and Int. Sci.* 23, 577 (1967).
122. EMMETT, P.H. y BRUNAUER, S.; *Amer. Chem. Soc.* 59, 153 (1937).
123. BERMEJO, F.; "Tratado de Química Analítica", vol. 1. Ed. Dossat. Santiago de Compostela (1981).
124. CAUSTON, P. y McENANEY, B.; *Fuel* 64, 1447 (1985).
125. McENANEY, B. y WANG, J.; Proc. of the Internat. Carbon Conference. Newcastle upon Tyne. p. 564 (1988).
126. MACKENZIE, R.C.; "Differential Thermal Analysis" vol. 1. Acad. Press. Londres (1970).
127. MAGGS, F.A.P.; *Research London* 6, 513 (1953).
128. MARSH, H. y SIEMIENIEWSKA, T.; *Fuel* 44, 355 (1965).
129. MARSH, H. y WYNNE-JONES, W.F.H.; *Carbon* 1, 269 (1964).
130. RODRIGUEZ RAMOS, I. y RODRIGUEZ REINOSO, F.; *Carbon* 26, 905 (1988).
131. RAO, M.B., JENKINS, R.G. y STEELE, W.A.; Proc. of the 17th Internat. Conf. on Carbon, p. 114. Kentucky (1985).
132. KORESH, J.E., SOFFER, A. y TOBIAS, H.; *Carbon* 23, 571 (1985)



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

133. KELEMEN, S.R. y FREUND, H.; *Carbon* 23, 723 (1985).
134. PRADO BURGUETE, C., LINARES SOLANO, A., RODRIGUEZ REINOSO, F. y SALINAS MARTINEZ, C.; *J. Catal.* 115, 98 (1989).
135. SALINAS MARTINEZ, C., LINARES SOLANO, A., LOPEZ GONZALEZ, J.D. y RODRIGUEZ REINOSO, F.; *Carbon* 19, 65 (1981).
136. MARSH, H. y RAND, B.; "3rd Conference on Industrial Carbon and Graphite". Academic Press. Londres (1970).
137. EVANS, R., MARCONI, U. y TARAZONA, P.; *J. Chem. Phys.* 84, 2376 (1986).
138. MACHIN, W.D. y GOLDING, P.D.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I.* 83, 1203 (1987).
139. MACHIN, W.D. y GOLGING, P.D.; *Langmuir* 3, 346 (1987).
140. JANOV, J.; Tesis Doctoral. Universidad de Pensilvania, USA. (1967).
141. REID, R.C., PRAUSNITZ, J.M. y SHERWOOD, T.K.; "The properties of gases and Liquids". Mc Graw-Hill. USA (1977).



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

VI.

Apéndice



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

TARLA I

Algunas Propiedades físicas de los adsorbtivos empleados en fase gas [113]

Adsorbtivo	T (K)	M (g/mol)	P _s (torr)	d (g/cm ³)	A _m (nm ²) [121]	σ (dina/cm)	M _D (Debye)	E _L (kJ/mol)	φ (nm)
N ₂	77	28.01	760	0.808	0.162	8.3	0.0	5.6	0.38
CO ₂	273	44.01	26142	1.051	0.184	4.5	0.0	10.1	0.39
SO ₂	262		737	1.465	0.190				
	273	64.06	1175	1.442	0.192	26.7*	1.60	24.9	0.41
	299		3099	1.392	0.196				
H ₂ O	298	18.01	23.2	0.998	0.106	72.0	1.84	44.1	0.26
CH ₃ OH	298	32.04	122.9	0.790	0.181	22.6	1.69	35.3	0.36

T=Temperatura Adsorción d=densidad a T.

M=Masa Molecular A =Area molecular

P_s=Presión Saturación a T. σ =Tensión superficial

*=Calculada Método Brock y Bird [141]

M_D=Momento Dipolar

E_L=Calor de Condensación

φ=Diámetro esfera rígida [141]



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

TABLA II

Algunas propiedades físicas de los adsorbtivos empleados en disolución acuosa [113]

ADSORBITIVO	T (K)	M (g/mol)	c _s (mol/l)	A _m (nm ²) [12]		pK _a
				paralela	perpendic.	
FENOL	298	94.11	0.90	0.52	0.25	9.9
PNF	298	139.11	0.10	0.55	0.27	7.2

T=Temperatura de Adsorción M=Masa Molecular c_g=Solubilidad a T.
 A_m=Area molecular pK_a=Constante de Acidez



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

TABLA III. Datos de Adsorción de N₂ a 77K

Carbón: B0	
P/Po	n(mmol/g)
0,0065	5,444
0,0118	5,703
0,0266	6,011
0,0630	6,209
0,1445	6,507
0,2483	6,617
0,3841	6,646
0,5537	6,696
0,7893	6,736
0,9609	6,795

Carbón: B4N	
P/Po	n(mmol/g)
0,0079	0,184
0,0157	0,245
0,0318	0,286
0,1054	0,387
0,2083	0,447
0,3986	0,713
0,5734	0,846

Carbón: B15N	
P/Po	n(mmol/g)
0,0079	0,560
0,0157	0,903
0,0318	1,152
0,1054	1,360
0,2083	1,671
0,3986	2,242
0,5734	2,398

Carbón: A0	
P/Po	n(mmol/g)
0,0034	11,001
0,0089	11,880
0,0145	12,371
0,0201	12,747
0,0344	13,398
0,0639	14,208
0,1179	14,847
0,2071	15,349
0,3139	15,623
0,4873	15,931
0,6840	16,296
0,8164	16,513
0,9750	16,764

Carbón: A4N	
P/Po	n(mmol/g)
0,0057	11,284
0,0130	12,073
0,0236	12,656
0,0337	13,136
0,0666	14,001
0,1210	14,706
0,1876	15,045
0,2623	15,317
0,4053	15,609
0,5807	15,995
0,7922	16,418
0,9780	16,709

Carbón: A15N	
P/Po	n(mmol/g)
0,0057	10,023
0,0130	10,754
0,0236	11,352
0,0337	11,803
0,0666	12,632
0,1210	13,351
0,1876	13,778
0,2623	14,071
0,4053	14,339
0,5807	14,705
0,7922	15,119
0,9780	15,388



Universitat d'Alacant
 Universitat de Alicante

TABLA IV. Datos de Adsorción de N₂ a 77K

Carbón: M0	
P/P ₀	n(mmol/g)
0,0042	8,128
0,0078	8,407
0,0130	8,678
0,0180	8,851
0,0324	9,171
0,0670	9,508
0,1134	9,796
0,1674	9,977
0,2580	10,091
0,3650	10,231
0,4962	10,379
0,6587	10,568
0,8104	10,667
0,9753	10,757

Carbón: M8A	
P/P ₀	n(mmol/g)
0,0034	8,036
0,0096	8,491
0,0147	8,751
0,0272	9,065
0,0660	9,552
0,1301	9,823
0,2136	10,029
0,3276	10,180
0,4803	10,321
0,6496	10,494
0,7933	10,570
0,9776	10,668

Carbón: M24A	
P/P ₀	n(mmol/g)
0,0034	8,254
0,0096	8,659
0,0147	8,985
0,0272	9,334
0,0660	9,834
0,1301	10,200
0,2136	10,422
0,3276	10,579
0,4803	10,761
0,6496	10,905
0,7933	11,049
0,9776	11,127

Carbón: M4N	
P/P ₀	n(mmol/g)
0,0038	8,199
0,0099	8,738
0,0156	8,983
0,0242	9,208
0,0487	9,630
0,0921	9,943
0,1514	10,119
0,2522	10,296
0,3136	10,404
0,4992	10,619
0,6467	10,746
0,8088	10,784
0,9791	10,932

Carbón: M7N	
P/P ₀	n(mmol/g)
0,0030	7,824
0,0082	8,282
0,0126	8,516
0,0207	8,740
0,0282	8,937
0,0657	9,329
0,1190	9,582
0,1967	9,769
0,2724	9,909
0,3880	10,040
0,5009	10,161
0,6367	10,273
0,7697	10,358
0,8829	10,414
0,9895	10,451

Carbón: M15N	
P/P ₀	n(mmol/g)
0,0030	7,610
0,0082	8,133
0,0126	8,367
0,0207	8,623
0,0282	8,834
0,0657	9,312
0,1190	9,591
0,1967	9,869
0,2724	10,013
0,3880	10,158
0,5009	10,303
0,6367	10,470
0,7697	10,581
0,8829	10,648
0,9895	10,703

TABLA V. Datos de Adsorción de N₂ a 77K

Carbón: MP1	
P/Po	n(mmol/g)
0,0063	8,430
0,0109	8,711
0,0179	8,948
0,0268	9,142
0,0595	9,633
0,1054	9,800
0,1656	10,002
0,2375	10,160
0,3449	10,345
0,4483	10,450
0,5675	10,573
0,7093	10,713
0,8446	10,749
0,9753	10,801

Carbón: MP2	
P/Po	n(mmol/g)
0,0038	8,405
0,0099	8,852
0,0156	9,140
0,0242	9,400
0,0487	9,875
0,0921	10,312
0,1514	10,590
0,2522	10,907
0,3136	10,972
0,4992	11,251
0,6467	11,464
0,8088	11,660
0,9791	11,753

Carbón: MP3	
P/Po	n(mmol/g)
0,0038	7,788
0,0099	8,399
0,0156	8,592
0,0242	8,948
0,0487	9,396
0,0921	9,824
0,1514	10,190
0,2522	10,587
0,3136	10,740
0,4992	11,239
0,6467	11,473
0,8088	11,768
0,9791	11,962

TABLA VI. Datos de Adsorción de N₂ a 77K

Carbón: MP1T	
P/P ₀	n(mmol/g)
0,0016	8,061
0,0056	8,737
0,0122	9,194
0,0212	9,499
0,0331	9,794
0,0725	10,212
0,1175	10,479
0,1955	10,641
0,3127	10,907
0,4851	11,088
0,6300	11,202
0,7922	11,363
0,9775	11,431

Carbón: M4NT	
P/P ₀	n(mmol/g)
0,0034	8,887
0,0089	9,521
0,0145	9,813
0,0201	10,045
0,0344	10,437
0,0639	10,860
0,1179	11,253
0,2071	11,484
0,3139	11,716
0,4873	11,997
0,6840	12,179
0,8164	12,269
0,9750	12,350

Carbón: M7NT	
P/P ₀	n(mmol/g)
0,0016	8,752
0,0056	9,577
0,0122	10,063
0,0212	10,482
0,0331	10,866
0,0725	11,443
0,1175	11,771
0,1955	12,031
0,3127	12,336
0,4851	12,607
0,6300	12,766
0,7922	12,901
0,9775	13,048

Carbón: M15NT	
P/P ₀	n(mmol/g)
0,0034	8,863
0,0089	9,655
0,0145	10,038
0,0201	10,366
0,0344	10,994
0,0639	11,663
0,1179	12,264
0,2071	12,837
0,3139	13,111
0,4873	13,425
0,6840	13,725
0,8164	13,848
0,9750	13,985

TABLA VII. Datos de Adsorción de N₂ a 77K

Carbón: R0	
P/P ₀	n(mmol/g)
0,0063	10,176
0,0109	10,647
0,0179	11,127
0,0268	11,572
0,0595	12,497
0,1054	13,253
0,1656	13,858
0,2375	14,463
0,3449	15,255
0,4483	16,002
0,5675	16,731
0,7093	17,487
0,8446	18,074
0,9753	18,732

Carbón: R8A	
P/P ₀	n(mmol/g)
0,0040	9,694
0,0094	10,425
0,0156	10,927
0,0251	11,402
0,0512	12,217
0,0961	12,929
0,1599	13,612
0,2304	14,153
0,3166	14,722
0,4600	15,708
0,6193	16,609
0,7914	17,463
0,9780	18,269

Carbón: R24A	
P/P ₀	n(mmol/g)
0,0040	9,908
0,0094	10,719
0,0156	11,211
0,0251	11,662
0,0512	12,565
0,0961	13,375
0,1599	14,063
0,2304	14,688
0,3166	15,365
0,4600	16,463
0,6193	17,550
0,7914	18,463
0,9780	19,427

Carbón: R4N	
P/P ₀	n(mmol/g)
0,0040	8,959
0,0098	9,596
0,0159	9,964
0,0262	10,367
0,0405	10,780
0,1173	11,975
0,1712	12,400
0,2400	12,903
0,3440	13,539
0,4638	14,142
0,5834	14,735
0,7862	15,561
0,9666	16,298

Carbón: R7N	
P/P ₀	n(mmol/g)
0,0040	8,961
0,0098	9,622
0,0159	9,922
0,0262	10,368
0,0405	10,728
0,1173	11,759
0,1712	12,145
0,2400	12,574
0,3440	13,201
0,4638	13,767
0,5834	14,411
0,7862	15,140
0,9666	15,827

Carbón: R15N	
P/P ₀	n(mmol/g)
0,0040	9,111
0,0098	9,806
0,0159	10,236
0,0262	10,633
0,0405	11,063
0,1173	12,254
0,1712	12,718
0,2400	13,258
0,3440	13,919
0,4638	14,648
0,5834	15,232
0,7862	16,093
0,9666	16,887



TABLA VIII. Datos de Adsorción de CO₂ a 273K

Carbón: B0	
P/Po	n(mmol/g)
0,00019	0,145
0,00049	0,328
0,00085	0,498
0,00196	0,832
0,00386	1,279
0,00728	1,702
0,01169	2,149
0,01629	2,540
0,02087	2,741
0,02617	2,930
0,03037	3,113

Carbón: B4N	
P/Po	n(mmol/g)
0,00019	0,143
0,00049	0,264
0,00085	0,421
0,00196	0,715
0,00386	1,355
0,00728	1,717
0,01169	2,168
0,01629	2,568
0,02087	2,771
0,02617	2,937
0,03037	3,072

Carbón: B15N	
P/Po	n(mmol/g)
0,00019	0,246
0,00049	0,412
0,00085	0,602
0,00196	1,022
0,00386	1,569
0,00728	1,966
0,01169	2,394
0,01629	2,734
0,02087	2,917
0,02617	3,130
0,03037	3,217

Carbón: A0	
P/Po	n(mmol/g)
0,00027	0,447
0,00079	0,624
0,00156	0,875
0,00272	1,156
0,00413	1,425
0,00652	1,921
0,00874	2,306
0,01251	2,839
0,01613	3,298
0,02134	3,854
0,02553	4,283
0,02918	4,564

Carbón: A4N	
P/Po	n(mmol/g)
0,00027	0,404
0,00079	0,646
0,00156	0,955
0,00272	1,317
0,00413	1,644
0,00652	2,175
0,00874	2,580
0,01251	3,088
0,01613	3,547
0,02134	4,061
0,02553	4,430
0,02918	4,707

Carbón: A15N	
P/Po	n(mmol/g)
0,00027	0,433
0,00079	0,640
0,00156	1,015
0,00272	1,318
0,00413	1,713
0,00652	2,204
0,00874	2,573
0,01251	3,122
0,01613	3,510
0,02134	4,092
0,02553	4,421
0,02918	4,706



Universitat d'Alacant
 Universitat de Alicante

TABLA IX. Datos de Adsorción de CO₂ a 273K

Carbón: M0	
P/P ₀	n(mmol/g)
0,00039	0,349
0,00092	0,645
0,00183	0,989
0,00354	1,460
0,00617	1,995
0,00990	2,583
0,01390	3,060
0,01787	3,462
0,02143	3,730
0,02937	4,230

Carbón: M8A	
P/P ₀	n(mmol/g)
0,00039	0,380
0,00092	0,674
0,00183	1,001
0,00354	1,504
0,00617	2,045
0,00990	2,623
0,01390	3,094
0,01787	3,474
0,02143	3,785
0,02937	4,261

Carbón: M24A	
P/P ₀	n(mmol/g)
0,00039	0,368
0,00092	0,641
0,00183	1,039
0,00354	1,478
0,00617	2,042
0,00990	2,654
0,01390	3,123
0,01787	3,485
0,02143	3,788
0,02937	4,287

Carbón: M4N	
P/P ₀	n(mmol/g)
0,00040	0,438
0,00079	0,649
0,00147	0,985
0,00241	1,321
0,00368	1,629
0,00559	2,056
0,00838	2,495
0,01200	3,013
0,01578	3,378
0,01977	3,754
0,02411	4,033
0,02880	4,300

Carbón: M7N	
P/P ₀	n(mmol/g)
0,00036	0,424
0,00077	0,721
0,00133	0,987
0,00229	1,336
0,00360	1,722
0,00615	2,260
0,00944	2,754
0,01534	3,387
0,01913	3,710
0,02359	3,976
0,02914	4,331

Carbón: M15N	
P/P ₀	n(mmol/g)
0,00036	0,389
0,00077	0,668
0,00133	0,936
0,00229	1,306
0,00360	1,640
0,00615	2,142
0,00944	2,643
0,01534	3,261
0,01913	3,570
0,02359	3,848
0,02914	4,172



UNIVERSITAT D'ALACANT
 UNIVERSIDAD DE ALICANTE

Tabla X. Datos de Adsorción de CO₂ a 273K

Carbón: MP1	
P/Po	n(mmol/g)
0,00036	0,381
0,00077	0,635
0,00133	0,869
0,00229	1,236
0,00360	1,592
0,00615	2,121
0,00944	2,645
0,01534	3,291
0,01913	3,627
0,02359	3,962
0,02914	4,288

Carbón: MP2	
P/Po	n(mmol/g)
0,00036	0,425
0,00078	0,635
0,00177	1,067
0,00290	1,381
0,00520	1,912
0,00785	2,373
0,01124	2,763
0,01488	3,160
0,01820	3,445
0,02165	3,720
0,02905	4,145

Carbón: MP3	
P/Po	n(mmol/g)
0,00036	0,332
0,00078	0,561
0,00177	0,929
0,00290	1,255
0,00520	1,775
0,00785	2,170
0,01124	2,545
0,01488	2,940
0,01820	3,225
0,02165	3,509
0,02905	3,904



TABLA XI. Datos de Adsorción de CO₂ a 273K

Carbón: R0	
P/Po	n(mmol/g)
0,00035	0,190
0,00088	0,410
0,00184	0,684
0,00354	1,065
0,00628	1,558
0,00930	1,963
0,01319	2,403
0,01704	2,784
0,02121	3,176
0,02532	3,509
0,02941	3,771

Carbón: R8A	
P/Po	n(mmol/g)
0,00035	0,257
0,00088	0,474
0,00184	0,800
0,00354	1,194
0,00628	1,713
0,00930	2,170
0,01319	2,650
0,01704	3,021
0,02121	3,398
0,02532	3,746
0,02941	4,049

Carbón: R24A	
P/Po	n(mmol/g)
0,00035	0,280
0,00088	0,519
0,00184	0,833
0,00354	1,236
0,00628	1,755
0,00930	2,171
0,01319	2,683
0,01704	3,093
0,02121	3,427
0,02532	3,803
0,02941	4,069

Carbón: R4N	
P/Po	n(mmol/g)
0,00037	0,268
0,00081	0,481
0,00178	0,834
0,00357	1,266
0,00616	1,728
0,00957	2,209
0,01269	2,525
0,01683	2,927
0,02127	3,249
0,02508	3,511
0,02966	3,791

Carbón: R7N	
P/Po	n(mmol/g)
0,00037	0,296
0,00081	0,524
0,00178	0,866
0,00357	1,316
0,00616	1,818
0,00957	2,268
0,01269	2,627
0,01683	3,043
0,02127	3,391
0,02508	3,670
0,02966	3,915

Carbón: R15N	
P/Po	n(mmol/g)
0,00037	0,371
0,00081	0,621
0,00178	0,968
0,00357	1,468
0,00616	1,895
0,00957	2,395
0,01269	2,750
0,01683	3,136
0,02127	3,548
0,02508	3,782
0,02966	4,032



TABLA XII. Datos de Adsorción de SO₂ a 262K

Carbón: M0	
P/Po	n(mmol/g)
0,0044	3,106
0,0118	4,591
0,0239	5,651
0,0850	7,000
0,1801	7,463
0,3396	7,838
0,5166	8,139
0,7090	8,361
0,8890	8,489
0,9996	8,710

Carbón: M8A	
P/Po	n(mmol/g)
0,0044	3,114
0,0118	4,572
0,0239	5,598
0,0850	6,899
0,1801	7,338
0,3396	7,725
0,5166	8,018
0,7090	8,256
0,8890	8,401
0,9996	8,601

Carbón: M24A	
P/Po	n(mmol/g)
0,0047	3,198
0,0141	4,783
0,0437	6,261
0,1232	7,065
0,2402	7,425
0,3613	7,677
0,5381	7,931
0,6719	8,087
0,8859	8,245
0,9995	8,354

Carbón: M4N	
P/Po	n(mmol/g)
0,0047	3,354
0,0141	4,785
0,0437	6,125
0,1232	6,910
0,2402	7,275
0,3613	7,530
0,5381	7,819
0,6719	8,006
0,8859	8,141
0,9995	8,281

Carbón: M7N	
P/Po	n(mmol/g)
0,0044	3,479
0,0118	4,723
0,0239	5,534
0,0850	6,610
0,1801	7,026
0,3396	7,395
0,5166	7,690
0,7090	7,887
0,8890	8,026
0,9996	8,240

Carbón: M15N	
P/Po	n(mmol/g)
0,0047	3,433
0,0141	4,688
0,0437	5,920
0,1232	6,758
0,2402	7,139
0,3613	7,436
0,5381	7,709
0,6719	7,937
0,8859	8,093
0,9995	8,244



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

TABLA XIII. Datos de Adsorción de SO₂ a 262K

Carbón: R0	
P/Po	n(mmol/g)
0,0040	2,125
0,0084	3,114
0,0252	5,138
0,0843	7,588
0,1799	8,924
0,3471	10,351
0,4995	11,633
0,7007	12,806
0,8699	13,774
1,0000	14,817

Carbón: R24A	
P/Po	n(mmol/g)
0,0040	2,454
0,0084	3,395
0,0252	5,462
0,0843	7,843
0,1799	9,088
0,3471	10,474
0,4995	11,688
0,7007	12,825
0,8699	13,720
1,0000	14,753

Carbón: R7N	
P/Po	n(mmol/g)
0,0040	2,855
0,0084	3,800
0,0252	5,410
0,0843	7,187
0,1799	8,136
0,3471	9,238
0,4995	10,126
0,7007	10,996
0,8699	11,676
1,0000	12,352



Universitat d'Alacant
 Universitat de Alicante

TABLA XIV. Datos de Adsorción de SO₂ a 273K

Carbón: B0	
P/Po	n(mmol/g)
0,0015	1,575
0,0061	2,734
0,0121	3,357
0,0255	3,877
0,0525	4,304
0,0889	4,531
0,1213	4,635
0,1825	4,759
0,2678	4,859
0,3538	4,916
0,4331	4,993
0,5562	5,074
0,6173	5,116

Carbón: B4N	
P/Po	n(mmol/g)
0,0015	0,888
0,0061	1,962
0,0121	2,724
0,0255	3,644
0,0525	3,933
0,0889	4,100
0,1213	4,219
0,1825	4,314
0,2678	4,397
0,3538	4,449
0,4331	4,528
0,5562	4,579
0,6173	4,607

Carbón: B15N	
P/Po	n(mmol/g)
0,0015	1,612
0,0061	2,770
0,0121	3,305
0,0255	3,688
0,0525	4,035
0,0889	4,178
0,1213	4,326
0,1825	4,381
0,2678	4,504
0,3538	4,576
0,4331	4,636
0,5562	4,688
0,6173	4,708

Carbón: A0	
P/Po	n(mmol/g)
0,0023	1,635
0,0059	2,904
0,0115	4,232
0,0258	6,384
0,0611	8,797
0,0973	9,822
0,1622	10,613
0,2160	10,915
0,2706	11,159
0,3747	11,462
0,4870	11,747
0,6091	12,071

Carbón: A4N	
P/Po	n(mmol/g)
0,0023	2,256
0,0059	3,498
0,0115	4,662
0,0258	6,384
0,0611	8,133
0,0973	8,872
0,1622	9,482
0,2160	9,735
0,2706	9,937
0,3747	10,231
0,4870	10,464
0,6091	10,741

Carbón: A15N	
P/Po	n(mmol/g)
0,0023	2,292
0,0059	3,498
0,0115	4,628
0,0258	6,245
0,0611	8,049
0,0973	8,856
0,1622	9,622
0,2160	9,957
0,2706	10,207
0,3747	10,502
0,4870	10,787
0,6091	11,122



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

TABLA XV. Datos de Adsorción de SO₂ a 273K

Carbón: M0	
P/Po	n(mmol/g)
0,0018	1,886
0,0052	3,074
0,0077	3,635
0,0112	4,195
0,0163	4,747
0,0255	5,370
0,0555	6,309
0,1039	6,776
0,1558	7,190
0,2239	7,336
0,2994	7,501
0,3810	7,608
0,4674	7,728
0,5483	7,844
0,6254	7,933

Carbón: M8A	
P/Po	n(mmol/g)
0,0018	1,945
0,0052	3,098
0,0077	3,666
0,0112	4,248
0,0163	4,796
0,0255	5,427
0,0555	6,384
0,1039	6,858
0,1558	7,248
0,2239	7,406
0,2994	7,559
0,3810	7,697
0,4674	7,850
0,5483	7,983
0,6254	8,087

Carbón: M24A	
P/Po	n(mmol/g)
0,0021	2,133
0,0049	3,079
0,0079	3,737
0,0119	4,358
0,0180	5,007
0,0271	5,591
0,0570	6,432
0,0974	6,983
0,1506	7,172
0,2218	7,482
0,2964	7,651
0,3832	7,807
0,4651	7,935
0,5490	8,053
0,6255	8,145

Carbón: M4N	
P/Po	n(mmol/g)
0,0027	2,539
0,0066	3,580
0,0127	4,393
0,0201	5,065
0,0389	5,853
0,0620	6,281
0,0994	6,684
0,1464	6,958
0,1924	7,116
0,2577	7,253
0,3462	7,442
0,4740	7,656
0,6047	7,836

Carbón: M7N	
P/Po	n(mmol/g)
0,0015	2,158
0,0044	3,238
0,0085	4,014
0,0135	4,587
0,0187	4,979
0,0259	5,335
0,0447	5,874
0,0707	6,255
0,1084	6,557
0,1701	6,790
0,2412	6,982
0,3451	7,174
0,4455	7,379
0,5397	7,514
0,6359	7,653

Carbón: M15N	
P/Po	n(mmol/g)
0,0015	2,141
0,0044	3,182
0,0085	3,940
0,0135	4,495
0,0187	4,894
0,0259	5,283
0,0447	5,887
0,0707	6,305
0,1084	6,675
0,1701	6,972
0,2412	7,171
0,3451	7,419
0,4455	7,619
0,5397	7,808
0,6359	7,969



TABLA XVI. Datos de Adsorción de SO₂ a 273K

Carbón: MP1	
P/Po	n(mmol/g)
0,0056	3,297
0,0091	3,963
0,0149	4,662
0,0276	5,550
0,0491	6,215
0,0875	6,717
0,1637	7,125
0,2530	7,373
0,3872	7,605
0,5151	7,828
0,6433	8,009

Carbón: MP2	
P/Po	n(mmol/g)
0,0027	2,373
0,0066	3,414
0,0127	4,279
0,0201	4,962
0,0389	5,856
0,0620	6,409
0,0994	6,829
0,1464	7,214
0,1924	7,409
0,2577	7,641
0,3462	7,880
0,4740	8,140
0,6047	8,368

Carbón: MP3	
P/Po	n(mmol/g)
0,0027	2,234
0,0066	3,199
0,0127	3,987
0,0201	4,583
0,0389	5,433
0,0620	5,927
0,0994	6,452
0,1464	6,830
0,1924	7,115
0,2577	7,400
0,3462	7,716
0,4740	8,085
0,6047	8,370



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

TABLA XVII. Datos de Adsorción de SO₂ a 273K

Carbón: M41T	
P/Po	n(mmol/g)
0,0033	2,362
0,0077	3,471
0,0236	5,284
0,0544	6,498
0,1084	7,228
0,1844	7,580
0,3075	7,878
0,4280	8,141
0,5265	8,290
0,6310	8,457

Carbón: M4NT	
P/Po	n(mmol/g)
0,0016	1,693
0,0059	3,072
0,0106	3,980
0,0178	4,879
0,0277	5,670
0,0516	6,729
0,0888	7,414
0,1431	7,848
0,2175	8,193
0,2940	8,369
0,4103	8,628
0,5094	8,795
0,6322	8,969

Carbón: M7NT	
P/Po	n(mmol/g)
0,0033	2,160
0,0077	3,287
0,0236	5,258
0,0544	6,731
0,1084	7,643
0,1844	8,120
0,3075	8,466
0,4280	8,738
0,5265	8,927
0,6310	9,121

Carbón: M15NT	
P/Po	n(mmol/g)
0,0033	1,865
0,0077	2,870
0,0236	4,704
0,0544	6,449
0,1084	7,849
0,1844	8,694
0,3075	9,179
0,4280	9,501
0,5265	9,722
0,6310	9,951



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

TABLA XVIII. Datos de Adsorción de SO₂ a 273K

Carbón: R0	
P/Po	n(mmol/g)
0,0025	1,505
0,0070	2,566
0,0107	3,215
0,0195	4,230
0,0392	5,746
0,0683	6,935
0,1146	7,966
0,1592	8,603
0,2219	9,214
0,3410	10,205
0,4797	11,418
0,6362	12,429

Carbón: R8A	
P/Po	n(mmol/g)
0,0025	1,733
0,0070	2,836
0,0107	3,512
0,0195	4,532
0,0392	5,974
0,0683	7,065
0,1146	8,027
0,1592	8,607
0,2219	9,159
0,3410	10,096
0,4797	11,261
0,6362	12,260

Carbón: R24A	
P/Po	n(mmol/g)
0,0025	1,717
0,0070	2,833
0,0107	3,497
0,0195	4,519
0,0392	5,994
0,0683	7,119
0,1146	8,150
0,1592	8,782
0,2219	9,410
0,3410	10,459
0,4797	11,782
0,6362	12,867

Carbón: R4N	
P/Po	n(mmol/g)
0,0036	2,426
0,0063	3,045
0,0227	4,984
0,0501	6,287
0,0823	7,141
0,1233	7,722
0,1708	8,225
0,2544	8,835
0,3524	9,514
0,4833	10,339
0,6298	11,051

Carbón: R7N	
P/Po	n(mmol/g)
0,0036	2,520
0,0063	3,161
0,0227	5,014
0,0501	6,282
0,0823	7,036
0,1233	7,587
0,1708	8,030
0,2544	8,600
0,3524	9,207
0,4833	10,006
0,6298	10,670

Carbón: R15N	
P/Po	n(mmol/g)
0,0036	2,598
0,0063	3,258
0,0227	5,191
0,0501	6,517
0,0823	7,336
0,1233	7,992
0,1708	8,488
0,2544	9,120
0,3524	9,838
0,4833	10,705
0,6298	11,496



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

TABLA XIX. Datos de Adsorción de SO₂ a 299K

Carbón: M0	
P/Po	n(mmol/g)
0,0030	1,961
0,0070	2,880
0,0170	4,160
0,0358	5,268
0,0630	5,943
0,1104	6,472
0,1636	6,741
0,2382	6,964

Carbón: M8A	
P/Po	n(mmol/g)
0,0030	1,998
0,0070	2,902
0,0170	4,145
0,0358	5,250
0,0630	5,888
0,1104	6,408
0,1636	6,660
0,2382	6,902

Carbón: M24A	
P/Po	n(mmol/g)
0,0030	2,037
0,0070	2,947
0,0170	4,218
0,0358	5,306
0,0630	5,974
0,1104	6,498
0,1636	6,773
0,2382	7,022

Carbón: M4N	
P/Po	n(mmol/g)
0,0019	1,818
0,0059	2,903
0,0168	4,252
0,0426	5,473
0,0834	6,169
0,1329	6,532
0,1805	6,760
0,2372	6,924

Carbón: M7N	
P/Po	n(mmol/g)
0,0019	1,933
0,0059	2,992
0,0168	4,230
0,0426	5,335
0,0834	5,956
0,1329	6,295
0,1805	6,502
0,2372	6,651

Carbón: M15N	
P/Po	n(mmol/g)
0,0019	1,939
0,0059	2,947
0,0168	4,174
0,0426	5,266
0,0834	5,943
0,1329	6,332
0,1805	6,595
0,2372	6,771



TABLA XX. Datos de Adsorción de SO_2 a 299K

Carbón: R0	
P/Po	n(mmol/g)
0,0013	0,858
0,0041	1,659
0,0126	2,990
0,0267	4,371
0,0503	5,632
0,0793	6,509
0,1270	7,456
0,1784	8,076
0,2321	8,556

Carbón: R24A	
P/Po	n(mmol/g)
0,0013	1,024
0,0041	1,882
0,0126	3,232
0,0267	4,612
0,0503	5,813
0,0793	6,656
0,1270	7,508
0,1784	8,092
0,2321	8,532

Carbón: R7N	
P/Po	n(mmol/g)
0,0037	2,061
0,0110	3,285
0,0319	4,916
0,0637	6,073
0,0995	6,828
0,1484	7,430
0,1967	7,852
0,2396	8,145



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

TABLA XXI. Datos de Adsorción de H₂O a 298K

Carbón: M0	
P/Po	n(mmol/g)
0,0746	0,168
0,1324	0,210
0,2083	0,252
0,2730	0,306
0,3372	0,474
0,4157	0,828
0,4420	1,164
0,4687	1,825
0,4950	3,073
0,5209	4,622
0,5472	7,239
0,5778	9,988
0,6128	12,653
0,6779	14,286
0,7434	14,778
0,8254	15,318
0,9340	16,783

Carbón: M8A	
P/Po	n(mmol/g)
0,0561	0,088
0,1548	0,263
0,2208	0,460
0,2462	0,493
0,3083	0,920
0,3829	1,917
0,4334	3,593
0,4640	5,652
0,5032	8,687
0,5511	11,710
0,6123	13,375
0,6999	14,153
0,7991	14,722
0,9340	15,971

Carbón: M24A	
P/Po	n(mmol/g)
0,0746	0,285
0,1324	0,487
0,2083	0,796
0,2730	1,165
0,3372	1,979
0,4157	4,399
0,4420	5,968
0,4687	7,775
0,4950	10,069
0,5209	11,567
0,5472	12,768
0,5778	13,719
0,6128	14,396
0,6779	14,919
0,7434	15,324
0,8254	16,001
0,9340	17,178

Carbón: M4N	
P/Po	n(mmol/g)
0,0418	0,470
0,0785	0,661
0,1242	1,195
0,1643	1,878
0,2122	2,987
0,2721	5,100
0,3372	8,429
0,3765	10,562
0,4291	12,675
0,5101	13,849
0,5951	14,339
0,6951	15,001
0,7602	15,634
0,8603	16,274

Carbón: M7N	
P/Po	n(mmol/g)
0,0918	1,584
0,1867	3,835
0,2622	7,004
0,3135	9,687
0,3730	12,225
0,4222	13,252
0,4713	13,522
0,5334	13,972
0,6369	14,656
0,7193	15,376
0,8167	15,934
0,9690	16,601

Carbón: M15N	
P/Po	n(mmol/g)
0,0561	2,373
0,1548	5,348
0,2208	8,228
0,2462	9,597
0,3083	12,466
0,3829	13,906
0,4334	14,426
0,4640	14,697
0,5032	14,933
0,5511	15,347
0,6123	15,736
0,6999	16,480
0,7991	16,987
0,9340	17,554



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

TABLA XXII. Datos de Adsorción de H₂O a 293K

Carbón: MP1	
P/Po	n(mmol/g)
0,0918	0,679
0,1867	1,283
0,2622	2,175
0,3135	3,521
0,3730	6,262
0,4222	9,180
0,4713	11,028
0,5334	13,392
0,6369	14,323
0,7193	15,015
0,8167	15,882
0,9690	16,700

Carbón: MP2	
P/Po	n(mmol/g)
0,0418	0,587
0,0785	0,788
0,1342	1,176
0,1643	1,691
0,2122	2,365
0,2721	3,771
0,3372	6,078
0,3765	7,928
0,4291	10,566
0,5101	12,975
0,5951	13,853
0,6951	14,667
0,7602	15,283
0,8603	15,986

Carbón: MP3	
P/Po	n(mmol/g)
0,0918	1,190
0,1867	2,406
0,2622	4,477
0,3135	6,721
0,3730	10,107
0,4222	12,736
0,4713	13,951
0,5334	15,774
0,6369	17,064
0,7193	18,267
0,8167	19,259
0,9690	20,263

Carbón: MP1T	
P/Po	n(mmol/g)
0,0746	0,316
0,2083	0,553
0,2730	0,797
0,3372	1,264
0,4157	2,752
0,4420	4,134
0,4687	5,912
0,4817	7,545
0,5209	10,534
0,5472	12,390
0,5778	13,496
0,6128	14,418
0,7434	15,419
0,8254	16,182

Carbón: M15NT	
P/Po	n(mmol/g)
0,0560	0,227
0,1548	0,503
0,2208	0,780
0,2462	0,931
0,3083	1,661
0,3829	3,550
0,4334	6,671
0,4640	9,025
0,5032	12,209
0,5511	15,029
0,6123	17,156
0,6999	18,390
0,7991	19,422
0,9340	20,844



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

TABLA XXIII. Datos de Adsorción de H₂O a 298K

Carbón: R0	
P/Po	n(mmol/g)
0,1807	0,065
0,3364	0,113
0,4187	0,145
0,4799	0,258
0,5114	0,822
0,5511	2,886
0,5856	5,079
0,6197	7,917
0,6882	12,432
0,7611	15,545
0,8163	17,205
0,9379	20,737

Carbón: R8A	
P/Po	n(mmol/g)
0,1807	0,240
0,3364	0,594
0,4187	1,047
0,4799	2,009
0,5114	4,697
0,5511	8,192
0,5856	10,441
0,6197	12,578
0,6882	15,096
0,7611	16,794
0,8163	18,548
0,9379	22,368

Carbón: R24A	
P/Po	n(mmol/g)
0,1807	0,315
0,3364	0,912
0,4187	1,745
0,4799	3,244
0,5114	6,409
0,5511	9,833
0,5856	11,670
0,6197	13,404
0,6882	15,511
0,7611	17,200
0,8163	19,047
0,9379	22,607

Carbón: R4N	
P/Po	n(mmol/g)
0,0505	0,410
0,1225	0,923
0,1798	1,525
0,2393	2,396
0,2691	3,255
0,3182	4,907
0,3588	6,752
0,4122	9,629
0,4562	13,319
0,5429	14,880
0,5972	16,292
0,6912	18,355
0,7710	20,712
0,8374	22,839
0,9444	25,068

Carbón: R7N	
P/Po	n(mmol/g)
0,0505	0,578
0,1225	1,141
0,1798	1,877
0,2393	2,967
0,2691	4,029
0,3182	5,814
0,3588	7,836
0,4122	10,553
0,4562	13,571
0,5429	15,282
0,5972	16,870
0,6912	19,110
0,7710	21,630
0,8374	23,861
0,9444	26,093

Carbón: R15N	
P/Po	n(mmol/g)
0,0505	0,899
0,1225	1,847
0,1798	3,041
0,2393	4,724
0,2691	6,261
0,3182	8,387
0,3588	10,316
0,4122	12,556
0,4562	14,665
0,5429	16,728
0,5972	18,079
0,6912	20,387
0,7710	22,545
0,8374	24,082
0,9444	25,815



TABLA XXIV. Datos de Adsorción de Metanol a 298K

Carbón: M0	
P/Po	n(mmol/g)
0,0080	0,947
0,0139	1,855
0,0216	2,898
0,0313	3,869
0,0408	4,641
0,0628	5,755
0,0950	6,591
0,1730	7,284
0,3334	7,817
0,5609	8,319
0,7917	8,685
0,9390	8,853

Carbón: MBA	
P/Po	n(mmol/g)
0,0088	1,453
0,0148	2,179
0,0268	3,442
0,0408	4,439
0,0628	5,437
0,1098	6,268
0,1622	6,797
0,2502	7,105
0,3921	7,462
0,5634	7,807
0,7057	8,010
0,8511	8,182

Carbón: MP1	
P/Po	n(mmol/g)
0,0080	1,706
0,0139	2,566
0,0216	3,376
0,0313	4,120
0,0408	4,740
0,0628	5,586
0,0950	6,220
0,1730	6,913
0,3334	7,460
0,5609	7,904
0,7917	8,240
0,9390	8,400

Carbón: M15N	
P/Po	n(mmol/g)
0,0080	2,650
0,0139	3,320
0,0216	3,881
0,0313	4,417
0,0408	4,819
0,0628	5,506
0,0950	6,067
0,1730	6,821
0,3334	7,407
0,5609	7,942
0,7917	8,387
0,9390	8,537



TABLA XXV. Datos de Adsorción de Fenol a 298K en disolución acuosa

Carbón: M0	
C/Co	n(mmol/g)
0,00548	2,633
0,01442	2,832
0,02873	2,987
0,06032	3,146

Carbón: M8A	
C/Co	n(mmol/g)
0,00048	1,881
0,00423	2,493
0,00587	2,640
0,00819	2,732
0,01085	2,713
0,01294	2,702
0,02498	2,926
0,05099	2,955
0,06062	3,128
0,09920	3,177

Carbón: M24A	
C/Co	n(mmol/g)
0,00484	2,358
0,01300	2,679
0,02770	2,820
0,05670	3,040

Carbón: M4N	
C/Co	n(mmol/g)
0,00341	1,642
0,00772	1,908
0,01353	2,122
0,02946	2,357
0,06307	2,595

Carbón: M7N	
C/Co	n(mmol/g)
0,00437	1,490
0,00790	1,580
0,01388	1,898
0,03333	2,074
0,06277	2,303

Carbón: M15N	
C/Co	n(mmol/g)
0,00534	1,083
0,00888	1,205
0,01419	1,360
0,03457	1,583
0,06425	1,786

Carbón: MP1	
C/Co	n(mmol/g)
0,00165	1,626
0,00698	2,054
0,01323	2,401
0,03172	2,576
0,05914	2,733

Carbón: MP2	
C/Co	n(mmol/g)
0,00441	1,652
0,00810	1,721
0,01638	1,987
0,03381	2,265

Carbón: MP3	
C/Co	n(mmol/g)
0,00412	1,504
0,00812	1,640
0,01667	1,806
0,03372	1,969



TABLA XXVI. Datos de Adsorción de Fenol a 298K en disolución acuosa

Carbón: MP1T	
C/Co	n(mmol/g)
0,00323	2,361
0,00474	2,525
0,01554	2,943
0,03364	3,046
0,06221	3,191

Carbón: M4NT	
C/Co	n(mmol/g)
0,00285	2,160
0,00511	2,337
0,01687	2,877
0,03435	3,078
0,06244	3,157

Carbón: M7NT	
C/Co	n(mmol/g)
0,00454	2,372
0,00476	2,364
0,01648	2,850
0,06181	3,325

Carbón: M15NT	
C/Co	n(mmol/g)
0,00450	2,063
0,00573	2,162
0,01736	2,674
0,06192	3,237

Carbón: B0	
C/Co	n(mmol/g)
0,00381	0,865
0,01089	1,094
0,01406	1,331
0,02823	1,402
0,04835	1,573

Carbón: B4N	
C/Co	n(mmol/g)
0,00858	0,083
0,01309	0,124
0,01900	0,163
0,03192	0,285
0,05698	0,324

Carbón: B15N	
C/Co	n(mmol/g)
0,00792	0,201
0,01276	0,320
0,01842	0,349
0,03142	0,427
0,05695	0,556



TABLA XXVII. Datos de Adsorción de Fenol a 298K en disolución acuosa

Carbón: R0	
C/Co	n(mmol/g)
0,00066	2,190
0,00350	2,913
0,01369	3,396
0,01439	3,450
0,01470	3,511
0,02942	3,695

Carbón: R8A	
C/Co	n(mmol/g)
0,00193	2,360
0,00511	2,786
0,01578	3,341
0,02968	3,582

Carbón: R24A	
C/Co	n(mmol/g)
0,00093	1,910
0,00244	2,294
0,00381	2,560
0,00539	2,691
0,00866	2,890
0,01523	3,200
0,02798	3,420
0,03729	3,660
0,05970	3,800
0,07559	3,930

Carbón: R4N	
C/Co	n(mmol/g)
0,00366	1,793
0,00715	2,074
0,01593	2,395

Carbón: R7N	
C/Co	n(mmol/g)
0,00327	1,685
0,00700	1,975
0,01609	2,263
0,02996	2,542

Carbón: R15N	
C/Co	n(mmol/g)
0,00315	1,460
0,00729	1,742
0,01649	2,017
0,01660	2,077
0,03301	2,261

Carbón: A0	
C/Co	n(mmol/g)
0,00033	3,088
0,00308	3,844
0,00958	4,108
0,01858	4,505

Carbón: A4N	
C/Co	n(mmol/g)
0,00205	1,688
0,00851	2,314
0,01462	2,492
0,02507	2,736

Carbón: A15N	
C/Co	n(mmol/g)
0,00382	1,376
0,01031	1,785
0,01584	1,927
0,02681	2,162

TABLA XXVIII. Datos de Adsorción de Paranitrofenol a 298K en disolución acuosa

Carbón: M0	
C/Co	n(mmol/g)
0,00030	1,536
0,00047	1,694
0,00251	1,816
0,00399	2,053
0,02141	2,408
0,03732	2,369
0,05843	2,454
0,06619	2,539
0,07742	2,528
0,09678	2,661
0,13940	2,725

Carbón: M8A	
C/Co	n(mmol/g)
0,00006	1,255
0,00029	1,576
0,00409	2,131
0,02932	2,423
0,03291	2,476
0,05707	2,731
0,12960	2,819

Carbón: M24A	
C/Co	n(mmol/g)
0,00037	1,671
0,00046	1,616
0,00414	2,131
0,03079	2,417
0,03097	2,450
0,05074	2,615
0,12340	2,869
0,12680	2,895

Carbón: M4N	
C/Co	n(mmol/g)
0,00215	1,623
0,00723	1,806
0,03507	2,130
0,03757	2,157
0,08049	2,252
0,13320	2,543
0,13360	2,645

Carbón: M7N	
C/Co	n(mmol/g)
0,00648	1,638
0,04221	1,944
0,05620	1,932
0,09057	1,960
0,13670	2,248
0,14050	2,205

Carbón: M15N	
C/Co	n(mmol/g)
0,00454	1,029
0,00973	1,248
0,04055	1,521
0,05619	1,596
0,08460	1,746
0,13920	1,897
0,14010	1,983

Carbón: MP1	
C/Co	n(mmol/g)
0,00158	1,628
0,00717	1,887
0,03913	2,140
0,04953	2,145
0,07111	2,368
0,13270	2,542
0,13320	2,463

Carbón: MP2	
C/Co	n(mmol/g)
0,00491	1,694
0,05139	2,094
0,08865	2,243
0,13970	2,374
0,14040	2,218

Carbón: MP3	
C/Co	n(mmol/g)
0,00256	1,498
0,01206	1,752
0,03781	1,842
0,06400	2,027
0,09143	2,207
0,13290	2,488



TABLA XXIX. Datos de Adsorción de Paranitrofenol a 298K en disolución acuosa

Carbón: MP1T	
C/Co	n(mmol/g)
0,0026	2,084
0,0392	2,880
0,1260	3,098

Carbón: M4NT	
C/Co	n(mmol/g)
0,0045	2,253
0,0330	2,819
0,0941	3,055

Carbón: M7NT	
C/Co	n(mmol/g)
0,0059	2,356
0,0422	2,906
0,1403	3,155

Carbón: M15NT	
C/Co	n(mmol/g)
0,0116	2,330
0,0375	2,764
0,1408	3,255

Carbón: B0	
C/Co	n(mmol/g)
0,0016	0,473
0,0183	0,795
0,0485	0,933
0,1074	1,079

Carbón: B4N	
C/Co	n(mmol/g)
0,0171	0,030
0,0501	0,054
0,0806	0,051
0,1486	0,046

Carbón: B15N	
C/Co	n(mmol/g)
0,0156	0,064
0,0501	0,076
0,0727	0,166
0,1438	0,121



TABLA XXX. Datos de Adsorción de Paranitrofenol a 298K en disolución acuosa

Carbón: R0	
C/Co	n(mmol/g)
0,0012	2,030
0,0074	2,640
0,0080	2,715
0,0086	2,880
0,0598	3,433
0,0687	3,520
0,1159	3,770
0,1295	3,799
0,1306	3,757
0,1708	3,840

Carbón: R8A	
C/Co	n(mmol/g)
0,0263	3,074
0,0296	3,079
0,0686	3,592
0,1282	3,570
0,1343	3,682

Carbón: R24A	
C/Co	n(mmol/g)
0,0162	3,003
0,0323	3,234
0,0659	3,492
0,1361	3,631
0,1395	3,674

Carbón: R4N	
C/Co	n(mmol/g)
0,0363	2,549
0,0422	2,732
0,0510	2,659
0,1399	3,023
0,1402	3,080

Carbón: R7N	
C/Co	n(mmol/g)
0,0246	2,370
0,0307	2,428
0,0566	2,649
0,1406	2,903

Carbón: R15N	
C/Co	n(mmol/g)
0,0235	2,088
0,0330	2,256
0,0715	2,497
0,1434	2,819
0,1456	2,799

Carbón: A0	
C/Co	n(mmol/g)
0,0005	2,204
0,0020	2,832
0,0217	3,819
0,0806	4,180

Carbón: A4N	
C/Co	n(mmol/g)
0,0033	2,017
0,0071	2,255
0,1036	3,203

Carbón: A15N	
C/Co	n(mmol/g)
0,0036	1,483
0,0125	1,870
0,1184	2,840



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

TABLA XXXI. Calibrado para la Determinación Espectrofotométrica de

Fenol a 270 nm.

conc (mol/l)	Absorbancia
0,000E+00	0,000
8,694E-05	0,130
1,761E-04	0,265
2,204E-04	0,332
2,649E-04	0,399
3,521E-04	0,525
3,965E-04	0,593
4,409E-04	0,658
5,307E-04	0,795
5,530E-04	0,826

Paranitrofenol a 316 nm.

conc (mol/l)	Absorbancia
0,000E+00	0,000
2,389E-05	0,235
4,814E-05	0,468
5,969E-05	0,589
7,175E-05	0,704
8,969E-05	0,882
9,595E-05	0,940
1,199E-04	1,171
1,441E-04	1,418

Tabla XXXII. Datos de Desorción Térmica Programada

Carbón: B0			Carbón: B4N			Carbón: B15N		
T(°C)	A (CO) (ua/g)	A(CO2) (ua/g)	T(°C)	A (CO) (ua/g)	A(CO2) (ua/g)	T(°C)	A (CO) (ua/g)	A(CO2) (ua/g)
116	0,0088	0,0000	80	0,0164	0,0000	100	0,0037	0,0000
144	0,0092	0,0000	125	0,0174	0,0000	157	0,0079	0,0143
217	0,0083	0,0000	160	0,0192	0,0090	199	0,0133	0,0988
265	0,0059	0,0000	193	0,0228	0,0824	213	0,0139	0,1350
297	0,0068	0,0000	211	0,0235	0,1291	227	0,0140	0,1762
331	0,0046	0,0000	230	0,0246	0,1698	245	0,0168	0,2211
375	0,0060	0,0051	250	0,0264	0,1948	282	0,0188	0,3326
432	0,0055	0,0094	271	0,0267	0,2195	299	0,0205	0,3632
474	0,0077	0,0086	287	0,0319	0,2358	314	0,0228	0,3751
506	0,0089	0,0107	312	0,0339	0,2507	329	0,0240	0,3794
538	0,0095	0,0083	336	0,0357	0,2518	347	0,0256	0,3703
572	0,0096	0,0098	352	0,0377	0,2507	365	0,0292	0,3520
607	0,0116	0,0106	376	0,0405	0,2351	383	0,0349	0,3395
639	0,0134	0,0126	396	0,0495	0,2308	418	0,0569	0,3234
670	0,0137	0,0134	431	0,0784	0,2309	439	0,0809	0,3261
708	0,0170	0,0173	449	0,0979	0,2276	454	0,1005	0,3209
740	0,0204	0,0167	465	0,1128	0,2100	489	0,1433	0,2740
782	0,0252	0,0181	484	0,1273	0,1869	508	0,1624	0,2358
816	0,0314	0,0178	508	0,1380	0,1497	525	0,1765	0,2025
842	0,0397	0,0168	529	0,1430	0,1255	550	0,1971	0,1700
871	0,0419	0,0168	547	0,1531	0,1099	585	0,2471	0,1515
912	0,0557	0,0133	569	0,1706	0,1009	606	0,2840	0,1448
962	0,0617	0,0102	602	0,2206	0,0971	625	0,3254	0,1441
1017	0,0945	0,0082	617	0,2490	0,0974	645	0,3809	0,1478
1041	0,1236	0,0000	646	0,3033	0,0974	666	0,4404	0,1480
			668	0,3503	0,0974	681	0,4858	0,1468
			684	0,3818	0,0936	700	0,5315	0,1421
			709	0,4057	0,0895	723	0,5709	0,1335
			729	0,4245	0,0856	742	0,5950	0,1257
			749	0,4285	0,0794	766	0,6061	0,1143
			778	0,4302	0,0696	798	0,6066	0,0967
			801	0,4401	0,0641	814	0,5984	0,0873
			823	0,4387	0,0559	829	0,5894	0,0777
			849	0,4240	0,0472	851	0,5735	0,0666
			873	0,4043	0,0410	869	0,5556	0,0580
			903	0,3682	0,0338	893	0,5205	0,0516
			924	0,3357	0,0288	936	0,4351	0,0402
			946	0,2813	0,0217	956	0,3872	0,0332
			989	0,1687	0,0106	985	0,3129	0,0272
			1041	0,1117	0,0000	1055	0,2425	0,0165

Tabla XXXIII. Datos de Desorción Térmica Programada

Carbón: M0			Carbón: M8A			Carbón: M24A		
T(°C)	A (CO) (ua/g)	A(CO2) (ua/g)	T(°C)	A (CO) (ua/g)	A(CO2) (ua/g)	T(°C)	A (CO) (ua/g)	A(CO2) (ua/g)
138	0,0000	0,0000	238	0,0000	0,0000	270	0,0000	0,0000
195	0,0000	0,0000	361	0,0000	0,0125	317	0,0000	0,0000
272	0,0000	0,0160	398	0,0000	0,0251	370	0,0000	0,0000
305	0,0000	0,0203	449	0,0188	0,0392	401	0,0020	0,0000
338	0,0000	0,0234	482	0,0305	0,0518	437	0,0125	0,0301
360	0,0000	0,0254	524	0,0546	0,0580	459	0,0244	0,0476
384	0,0000	0,0253	560	0,0782	0,0499	480	0,0394	0,0577
398	0,0000	0,0210	626	0,1045	0,0487	501	0,0534	0,0657
417	0,0000	0,0204	649	0,1564	0,0560	522	0,0709	0,0734
437	0,0000	0,0180	665	0,1693	0,0581	587	0,1360	0,0901
460	0,0000	0,0172	680	0,1735	0,0506	617	0,1799	0,0882
482	0,0000	0,0167	692	0,1823	0,0480	648	0,2270	0,0837
502	0,0016	0,0162	707	0,1898	0,0485	669	0,2557	0,0800
526	0,0037	0,0193	722	0,1927	0,0481	691	0,2841	0,0753
553	0,0040	0,0203	742	0,1977	0,0416	712	0,3091	0,0690
580	0,0054	0,0221	760	0,1954	0,0440	733	0,3200	0,0637
622	0,0096	0,0248	779	0,2060	0,0425	743	0,3231	0,0596
651	0,0129	0,0238	795	0,2227	0,0410	759	0,3270	0,0591
695	0,0202	0,0202	813	0,2291	0,0409	780	0,3406	0,0563
721	0,0243	0,0178	828	0,2326	0,0421	796	0,3436	0,0560
743	0,0295	0,0192	845	0,2339	0,0446	812	0,3525	0,0560
772	0,0357	0,0200	866	0,2258	0,0450	833	0,3696	0,0581
790	0,0403	0,0204	886	0,2150	0,0475	848	0,3828	0,0611
811	0,0473	0,0195	905	0,2246	0,0540	864	0,3835	0,0648
834	0,0524	0,0211	917	0,2172	0,0594	880	0,3827	0,0731
857	0,0588	0,0206	930	0,1971	0,0579	896	0,3651	0,0831
881	0,0645	0,0203	948	0,1634	0,0539	911	0,3375	0,0919
903	0,0722	0,0202	967	0,1348	0,0484	928	0,3165	0,0951
930	0,0836	0,0194	985	0,1211	0,0431	938	0,2798	0,0947
957	0,0906	0,0173	1000	0,1090	0,0366	950	0,2491	0,0916
978	0,0961	0,0161	1017	0,1068	0,0301			
996	0,1010	0,0132	1027	0,1006	0,0251			
1014	0,1049	0,0132	1055	0,1065	0,0125			
1035	0,1100	0,0097						

Tabla XXXIV. Datos de Desorción Térmica Programada

Carbón: M4N			Carbón: M7N			Carbón: M15N		
T(°C)	A (CO) (ua/g)	A(CO ₂) (ua/g)	T(°C)	A (CO) (ua/g)	A(CO ₂) (ua/g)	T(°C)	A (CO) (ua/g)	A(CO ₂) (ua/g)
160	0,0000	0,0708	112	0,0070	0,0000	91	0,0067	0,0000
173	0,0000	0,0917	208	0,0135	0,0819	228	0,0165	0,2823
231	0,0000	0,2444	221	0,0150	0,1533	238	0,0207	0,3665
245	0,0000	0,2876	235	0,0244	0,2242	249	0,0286	0,4504
259	0,0000	0,3262	251	0,0298	0,2982	273	0,0376	0,6178
291	0,0000	0,3777	271	0,0369	0,4069	284	0,0464	0,7165
306	0,0020	0,3809	301	0,0478	0,5073	305	0,0476	0,8469
321	0,0027	0,3743	317	0,0482	0,5215	315	0,0473	0,8874
337	0,0069	0,3606	332	0,0475	0,5098	325	0,0445	0,9013
367	0,0161	0,3181	348	0,0513	0,4838	335	0,0362	0,8827
383	0,0247	0,2987	363	0,0539	0,4543	345	0,0369	0,8501
401	0,0374	0,2784	384	0,0502	0,4185	357	0,0408	0,8322
417	0,0525	0,2756	425	0,0970	0,3968	370	0,0372	0,7503
433	0,0718	0,2666	449	0,1374	0,3926	385	0,0441	0,6869
449	0,0952	0,2530	479	0,1901	0,3541	417	0,0875	0,6104
480	0,1455	0,2123	499	0,2292	0,3199	433	0,1234	0,5893
496	0,1764	0,1936	519	0,2555	0,2834	449	0,1647	0,5440
513	0,2010	0,1717	542	0,2986	0,2492	464	0,2308	0,5480
526	0,2199	0,1562	560	0,3348	0,2317	480	0,2759	0,5129
560	0,2777	0,1344	581	0,3733	0,2153	512	0,3786	0,4416
578	0,3212	0,1253	625	0,4952	0,1891	527	0,4184	0,4032
598	0,3681	0,1175	647	0,5728	0,1816	545	0,4670	0,3538
621	0,4316	0,1085	667	0,6403	0,1767	562	0,5072	0,3299
672	0,6007	0,0877	686	0,7016	0,1660	585	0,5636	0,2987
691	0,6586	0,0780	702	0,7483	0,1560	611	0,6423	0,2640
708	0,7011	0,0726	727	0,7964	0,1403	627	0,7011	0,2454
722	0,7238	0,0686	750	0,8180	0,1236	659	0,8167	0,2140
752	0,7329	0,0611	772	0,8122	0,1078	675	0,8792	0,2019
790	0,7340	0,0532	786	0,8016	0,0971	689	0,9282	0,1930
804	0,7248	0,0502	803	0,7961	0,0886	711	0,9950	0,1792
837	0,7176	0,0435	818	0,7927	0,0793	742	1,0358	0,1541
855	0,7064	0,0370	834	0,7822	0,0735	755	1,0338	0,1440
888	0,6611	0,0290	854	0,7670	0,0642	772	1,0043	0,1331
904	0,6109	0,0258	879	0,7281	0,0548	807	0,9285	0,1187
924	0,5337	0,0214	899	0,6726	0,0463	827	0,8800	0,1170
938	0,4721	0,0176	944	0,5082	0,0363	843	0,8275	0,1167
953	0,4182	0,0000	962	0,4462	0,0338	864	0,7590	0,1179
993	0,2836	0,0000	992	0,3703	0,0269	877	0,7120	0,1175
1009	0,2437	0,0000	1010	0,3354	0,0243	917	0,5465	0,1104
1024	0,2001	0,0000	1028	0,3159	0,0214	932	0,4780	0,1036
1050	0,1737	0,0000	1041	0,3150	0,0195	950	0,2725	0,0666

Tabla XXXV. Datos de Desorción Térmica Programada

Carbón: MP1			Carbón: MP2			Carbón: MP3		
T(°C)	A (CO) (ua/g)	A(CO2) (ua/g)	T(°C)	A (CO) (ua/g)	A(CO2) (ua/g)	T(°C)	A (CO) (ua/g)	A(CO2) (ua/g)
153	0,0043	0,0000	125	0,0037	0,0000	100	0,0032	0,0000
208	0,0029	0,0167	202	0,0032	0,0285	128	0,0030	0,0000
228	0,0026	0,0490	217	0,0030	0,0841	155	0,0044	0,0246
248	0,0031	0,0968	261	0,0093	0,2349	176	0,0039	0,0630
266	0,0043	0,1253	273	0,0101	0,2429	205	0,0109	0,1767
280	0,0055	0,1361	285	0,0096	0,2342	228	0,0150	0,2833
294	0,0065	0,1383	315	0,0099	0,2203	249	0,0207	0,3536
308	0,0075	0,1373	347	0,0143	0,2035	268	0,0222	0,3851
325	0,0088	0,1360	370	0,0178	0,1841	285	0,0248	0,3729
341	0,0105	0,1306	393	0,0202	0,1673	301	0,0259	0,3528
376	0,0137	0,1147	427	0,0262	0,1440	321	0,0262	0,3259
395	0,0151	0,1065	440	0,0314	0,1377	343	0,0306	0,3007
411	0,0175	0,0986	456	0,0371	0,1324	372	0,0416	0,2547
428	0,0203	0,0945	472	0,0433	0,1283	400	0,0514	0,2303
447	0,0234	0,0892	505	0,0635	0,1291	429	0,0715	0,2044
472	0,0295	0,0840	519	0,0723	0,1299	457	0,0968	0,1956
497	0,0368	0,0812	534	0,0846	0,1315	485	0,1289	0,1931
519	0,0450	0,0807	546	0,0917	0,1296	516	0,1704	0,1909
552	0,0630	0,0794	588	0,1310	0,1316	535	0,1904	0,1866
584	0,0832	0,0796	600	0,1448	0,1307	562	0,2408	0,1853
623	0,1148	0,0796	616	0,1629	0,1294	594	0,3078	0,1792
654	0,1458	0,0778	634	0,1890	0,1283	638	0,4219	0,1703
681	0,1742	0,0757	667	0,2452	0,1246	660	0,4683	0,1577
711	0,2033	0,0706	702	0,3041	0,1129	686	0,5304	0,1421
752	0,2257	0,0580	737	0,3204	0,0956	705	0,5471	0,1266
769	0,2393	0,0533	754	0,3490	0,0912	727	0,5772	0,1163
793	0,2563	0,0481	777	0,3756	0,0836	750	0,5743	0,0989
813	0,2737	0,0446	800	0,3923	0,0736	779	0,5798	0,0860
832	0,2940	0,0412	828	0,4139	0,0627	806	0,5536	0,0687
851	0,3155	0,0398	846	0,4237	0,0547	830	0,5278	0,0576
886	0,3443	0,0339	873	0,4294	0,0447	861	0,4779	0,0458
906	0,3598	0,0299	886	0,4294	0,0411	887	0,4425	0,0353
925	0,3689	0,0241	906	0,4270	0,0343	914	0,4077	0,0216
944	0,3624	0,0172	923	0,4249	0,0280	944	0,3318	0,0100
963	0,3377	0,0121	941	0,4135	0,0214	995	0,1949	0,0000
981	0,2885	0,0000	959	0,3830	0,0151	1018	0,1561	0,0000
1002	0,2176	0,0000	977	0,3274	0,0099	1035	0,1463	0,0000
1019	0,1590	0,0000	993	0,2654	0,0000			
1035	0,1223	0,0000	1029	0,1606	0,0000			
1053	0,0966	0,0000	1060	0,1182	0,0000			

Tabla XXXVI. Datos de Desorción Térmica Programada

Carbón: M4NT		
T(°C)	A (CO) (ua/g)	A(CO ₂) (ua/g)
130	0,0077	0,0000
183	0,0090	0,0000
250	0,0044	0,0000
293	0,0058	0,0000
345	0,0014	0,0188
418	0,0002	0,0228
476	0,0005	0,0195
524	0,0074	0,0213
575	0,0216	0,0253
599	0,0332	0,0258
620	0,0504	0,0242
643	0,0729	0,0300
666	0,1079	0,0325
693	0,1807	0,0414
719	0,2819	0,0504
738	0,3743	0,0594
758	0,4648	0,0689
782	0,5650	0,0742
811	0,6476	0,0751
828	0,6694	0,0730
845	0,6692	0,0665
866	0,6543	0,0570
887	0,6360	0,0513
906	0,5889	0,0475
926	0,5401	0,0420
946	0,4782	0,0375
967	0,3944	0,0352
988	0,3139	0,0307
1006	0,2634	0,0000
1025	0,2332	0,0000
1042	0,2297	0,0000
1053	0,2220	0,0000

Carbón: M7NT		
T(°C)	A (CO) (ua/g)	A(CO ₂) (ua/g)
70	0,0036	0,0000
164	0,0124	0,0000
242	0,0096	0,0000
269	0,0037	0,0211
334	0,0047	0,0257
386	0,0001	0,0280
445	0,0001	0,0327
494	0,0091	0,0335
519	0,0123	0,0399
545	0,0284	0,0404
586	0,0486	0,0505
620	0,0831	0,0528
640	0,1108	0,0530
667	0,1641	0,0599
702	0,2983	0,0742
720	0,4337	0,0863
764	0,5880	0,0953
791	0,6748	0,1002
806	0,7113	0,0999
827	0,7322	0,0891
851	0,7171	0,0772
871	0,6755	0,0673
895	0,6012	0,0563
915	0,5413	0,0477
942	0,4479	0,0398
983	0,3081	0,0270
1016	0,2389	0,0126
1049	0,1743	0,0000

Tabla XXXVII. Datos de Desorción Térmica Programada

Carbón: M15NT		
T(°C)	A (CO) (ua/g)	A(CO2) (ua/g)
103	0,0065	0,0000
175	0,0074	0,0000
228	0,0098	0,0000
271	0,0092	0,0188
340	0,0041	0,0305
385	0,0006	0,0342
449	0,0052	0,0327
476	0,0026	0,0329
498	0,0118	0,0320
526	0,0146	0,0327
552	0,0269	0,0333
574	0,0371	0,0393
591	0,0470	0,0408
616	0,0756	0,0448
632	0,0894	0,0440
660	0,1377	0,0510
686	0,2175	0,0600
703	0,2942	0,0709
720	0,4122	0,0852
738	0,5396	0,1007
756	0,6808	0,1166
774	0,7981	0,1289
793	0,9044	0,1313
820	0,9854	0,1302
837	0,9692	0,1129
849	0,9520	0,1022
864	0,9114	0,0901
885	0,8244	0,0726
902	0,7571	0,0679
921	0,6755	0,0578
945	0,5689	0,0472
963	0,4926	0,0403
977	0,4378	0,0348
994	0,4056	0,0318
1011	0,3606	0,0235
1037	0,3246	0,0000
1052	0,3066	0,0000

Carbón: MP1T		
T(°C)	A (CO) (ua/g)	A(CO2) (ua/g)
200	0,0000	0,0133
250	0,0000	0,0283
290	0,0079	0,0563
328	0,0142	0,0554
350	0,0131	0,0446
381	0,0101	0,0327
420	0,0109	0,0283
452	0,0098	0,0313
493	0,0111	0,0198
508	0,0064	0,0227
543	0,0123	0,0159
568	0,0180	0,0184
606	0,0203	0,0175
631	0,0318	0,0149
652	0,0392	0,0183
678	0,0541	0,0200
702	0,0771	0,0230
729	0,1093	0,0258
761	0,1478	0,0273
782	0,1842	0,0273
808	0,2321	0,0262
836	0,2800	0,0203
864	0,3245	0,0159
898	0,3564	0,0000
926	0,3459	0,0000
956	0,2582	0,0000
983	0,1678	0,0000
1021	0,1063	0,0000
1050	0,0855	0,0000

Tabla XXXVIII. Datos de Desorción Térmica Programada

Carbón: A0			Carbón: A4N			Carbón: A15N		
T (°C)	A (CO) (ua/g)	A(CO2) (ua/g)	T(°C)	A (CO) (ua/g)	A(CO2) (ua/g)	T(°C)	A (CO) (ua/g)	A(CO2) (ua/g)
118	0,0144	0,0000	145	0,0066	0,0209	117	0,0327	0,0000
163	0,0099	0,0000	183	0,0191	0,0980	162	0,0283	0,0412
193	0,0143	0,0000	200	0,0219	0,1375	184	0,0318	0,1151
243	0,0133	0,0000	219	0,0203	0,1713	204	0,0364	0,2107
275	0,0060	0,0000	234	0,0200	0,2033	239	0,0560	0,4221
305	0,0070	0,0000	254	0,0256	0,2678	259	0,0672	0,5727
326	0,0093	0,0124	285	0,0401	0,3878	277	0,0759	0,6813
351	0,0066	0,0137	299	0,0443	0,4216	300	0,0828	0,8038
372	0,0047	0,0124	317	0,0475	0,4201	313	0,0830	0,8178
404	0,0027	0,0133	332	0,0472	0,4053	329	0,0793	0,8178
440	0,0072	0,0133	350	0,0514	0,3830	349	0,0813	0,7723
468	0,0057	0,0137	369	0,0615	0,3605	373	0,0881	0,7020
486	0,0036	0,0146	406	0,0888	0,3314	389	0,1047	0,6593
520	0,0052	0,0147	428	0,1196	0,3302	418	0,1509	0,6135
546	0,0076	0,0179	450	0,1561	0,3297	449	0,2403	0,5835
568	0,0107	0,0181	472	0,1938	0,3072	466	0,2969	0,5479
602	0,0146	0,0187	499	0,2235	0,2567	501	0,4074	0,4449
631	0,0131	0,0189	515	0,2385	0,2190	522	0,4564	0,3750
665	0,0171	0,0186	532	0,2519	0,1896	538	0,4863	0,3389
697	0,0193	0,0186	560	0,2872	0,1585	558	0,5364	0,3057
720	0,0217	0,0188	583	0,3314	0,1426	574	0,5842	0,2822
756	0,0281	0,0193	607	0,3876	0,1312	598	0,6688	0,2495
777	0,0321	0,0202	631	0,4532	0,1239	632	0,8002	0,2175
798	0,0389	0,0204	655	0,5285	0,1194	662	0,9233	0,1935
822	0,0466	0,0211	682	0,6151	0,1080	679	0,9975	0,1804
842	0,0498	0,0229	703	0,6648	0,0976	701	1,0508	0,1589
874	0,0676	0,0248	723	0,6875	0,0888	722	1,0748	0,1398
918	0,0943	0,0186	743	0,6926	0,0796	747	1,0630	0,1157
946	0,1079	0,0151	758	0,6875	0,0727	766	1,0391	0,0999
968	0,1228	0,0131	792	0,6614	0,0572	790	1,0053	0,0845
995	0,1427	0,0119	811	0,6524	0,0546	808	0,9810	0,0759
1019	0,1807	0,0094	830	0,6451	0,0496	831	0,7701	0,0556
1041	0,1925	0,0070	852	0,6371	0,0459	856	0,8529	0,0592
			875	0,6194	0,0411	888	0,7186	0,0505
			896	0,5802	0,0397	908	0,6377	0,0466
			935	0,4702	0,0340	926	0,5418	0,0430
			970	0,3612	0,0262	952	0,4481	0,0366
			993	0,3084	0,0209	991	0,3235	0,0244
			1023	0,2611	0,0130	1023	0,2795	0,0167
			1042	0,2456	0,0102	1041	0,2768	0,0141

Tabla XXXIX. Datos de Desorción Térmica Programada

Carbón: R0			Carbón: R8A			Carbón: R24A		
T(°C)	A (CO) (ua/g)	A(CO2) (ua/g)	T(°C)	A (CO) (ua/g)	A(CO2) (ua/g)	T(°C)	A (CO) (ua/g)	A(CO2) (ua/g)
91	0,0125	0,0000	270	0,0031	0,0000	143	0,0041	0,0000
275	0,0176	0,0000	370	-0,0020	0,0000	191	0,0025	0,0000
291	0,0174	0,0000	428	-0,0003	0,0175	254	0,0012	0,0000
322	0,0131	0,0000	466	0,0022	0,0232	337	-0,0005	0,0000
338	0,0103	0,0000	487	0,0075	0,0250	370	-0,0011	0,0000
355	0,0085	0,0000	554	0,0252	0,0369	403	-0,0012	0,0119
372	0,0041	0,0000	570	0,0303	0,0414	460	0,0069	0,0243
388	0,0045	0,0000	596	0,0393	0,0479	478	0,0095	0,0278
402	0,0048	0,0000	638	0,0627	0,0571	511	0,0234	0,0360
428	0,0015	0,0000	656	0,1104	0,0549	538	0,0345	0,0422
454	-0,0001	0,0000	680	0,0976	0,0488	567	0,0502	0,0496
480	-0,0006	0,0042	696	0,1093	0,0459	586	0,0684	0,0533
506	-0,0007	0,0084	712	0,1234	0,0438	618	0,0853	0,0619
533	-0,0010	0,0151	736	0,1384	0,0418	641	0,1095	0,0671
559	-0,0016	0,0209	761	0,1437	0,0404	663	0,1332	0,0671
592	-0,0009	0,0278	775	0,1490	0,0395	688	0,1660	0,0651
619	-0,0014	0,0209	797	0,1647	0,0397	711	0,1945	0,0616
636	-0,0003	0,0212	823	0,1851	0,0403	733	0,2158	0,0583
655	-0,0006	0,0186	849	0,2001	0,0394	755	0,2395	0,0566
676	0,0007	0,0181	877	0,2232	0,0382	777	0,2566	0,0539
701	0,0020	0,0168	901	0,2368	0,0375	799	0,2687	0,0513
728	0,0044	0,0165	924	0,2403	0,0355	824	0,2833	0,0479
756	0,0071	0,0171	946	0,2293	0,0290	844	0,2948	0,0459
779	0,0099	0,0164	966	0,2197	0,0219	862	0,3068	0,0452
800	0,0135	0,0162	983	0,2178	0,0130	878	0,3210	0,0417
835	0,0208	0,0163	1001	0,2011	0,0000	906	0,3013	0,0454
861	0,0295	0,0169	1016	0,1986	0,0000	928	0,2769	0,0372
877	0,0360	0,0163	1035	0,1846	0,0000	944	0,2940	0,0347
897	0,0457	0,0168	1051	0,1999	0,0000	962	0,2958	0,0317
916	0,0546	0,0157	1064	0,2191	0,0000	978	0,2839	0,0230
944	0,0672	0,0146				993	0,2520	0,0159
965	0,0814	0,0115				1010	0,2297	0,0000
978	0,0877	0,0000				1027	0,2002	0,0000
992	0,0970	0,0000				1042	0,1958	0,0000
1004	0,1074	0,0000				1060	0,1908	0,0000
1016	0,1047	0,0000						
1027	0,1090	0,0000						
1039	0,1266	0,0000						
1049	0,1167	0,0000						
1058	0,1375	0,0000						

Tabla XL. Datos de Desorción Térmica Programada

Carbón: R4N			Carbón: R7N			Carbón: R15N		
T(°C)	A (CO) (ua/g)	A(CO ₂) (ua/g)	T(°C)	A (CO) (ua/g)	A(CO ₂) (ua/g)	T(°C)	A (CO) (ua/g)	A(CO ₂) (ua/g)
154	0,0023	0,0000	80	0,0132	0,0000	128	0,0023	0,0000
193	0,0167	0,0495	163	0,0181	0,1139	194	0,0107	0,0688
222	0,0245	0,0987	187	0,0357	0,1564	223	0,0190	0,1596
239	0,0227	0,1157	204	0,0413	0,1899	263	0,0294	0,3039
268	0,0195	0,1385	223	0,0413	0,2313	278	0,0364	0,3692
296	0,0063	0,1349	242	0,0442	0,2794	293	0,0432	0,4198
309	0,0051	0,1315	262	0,0521	0,2987	308	0,0479	0,4573
322	0,0347	0,2102	306	0,0709	0,3405	323	0,0511	0,4761
343	0,0430	0,2251	325	0,0767	0,3084	351	0,0592	0,4775
358	0,0492	0,2262	355	0,0791	0,2860	365	0,0623	0,4633
367	0,0513	0,2194	377	0,0890	0,2858	395	0,0745	0,4236
391	0,0525	0,1977	402	0,1035	0,2971	411	0,0865	0,4087
441	0,0707	0,1875	429	0,1414	0,2922	444	0,1248	0,3843
459	0,0936	0,1949	451	0,1664	0,2691	467	0,1590	0,3676
474	0,1095	0,1990	468	0,1798	0,2279	497	0,2044	0,3147
524	0,1489	0,1722	490	0,1908	0,1846	517	0,2337	0,2770
557	0,1416	0,1170	514	0,1990	0,1561	545	0,2530	0,2129
570	0,0826	0,0688	536	0,2065	0,1373	556	0,2640	0,1921
587	0,1117	0,0706	563	0,2279	0,1309	578	0,2873	0,1619
599	0,1321	0,0724	588	0,2705	0,1271	596	0,3175	0,1471
621	0,1545	0,0662	610	0,3247	0,1238	638	0,4313	0,1243
645	0,2222	0,0719	632	0,3844	0,1142	653	0,4719	0,1174
657	0,2440	0,0690	662	0,4610	0,1045	683	0,5679	0,1064
673	0,2766	0,0686	686	0,5165	0,0983	698	0,6164	0,1004
697	0,3357	0,0657	706	0,5394	0,0841	713	0,6596	0,0944
712	0,3667	0,0637	739	0,5503	0,0797	743	0,7092	0,0787
725	0,3983	0,0623	762	0,5627	0,0744	760	0,7201	0,0712
738	0,4217	0,0600	785	0,5855	0,0673	774	0,7219	0,0651
758	0,4557	0,0557	813	0,6191	0,0614	803	0,7269	0,0550
833	0,4803	0,0400	836	0,6321	0,0565	818	0,7295	0,0511
880	0,5598	0,0352	859	0,5960	0,0415	849	0,7587	0,0438
904	0,5811	0,0331	889	0,5021	0,0485	879	0,7440	0,0376
917	0,5674	0,0316	916	0,4239	0,0466	893	0,7024	0,0345
927	0,5498	0,0304	938	0,3680	0,0476	913	0,6329	0,0308
942	0,5159	0,0296	961	0,3197	0,0378	946	0,4741	0,0253
957	0,4614	0,0271	987	0,2851	0,0314	962	0,4056	0,0233
970	0,4129	0,0260	1006	0,2402	0,0259	995	0,2948	0,0203
1004	0,2917	0,0226	1028	0,2213	0,0212	1009	0,2576	0,0180
1020	0,2515	0,0213	1050	0,2158	0,0000	1038	0,1975	0,0111
1048	0,1857	0,0168				1053	0,1797	0,0000



TABLA XLI. Curva de Calibrado CO y CO2 en DTP

Oxalato cálcico monohidratado. Peso=12,79 mg.

T (°C)	Area CO	Area CO2
270	75	0
306	73	0
372	87	0
425	721	493
439	1625	792
450	2602	1034
459	4061	1291
470	6371	1617
479	10066	2064
489	15760	2638
499	21376	3153
509	22567	3274
518	19418	2924
530	12779	2100
541	7301	1395
553	4307	1011
568	1749	633
595	392	470
604	214	496
625	141	903
638	156	1447
659	103	2485
673	342	4308
682	473	5829
693	570	7720
703	721	10261
713	830	13371
723	916	17066
733	926	21254
743	919	25143
754	874	26814
763	750	22868
774	522	15082
788	291	7283
799	212	4699
812	0	2406
828	0	1157
866	0	300