



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Electroadsorción de plomo sobre carbones activados
en diferentes conformaciones: modificación de la
química superficial por métodos electroquímicos

Zakaria Tabti



Tesis **Doctorales**

www.eltallerdigital.com

UNIVERSIDAD de ALICANTE

UNIVERSIDAD DE ALICANTE

Instituto Universitario de Materiales de Alicante



**Electroadsorción de plomo sobre carbones activados en
diferentes conformaciones: modificación de la química
superficial por métodos electroquímicos**

Memoria presentada para optar al Grado de Doctor
por Universidad de Alicante

Zakaria Tabti

Directores del trabajo

Emilia Morallón Núñez
Catedrática de Química Física
de la Universidad de Alicante

César Quijada Tomás
Profesor Titular de la
Universidad Politécnica de
Valencia

Alicante, Julio 2014

Doña Emilia Morallón Núñez, Catedrática de Química Física de la Universidad de Alicante y Don César Quijada Tomás, Profesor Titular de Universidad del Departamento de Ingeniería Textil y Papelera de la Universidad Politécnica de Valencia,

CERTIFICAN:

Que el trabajo con título “Electroadsorción de plomo sobre carbones activados en diferentes conformaciones: modificación de la química superficial por métodos electroquímicos”, presentado por el licenciado Don Tabti Zakaria para aspirar al Grado de Doctor en Químicas, dentro del programa de Ciencia de Materiales, ha sido realizado en el Instituto Universitario de Materiales de la Universidad de Alicante bajo nuestra dirección.

Y para que así conste a los efectos oportunos, se firma el presente certificado en Alicante a 12 de Junio de 2014.

Emilia Morallón Núñez

César Quijada Tomás

Doña Emilia Morallón Núñez, Directora del Instituto Universitario de Materiales de Alicante,

CERTIFICA: que la presente memoria, titulada “Electroadsorción de plomo sobre carbones activados en diferentes conformaciones: modificación de la química superficial por métodos electroquímicos”, presentado por el licenciado Don Tabti Zakaria para aspirar al Grado de Doctor, ha sido realizada en el Instituto Universitario de Materiales de Alicante, bajo de mi dirección y Dr. César Quijada Tomás.

Y para que conste a los efectos oportunos, firmo el presente certificado en Alicante a 16 de Junio de 2014.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Doña Emilia Morallón Núñez
Directora del Instituto Universitario
de Materiales de Alicante

Agradecimientos

El trabajo que se presenta a continuación es sin duda fruto de un esfuerzo en el cual mucha gente ha colaborado en mayor o menor medida.

En primer lugar, quiero expresar mi más sincero agradecimiento a mis dos directores de Tesis: Dra. Emilia Morallón y Dr. Cesar Quijada primero, por su gran ayuda, su ánimo y su confianza, y segundo, por su tiempo, su disposición a discutir los resultados, a aclarar mis dudas y, sobre todo, por su paciencia y dedicación a la corrección de mi Tesis. A Emilia le debo, sin duda, gran parte de los conocimientos que he adquirido durante el tiempo que ha durado este trabajo y además por la confianza y el apoyo que en todo momento me ha demostrado. No puedo evitar destacar, de que jamás, salí de la de su despacho sin escuchar frases de ánimo y apoyo que me daban ganas de sacar lo mejor de mí como investigador. Con toda mi admiración tanto de directora como de persona. A César Quijada por sus extensas discusiones científicas que han sido un aporte valioso a la formación que he recibido durante estos últimos años en la investigación. Sin su apoyo y su dedicación, este trabajo no hubiera sido posible.

Al Dr. Diego Cazorla, por su colaboración, sus sugerencias y consejos acerca de los resultados que hemos obtenido y para mejorar el trabajo realizado.

Al Dr. Ramiro Ruiz Rosas, por sus consejos respecto al trabajo experimental, por guiarme como investigador en el mundo de la electroquímica y por su especial apoyo.

A Dr. Francisco Montilla y Dr. Paco Huerta por ofrecerme sus ayudas cuando lo necesitaba.

A Dr. Carlos, Dr. Abdelghani, Dr. Raúl Berenguer y al futuro Dr. David. Por estar conmigo paso a paso en mi iniciación en la parte experimental y enseñarme cada rincón del laboratorio.

Al AECI por la financiación a través de la concesión de una beca para la realización de esta tesis doctoral.

A David y Omar, por su amistad, comprensión, apoyo y por todos los buenos momentos compartidos.

A mis compañeros del Grupo, por su apoyo, ánimo que me han transmitido y por la ayuda, consejos que durante este tiempo me han prestado.

A Javier Medina y Toya por solucionarme todos los problemas que me han cruzado durante estos años.

A mis amigos, especialmente: Hassane, Mohamed, Tijani, Haroun, Issam, Bouchra, Imane, Faouzia, por estar siempre ahí, apoyándome, escuchándome, y animándome y por transmitirme el calor de mi tierra y de familia, porque seguro sin ellos no hubiera sido posible aguantar, lo de estar lejos de mis seres queridos.

También quiero dar mi profundo agradecimiento a mi madre y mi hermano por estar a mi lado en todo, en lo malo y lo bueno, especialmente a mi madre por todas estas oraciones para que Dios me de todo lo mejor de este mundo.

A mi Padre, aunque ya no está conmigo en esta vida, pero siempre he sentido que está muy cerca de mi alma, apoyándome y animándome de que yo, sí puedo con todo.

A mi tío Abdellah, mi tía Zohra, Sanae, Siham y Mohamed, os agradezco de corazón por el inmerso cariño, apoyo y confianza y por acogerme en vuestra familia.

Finalmente a Intissar, por ser mi mujer, mi amiga y todo en este mundo, por ser paciente, por su dulce sonrisa aportada día a día, que me ha hecho olvidar todo lo duro durante la realización de esta tesis, y en la vida en general.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

A l'Intissar



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

A mis padres

ÍNDICE

Capítulo 0: Objetivos y escritura de la Tesis

I. Introducción	1
II. Objetivos.....	2
III. Estructura de la Tesis.....	3
IV Referencias.....	6

Capítulo I. Introducción general.

I. Contaminación del agua.....	7
II. Métodos de tratamiento de aguas residuales.....	9
III. Tratamientos para la eliminación de metales pesados en aguas residuales	10
1. Precipitación química.....	11
2. Recuperación con disolvente	11
3. Tecnología de membrana.....	12
4. Intercambio iónico	12
5. Adsorción	13
5.1. Parámetros de adsorción	14
6. Electroadsorción	16
IV. Carbón Activado como adsorbente en fase acuosa.....	19
V. Adsorción de plomo sobre carbón activado.....	23
VI. Modificación de la química superficial de los carbones activado.....	27
1. Modificación química.....	27
2. Modificación electroquímica.....	28
VII. Referencias.....	30

Capítulo II. Materiales y técnicas experimentales.

I. Introducción	41
II. Carbones Activados	41
III. Caracterización de los carbones activados.....	42
1. Adsorción Física de Gases	42
2. Caracterización de la Química Superficial.....	45

2.1.	Desorción a Temperatura Programada (DTP)	45
2.2.	pH de carga cero (PH _{PZC})	48
3.	Técnicas y métodos electroquímicos	48
3.1.	Voltametría cíclica	48
3.2.	Dispositivo electroquímico utilizado en la electroadsorción y modificación electroquímica.....	51
4.	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	54
5.	Espectroscopia de emisión por plasma de acoplamiento inductivo.....	55
IV.	Referencias.....	58

Capítulo III. Caracterización de los carbones activados

I.	Introducción	61
II.	Caracterización Textural.....	61
III.	Caracterización estructural	68
IV.	Caracterización de la Química Superficial.....	69
1.	pH de carga cero	69
2.	Desorción a Temperatura Programada (DTP).....	72
V.	Caracterización electroquímica.....	76
VI.	Conclusiones	78
VII.	Referencias.....	79

Capítulo IV. Modificación electroquímica de diferentes carbones activados

I.	Introducción	81
II.	Experimental.....	82
1.	Modificación química.....	82
2.	Modificación electroquímica.....	83
III.	Resultados y discusión.....	83
1.	Modificación química de los carbones activados estudiados.....	84
2.	Modificación electroquímica de los carbones activados	88
2.1.	Modificación anódica	88
2.1.1.	Selectividad de la modificación electroquímica de los CAs en condiciones anódicas.	96
2.2.	Modificación catódica.	101
3.	Caracterización de la textura porosa	106

4.	Caracterización electroquímica: voltametría cíclica	111
IV.	Conclusiones	123
V.	Referencias	125

Capítulo V. Adsorción de plomo sobre carbones activados en disolución acuosa

I.	Introducción.....	130
II.	Métodos experimentales.....	131
1.	Isotermas de adsorción en disolución.....	131
2.	Modelos empíricos de adsorción	133
2.1.	Isoterma de Langmuir.....	134
2.2.	Isoterma de Freundlich.....	136
3.	Obtención de las isotermas de adsorción	137
4.	Cinética de Adsorción.....	138
4.1.	Modelo de pseudo primer orden	139
4.2.	Modelo de pseudo segundo orden.....	139
III.	Resultados y discusión	140
1.	Isotermas de adsorción	140
1.1.	Isotermas de Adsorción de Pb(II) a pH 2	140
1.1.1.	Modelo de Langmuir.....	141
1.1.2.	Modelo de Freundlich.....	144
1.2.	Isotermas de Adsorción de Pb(II) a pH 5	145
1.2.1.	Modelo de Langmuir.....	146
1.2.2.	Modelo de Freundlich.....	148
2.	Influencia del pH en la adsorción de plomo.....	150
3.	Estudio cinético	154
3.1.	Estudio cinético a pH 2.	154
3.1.1.	Cinética de adsorción de plomo sobre el carbón activado granular (W).....	154
a)	Modelo cinético de pseudo primer orden	155
b.	Modelo cinético de pseudo segundo orden	156
3.1.2.	Cinética de la adsorción de plomo sobre la tela de carbón activado EX27	158
a.	Modelo cinético de pseudo primer orden	159
b.	Modelo cinético de pseudo segundo orden	161
3.2.	Estudio cinético a pH 5	161
3.2.1.	Cinética de adsorción de plomo sobre el carbón activado granular W	162
a.	Modelo cinético Pseudo primer orden	163
b.	Modelo cinético de pseudo segundo orden	165
3.2.2.	Cinética de adsorción de plomo sobre tela de carbón activado EX27	166

a.	Modelo cinético de pseudo primer orden	167
b.	Modelo cinético de pseudo segundo orden	168
3.3.	Análisis de los resultados.....	170
IV.	Conclusiones	172
V.	Referencias	173

Capítulo VI. Electroadsorción del plomo sobre carbones activados

I.	Introducción	179
II.	Experimental.....	180
III.	Resultados y discusión.....	181
1.	Tratamiento electroquímico de plomo en ausencia de carbón activado	181
2.	Electroadsorción de plomo a pH 2	184
2.1.	Estudio cinético	186
3.	Electroadsorción a pH 5	188
4.	Adsorción/Electroadsorción de plomo sobre el carbón activado modificado electroquímicamente.....	191
4.1.	Adsorción sobre carbones activados modificados	191
4.2.	Electroadsorción sobre carbones activados modificados	192
IV.	Conclusiones	195
V.	Referencias	196
	Capítulo VII. Conclusiones generales.....	198

Capítulo 0:

Objetivos y estructura de la Tesis

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Índice

I.	Introducción	1
II.	Objetivos.....	2
III.	Estructura de la Tesis.....	3
IV	Referencias.....	6

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Capítulo 0: Objetivos y estructura de la Tesis

I. Introducción

El incremento en los niveles de contaminación del agua, debido a la presencia de metales pesados provenientes de efluentes industriales, pone en riesgo a la salud humana [1]. Los metales pesados como el plomo, está considerado como uno de los grupos más peligrosos debido a que no es biodegradable, su alta toxicidad a bajas concentraciones y su capacidad de bioacumularse en los organismos que los ingieren. Este metal pesado puede liberarse al medio ambiente por diversas maneras, entre las que se pueden mencionar: las industrias dedicadas al procesamiento de baterías ácidas de plomo, pulpa de papel, petroquímicas, refinerías, impresión, pigmentos, material fotográfico, fabricación de explosivos, cerámica, vidrio, pintura, galvanoplastia, manufactura de tetraetilo de plomo, entre otras, representan solo algunos ejemplos de fuentes de contaminación [2].

Las técnicas más utilizadas para eliminar plomo de las aguas residuales incluyen intercambio iónico, precipitación química, ósmosis inversa, evaporación, filtración por membrana y adsorción [3]. La adsorción en carbón activado es una técnica eficaz, ya que permite la eliminación de trazas de plomo en disolución [4]. Para mejorar la capacidad de adsorción del material aplicando un potencial eléctrico controlado, esta técnica se llama la electroadsorción.

Los carbones activados (CAs) son adsorbentes que presentan un elevado desarrollo de porosidad, una considerable superficie interna y un cierto contenido de grupos funcionales superficiales. La química superficial del carbón activado juega un papel muy importante en los procesos de adsorción y ésta puede modificarse mediante diferentes métodos químicos seleccionando el agente oxidante o reductor adecuado. Sin

embargo, Los métodos electroquímicos presentan varias ventajas [5]: (i) uno de los reactivos es el electrón, que puede ser fácilmente suministrado por una fuente de corriente continua (CC) y no necesita ningún transporte o manipulación, (ii) se puede aplicar in situ, (iii) el tratamiento puede ser interrumpido inmediatamente y se puede ejecutar a temperatura ambiente y presión atmosférica, (iv) las condiciones de reacción pueden ser reproducidas de forma muy precisa, y (v) los procesos de oxidación y reducción son más selectivos y controlados fácilmente mediante la medición del potencial de electrodo.

II. Objetivos

Los objetivos de este trabajo de tesis son los siguientes:

- Estudiar la adsorción del plomo sobre diferentes tipos de carbón activado comercial (granular y telas de carbón activado) mediante la obtención de las isothermas de adsorción y la realización de un estudio cinético.
- Se analizará el efecto del tratamiento electroquímico en las propiedades texturales y química superficial de los carbones activados empleados en los experimentos de adsorción del plomo. Los tratamientos electroquímicos se realizarán a corriente constante mediante una celda electroquímica tipo filtro-prensa y las variables que se estudiarán serán la polaridad del electrodo (catódica o anódica), la corriente aplicada y el tipo de electrolito. El método electroquímico se comparará con la oxidación química convencional mediante distintos agentes oxidantes en fase líquida.
- Estudiar y analizar el efecto del campo eléctrico en la capacidad de adsorción del plomo en disolución (electroadsorción). Estudiar la influencia de los parámetros electroquímicos en dicho fenómeno (potencial aplicado y electrolito). Así como la influencia de la configuración del carbón activado en dicho proceso electroquímico).

III. Estructura de la Tesis

La presente Tesis Doctoral se divide en 7 capítulos:

Capítulo I. Introducción general.

En este capítulo se discute, en primer lugar, la problemática medioambiental de la contaminación del agua y particularmente la producida por metales pesados, y la importancia de desarrollar métodos efectivos para el tratamiento de aguas. A su vez, este capítulo revisa los métodos de adsorción en carbón activado como una de las mejores tecnologías para la eliminación de los metales pesados. Se discute también los métodos químicos y electroquímicos para la modificación de la química superficial de los carbones activados. Por último, se presentan los resultados publicados relacionados con la adsorción del plomo sobre diferentes tipos del carbón activados y con la electroadsorción.

Capítulo II. Materiales y técnicas experimentales.

En este capítulo se describe en primer lugar las diferentes técnicas experimentales empleadas para el desarrollo de esta investigación:

- Adsorción física de gases (N_2 y CO_2)
- Desorción a temperatura programada (DTP).
- Microscopía electrónica de barrido (SEM).
- Espectroscopía de emisión por plasma de acoplamiento inductivo (ICP)
- Voltametría cíclica
- Electrolisis a corriente constante.

En segundo lugar se describe los carbones activados comerciales seleccionados para los procesos de adsorción y la electroadsorción de plomo y en el tercer lugar se describe el dispositivo electroquímico utilizado en la electroadsorción de plomo y modificación electroquímica de los carbones activados.

Capítulo III. Caracterización de los carbones activados

En este capítulo se presenta los resultados que hemos obtenido de la caracterización de los carbones activados comerciales con las diferentes técnicas experimentales utilizadas.

Capítulo IV. Modificación electroquímica de diferentes carbones activados.

Este capítulo presenta un estudio de la influencia del tratamiento electroquímico en las propiedades texturales y química superficial de los carbones activados utilizados en esta tesis. En este caso, se analiza el efecto de la polaridad del electrodo (tratamiento catódico o anódico), de la intensidad de corriente y del electrolito (pH) y también presenta un estudio comparativo entre la oxidación electroquímica y la oxidación química convencional mediante distintos agentes oxidantes en fase líquida.

Este capítulo ha dado lugar a los siguientes artículos:

- Electrooxidation methods to produce pseudocapacitance-containing porous carbons. *Electrochemistry* 2013; 81(10): 1-7.
- Tailoring the surface chemistry of activated carbon cloth by electrochemical methods. Aceptado en *Journal ACS Applied Materials & Interfaces*

Capítulo V. Adsorción de plomo sobre carbones activados en disolución acuosa.

En este capítulo se ha estudiado la adsorción de plomo en disolución acuosa sobre los cuatro carbones activados comerciales. Se ha analizado el efecto de la concentración inicial y pH. Los datos de equilibrio se ajustaron a los modelos de Langmuir y Freundlich de isothermas de adsorción. Además, se ha estudiado la cinética del proceso de adsorción mediante diferentes modelos cinéticos.

Capítulo VI. Electroadsorción del plomo sobre carbones activados

Este capítulo analiza el uso de la electroadsorción sobre los diferentes carbones activados, granular o en telas, para eliminar plomo de disoluciones acuosas. Primero, se ha analizado y estudiado el efecto del campo eléctrico en la capacidad de adsorción del plomo. También ha estudiado la influencia de los parámetros electroquímicos en dichos fenómenos, así como la influencia de la configuración del tipo de carbón activado en

dicho tratamiento electroquímico. Además , se ha estudiado el efecto de la modificación electroquímica del carbón activado en su capacidad de adsorción y electroadsorción.

Este capítulo ha dado lugar al siguiente artículo:

- Adsorption and electroadsorption of lead on activated carbons with different forms (en preparación).

Capítulo VII. Conclusiones generales

En este último capítulo se resumen las conclusiones más relevantes que se han extraído de esta Tesis.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

IV. Referencias

- [1] Sekar M, Sakthi V, Rengaraj S. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell. *J Colloid Interface Sci* 2004;279:307-13.
- [2] Dwivedi CP, Sahu J, Mohanty C, Mohan BR, Meikap B. Column performance of granular activated carbon packed bed for Pb (II) removal. *J Hazard Mater* 2008;156:596-603.
- [3] Sulaymon AH, Abid BA, Al-Najar JA. Removal of lead copper chromium and cobalt ions onto granular activated carbon in batch and fixed-bed adsorbers. *Chem Eng J* 2009;155:647-53.
- [4] Sreejalekshmi KG, Krishnan KA, Anirudhan TS. Adsorption of Pb(II) and Pb(II)-citric acid on sawdust activated carbon: Kinetic and equilibrium isotherm studies. *J Hazard Mater* 2009;161:1506-13.
- [5] Pletcher D, Walsh FC. *Industrial electrochemistry*. : Springer, 1990.



Capítulo I:

Introducción general

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Índice

I.	Contaminación del agua	7
II.	Métodos de tratamiento de aguas residuales.....	9
III.	Tratamientos para la eliminación de metales pesados en aguas residuales	10
1.	Precipitación química	11
2.	Recuperación con disolvente	11
3.	Tecnología de membrana.....	12
4.	Intercambio iónico	12
5.	Adsorción	13
5.1.	Parámetros de adsorción	14
6.	Electroadsorción	16
IV.	Carbón Activado como adsorbente en fase acuosa.....	19
V.	Adsorción de plomo sobre carbón activado.....	23
VI.	Modificación de la química superficial de los carbones activado.....	27
1.	Modificación química.....	27
2.	Modificación electroquímica.....	28
VII.	Referencias.....	30

Capítulo I: Introducción general

I. Contaminación del agua

En la actualidad se estima en más de un millón de sustancias diferentes las que son introducidas en las aguas naturales a través de los vertidos antropogénicos [1]. Muchas de ellas no son consideradas tóxicas, si bien pueden alterar las características organolépticas del agua o perturbar severamente el ecosistema. Otras, en cambio, si son directamente nocivas para los seres vivos.

Los problemas de contaminación de las aguas tienen su origen en la Revolución Industrial, hace aproximadamente unos 200 años y como resultado un rápido aumento de la población mundial [2]. La industrialización condujo a una urbanización muy localizada creando problemas en la calidad y en la cantidad del agua disponible. El primer suceso para los problemas de calidad del agua se presentó con motivo de la contaminación fecal y orgánica por la falta de tratamiento de aguas residuales en zonas de alta densidad poblacional [3].

Los cursos naturales de agua han sido desde tiempo inmemorial los receptores, directos o indirectos, de los desechos líquidos que el hombre ha generado debido a su propia actividad. En un principio, eran capaces de soportar las cargas contaminantes que a los ríos se vertían merced a su carácter autodepurador. Posteriormente, al crearse grandes asentamientos urbanos, se incrementó notablemente la cuantía de los vertidos. En consecuencia en los cursos fluviales se produjeron graves alteraciones en la calidad de sus aguas, con los subsiguientes peligros para la salud de las poblaciones situadas aguas abajo. Estos riesgos se debían principalmente a que la carga orgánica transportada

podría servir de vehículo para la aparición de enfermedades infecciosas y por tanto, para la propagación de epidemias.

Desde entonces, los esfuerzos para lograr la eliminación de los contaminantes generados por el hombre no han sido capaces de ajustarse ni al ritmo de incremento en la cantidad de desechos industriales, ni al crecimiento demográfico. Esto a menudo ha provocado la transformación de las aguas de ríos, lagos y costas en depósitos de residuos en los que el equilibrio natural está seriamente perturbado y en muchos casos totalmente roto [4].

Al contrario que muchos contaminantes orgánicos los metales pesados, generalmente no se eliminan de los ecosistemas acuáticos por procesos naturales debido a que no son biodegradables [5,6]. Por el contrario son muy contaminantes y sufren un ciclo global eco-biológico, donde las aguas naturales son el principal camino [7]. Debido a la toxicidad y muy especialmente a su comportamiento bioacumulativo, el contenido en metales pesados tiene un gran significado como indicador de la calidad ecológica de todo flujo de agua [7,8].

Asimismo los metales pesados tienen tendencia a formar compuestos, con sustancias minerales (carbonatos, sulfatos, etc.) y en mayor grado con sustancias orgánicas, mediante fenómenos de intercambio iónico, adsorción, quelación, por lo que se acumulan en el medio ambiente, principalmente en los sedimentos de ríos, lagos y mares [2,4].

Las altas concentraciones de metales pesados en las aguas de corrientes fluviales asociados a sulfuros tales como el As, Cd, Cu, Pb y Zn pueden atribuirse a la minería y son causa del fuerte impacto en el medio ambiente. En cambio, otros metales no-sulfurosos como el Cr, Ni y Hg posiblemente indican una contaminación antropogénica de metales pesados que están estrechamente asociados con las descargas industriales [9].

La contaminación del agua por el plomo se origina por sus sales solubles en agua y, a pesar de que todos los compuestos de plomo son tóxicos en diferente medida, los más tóxicos son los compuestos orgánicos [10].

II. Métodos de tratamiento de aguas residuales

Las aguas urbanas presentan contaminantes, tanto orgánicos como inorgánicos, muy similares de una ciudad a otra en cuanto a naturaleza y concentración, y por tanto las formas de tratarlas no difieren mucho de una ciudad a otra [11]. Sin embargo, los vertidos industriales, debido a su gran diversidad, necesitan un estudio propio en cada industria y por lo tanto procesos diferenciados para cada una de ellas. El objetivo principal del tratamiento de aguas residuales de origen industrial es conseguir que el agua tenga unas cualidades mejores que el vertido inicial.

Por lo general se tiende a un tratamiento separado, en función de las características del efluente. El procedimiento más frecuentemente seguido para la depuración de efluentes en la industria, y que ha permanecido más o menos invariable desde 1980 es el tratamiento en estaciones depuradoras. Debido a la heterogeneidad en la composición de estas aguas, este tipo de tratamientos discurre a través de varias etapas que mejoran sucesivamente la calidad de estas aguas residuales.

- **Pretratamiento:** muy empleado en la industria; se emplea sobre todo para eliminar los posibles elementos que pueden afectar al sistema de depuración posterior, como sólidos gruesos, arenas, fibras, etc. En la industria, este pretratamiento incluye el desengrasado y la neutralización, siendo muchas veces suficiente para poder ser asimilado a un vertido urbano.

- **Tratamiento primario:** el objetivo de este tratamiento consiste en la eliminación de los sólidos en suspensión y, dado que una parte de estos suelen ser orgánicos, sirve para eliminar parte de la demanda biológica de oxígeno (DBO) y de la demanda química de oxígeno (DQO). Algunos ejemplos de tratamiento primario son homogeneización, coagulación floculación-neutralización y sedimentación-flotación.

- **Tratamiento secundario:** oxidación biológica de la mayoría de la carga orgánica que contribuye a la DQO de estos efluentes. El tratamiento biológico es el método de tratamiento final de las aguas residuales industriales más ampliamente utilizado [12].

Con este tratamiento se consigue disminuir la DQO desde los valores típicos entre 1500-4000 ppm hasta valores tan aceptablemente bajos como 250-500 ppm. Además, en los últimos años se han incluido procesos de nitrificación y desnitrificación con objeto de conseguir unas aguas tratadas que cumplan las exigentes normativas de la Unión Europea.

- **Tratamiento terciario:** en este apartado se incluyen multitud de procesos (adsorción, intercambio iónico, ultrafiltración, ósmosis inversa, electrodiálisis, “stripping”, desinfección, oxidación-reducción, etc.), con objeto de eliminar distintos contaminantes específicos, o mejorar la calidad del agua residual tras el tratamiento secundario. Es muy utilizado en la industria por la gran complejidad de la eliminación de algunos contaminantes y depende mucho del uso posterior que se hace del agua ya depurada. Aunque se ha considerado como un tratamiento de afino para sustraer los contaminantes que no podían ser eliminados en las fases anteriores, se ha convertido en un tratamiento de uso corriente y en el caso de las aguas industriales es el único que se realiza (a nivel industrial), ya que se trata de eliminar contaminantes muy específicos.

III. Tratamientos para la eliminación de metales pesados en aguas residuales

Si se tienen en cuenta los efectos que tienen los metales pesados, debido a su presencia en el agua, es evidente que se hace necesaria su eliminación. Las industrias se ven obligadas a reducir la cantidad y la peligrosidad de sus vertidos al medio ambiente, a causa de las presiones legales, sociales y económicas. Este hecho ha conducido a que dichas industrias concentren sus esfuerzos en evacuar vertidos más limpios y en reciclar o reutilizar su contenido en proporciones significativas. Un proceso que se lleve a cabo en ciclo cerrado, es el máximo objetivo, donde todos los desechos serían reciclados y la única salida de este ciclo sería productos que pudieran venderse.

Algunas de las tecnologías utilizadas en la separación de metales de los efluentes líquidos, para su posterior reutilización son la precipitación química, la recuperación

con disolvente, técnicas de adsorción y de intercambio iónico y procesos basados en tecnología de membrana. A continuación se describen brevemente:

1. Precipitación química

La precipitación química se considera el tratamiento estándar para la eliminación de metales de todo tipo de aguas. La capacidad de eliminación de los metales de la disolución depende principalmente de dos factores [13]:

- a) La solubilidad de la especie más soluble del metal que puede formarse, la cual es función del producto de solubilidad, del pH del medio y de la concentración de las especies precipitantes.
- b) La facilidad de separación del sólido de la disolución acuosa.

Estos factores hacen que la precipitación sea poco efectiva cuando el metal se encuentra en concentraciones muy bajas, ya que se necesita un exceso de agente precipitante para llegar a formar un precipitado, y en muchos casos la partícula sólida formada no tiene estabilidad suficiente para separarse de la disolución.

Para superar estas dificultades suele utilizarse un tratamiento de coprecipitación. La coprecipitación consiste en añadir hidróxido de hierro o de aluminio juntamente con el agente precipitante, con el fin de que actúen como coagulantes o bien que adsorban los metales que no han precipitado en las voluminosas estructuras que forman los hidróxidos metálicos.

2. Recuperación con disolvente

Es una de las tecnologías de separación más establecidas para la eliminación de metales contaminantes en efluentes industriales [14]. Este proceso se utiliza sobre todo, en procesos a gran escala, donde las concentraciones del contaminante son elevadas. Los disolventes utilizados son cada vez más selectivos, lo que permite separar moléculas específicas de la fase acuosa, mientras que el resto quedan retenidas. La recuperación con disolvente tiene una gran aplicación comercial en aquellos casos en los que se requiera una separación selectiva de iones metálicos. Este procedimiento consiste en poner en contacto un disolvente orgánico (no polar) con la corriente de agua residual y los iones metálicos se transfieren a la fase orgánica formando un complejo metálico

insoluble en agua. Cuando la fase orgánica está cargada se vuelve a poner en contacto con otra fase acuosa extractante, así los iones metálicos vuelven a transferirse a esta nueva disolución acuosa que será devuelta de nuevo al proceso (reextracción). Esta tecnología requiere el empleo de grandes volúmenes de agentes orgánicos extractantes, lo que hace incrementar los costes económicos. Cuando las concentraciones de contaminante se encuentran por debajo de los 5 g.L^{-1} , este proceso no resulta económicamente viable.

3. Tecnología de membrana

Una membrana es una barrera semipermeable, a través de la cual sólo pueden difundirse determinadas especies químicas. Históricamente la tecnología de membrana ha tenido una vasta aplicación en el tratamiento y desalinización del agua a través de la osmosis inversa. En este proceso se aprovecha una diferencia de presión a través de la membrana para superar el gradiente de presión osmótica. Bajo estas condiciones los iones no pueden atravesar la membrana y así son separados del disolvente.

4. Intercambio iónico

Cuando las concentraciones de metal en los efluentes son bajas, el uso de membranas o la recuperación con disolvente, pierden sus ventajas y no son efectivos. En este caso, se requiere otra tecnología alternativa: el intercambio iónico. Se trata de un mecanismo de interacción electrostática, debido a las fuerzas de atracción que tienen lugar cuando un ión de una disolución se intercambia por otro ión de igual signo que se encuentra unido a una partícula sólida inmóvil.

La mayoría de los materiales geológicos presentan una carga negativa inherente sobre su superficie por lo que la interacción aparece fundamentalmente con cationes en disolución. Normalmente se trata de un proceso rápido y reversible, y depende en gran medida de la fuerza iónica del agua. A fuerza iónica alta existe una gran competencia entre los cationes solubles en disolución por los sitios de intercambio sobre la superficie del sólido.

5. Adsorción

La adsorción consiste en la migración de algunas sustancias de la fase gaseosa o líquida hacia la superficie de un sustrato sólido. El fenómeno de adsorción se da de forma natural en sistemas físicos, biológicos y químicos. Además, las operaciones de adsorción que emplean sólidos como el carbón activado y las resinas sintéticas son muy utilizadas en aplicaciones industriales y en la purificación de aguas residuales.

El proceso de adsorción implica la transferencia de una sustancia de una fase a la acumulación o concentración en la superficie de otra. La superficie donde queda acumulada la sustancia es el adsorbente, y el material concentrado o adsorbido es el adsorbato. El fenómeno de adsorción es distinto del de absorción, proceso en el cual la sustancia transferida de una fase a otra (por ejemplo líquida), interpenetra en la segunda fase para formar una “disolución”. El término general de “sorción”, engloba ambos procesos.

Mediante el proceso de adsorción física las especies pueden adsorberse en varias capas consecutivas de una forma rápida y reversible, dependiendo básicamente del pH de la disolución y de la naturaleza química de la especie adsorbida.

La adsorción física está causada principalmente por las fuerzas de Van der Waals y la electrostática suele ser una interacción fuerte, mucho más intensa que las interacciones físicas comunes, dándose éstas entre las moléculas del adsorbato y los átomos que componen la superficie del adsorbente. El proceso puede ser más lento que el proceso de quimisorción suele ser más rápido.

La adsorción química o quimisorción es debida a fuerzas de naturaleza química. Fundamentalmente es un proceso que depende de la temperatura, de la naturaleza química del sólido y de la concentración de la especie adsorbato.

Ambos tipos de adsorción no tienen porqué darse de una forma independiente. De hecho es sabido que en sistemas naturales se dan diversas formas de adsorción en la misma superficie sólida.

El carbón activado es el adsorbente más usado para eliminar impurezas de naturaleza orgánica en las aguas residuales. Su superficie no polar y su bajo coste ha hecho de él el

adsorbente elegido para eliminar una amplia gama de contaminantes como los compuestos aromáticos o los pesticidas. Sin embargo, como es no-selectivo, algunos compuestos orgánicos que son típicamente inocuos, y que con frecuencia se encuentran a concentraciones más elevadas que otros contaminantes más peligrosos, pueden interferir en la eliminación de dichos contaminantes más perjudiciales.

5.1. Parámetros de adsorción

La eliminación de sustancias mediante los procesos de adsorción sobre sólidos requiere un conocimiento previo de las condiciones más favorables en las que se produce este fenómeno. Los procesos de adsorción dependen de la naturaleza de la sustancia que se va a adsorber (adsorbato) y de la estructura o las características del sólido adsorbente. Si se considera que el adsorbato es un catión metálico, el proceso de adsorción depende de las condiciones experimentales [14] como el pH, la concentración de metal y adsorbente, la competencia con otros iones y del tamaño del ión.

Para conocer la posibilidad que un material tiene para ser utilizado como adsorbente, es necesario conocer cuáles son las condiciones óptimas para conseguir la máxima recuperación de metal. Por lo tanto es preciso determinar los principales parámetros que afectan al sistema adsorbato-adsorbente. Los parámetros más habituales en este tipo de estudio son:

- **Tiempo de equilibrio**

La adsorción es un proceso en el que intervienen diversas etapas [15]: difusión externa, difusión interna, fijación superficial. Por lo tanto para cada sistema metal-adsorbente se establecen unos equilibrios determinados y la velocidad de adsorción dependerá fundamentalmente de la naturaleza de estas relaciones. En todos los procesos de adsorción es necesario conocer el tiempo que el sistema tarda en alcanzar el equilibrio, es decir el momento a partir del cual, por más que se mantenga el contacto entre el adsorbato y el metal no se producirá más adsorción.

- **Efecto del pH**

El pH es uno de los factores más importantes que afectan en la adsorción [16]. Los metales en disolución acuosa se encuentran diferentes especies químicas en función del

pH de la disolución. Este hecho es un indicativo de la fuerte dependencia que existirá entre el pH de la disolución y la posibilidad de recuperación del metal, ya que si varían las características de las especies, sobre todo volumen y carga total, también varían las posibles interacciones entre el metal y la superficie del material adsorbente.

Además, cabe considerar que la superficie del material se puede ver afectada al ponerse en contacto con disoluciones ácidas o básicas, provocando reacciones con su superficie que modifiquen la capacidad de establecer interacciones con el metal. Una variación del pH provoca modificaciones en los grupos funcionales que se encuentran en la superficie del adsorbente, pudiendo alterar la capacidad de interacción con las especies metálicas.

- **Efecto del medio iónico**

Otro de los efectos importantes a considerar cuando se quieren eliminar metales de los efluentes industriales, es el medio en el que se encuentra la disolución metálica, ya que la presencia de otras especies orgánicas e inorgánicas en la disolución puede interferir en la recuperación del metal. Por este motivo, es necesario estudiar qué efecto puede provocar la presencia de los residuos de los reactivos más habituales, que pueden encontrarse junto con el metal en las aguas residuales. Entre dichas sustancias encuentra el NaCl.

Los iones Na^+ pueden competir con el metal para ocupar los huecos del material adsorbente. A su vez, los iones Cl^- pueden formar cloro complejos, especies neutras o con carga con características físicas y químicas diferentes que hacen variar las condiciones de disponibilidad del metal para ser adsorbido por el adsorbente.

Uno de los parámetros más importantes de los estudios de adsorción es el efecto de la concentración inicial del metal, ya que normalmente un aumento de la cantidad de metal en disolución permite aumentar su adsorción. Este aumento está causado por el equilibrio que se establece entre el metal en disolución y el metal adsorbido por el material adsorbente, equilibrio que depende en cada caso de la cantidad de metal inicial de la disolución.

Para conocer la efectividad de un adsorbente es necesario conocer cuál es la cantidad máxima de metal (capacidad máxima) que puede adsorber.

- **Influencia de la temperatura en la adsorción**

Es bien conocido que la temperatura es uno de los factores que más influyen en los procesos de adsorción [17]. De manera general, se puede afirmar que aumentos en la temperatura desfavorecen los procesos de adsorción; sin embargo, se encuentran múltiples ejemplos de lo contrario, sobre todo en fase líquida [18,19].

6. Electroadsorción

En general, la electrosorción se define como un fenómeno de adsorción inducida por una diferencia de potencial sobre la superficie de un electrodo [20]. Específicamente, cuando un campo eléctrico externo se impone entre dos electrodos sumergidos en una disolución electrolítica, los iones cargados son forzados a moverse hacia los electrodos de carga opuesta, lo que da lugar a una separación de cargas a través de la interface electrodo/disolución [21]. Este fenómeno puede mejorar notablemente la capacidad de adsorción de los carbones activados sin ser necesaria su impregnación, puesto que, en función del potencial aplicado, se modifica la densidad electrónica del adsorbente pudiendo favorecer la interacción con las especies iónicas en la disolución [22]. En la interface electrodo/ disolución se establece la double capa eléctrica, en la que la carga en el electrodo se compensa por la contra-carga iónica en la interface del electrolito [23].

Históricamente, el trabajo pionero de electroadsorción fue realizado por Grahame, que estudió la adsorción a potencial controlado de un agente tensioactivo no iónico n-octanol en 1946 [24]. El concepto inicial de retención de los iones en la doble capa eléctrica fue introducido por Caudle y col. en 1960 en la descripción de los condensadores de flujo continuo utilizando electrodos porosos de carbón activado para la desalinización de agua de mar [25,26]. En 1970, Johnson et col. [27,28] realizaron investigaciones similares que demostraron la adsorción preferencial de iones divalentes en electrodos de carbón poroso.

Más recientemente, en la década de 1980, se inició el trabajo de la desalación con electrodos de carbones activados [29,30], utilizando una columna vertical con dos electrodos separados de carbón activado. De esta forma se eliminan contaminantes de iones inorgánicos con altas concentraciones.

Bán y col. [23] discutieron los fundamentos de la electroadsorción sobre carbón activado, como tratamiento de eliminación de contaminantes procedentes de efluentes industriales. Con el paso del tiempo se ha ido recopilando más información acerca el proceso de electroadsorción.

Afkhami y col. [31] investigaron la eliminación de las especies Cr(VI), Mo(VI), W(VI), V(IV) y V(V) procedentes de aguas residuales industriales. Para ello, emplearon los procesos de adsorción y electroadsorción sobre telas de carbón activado en medio ácido. Como conclusiones obtuvieron que la adsorción de todos los iones, excepto el V (IV) mejoraba en presencia de un campo eléctrico.

Morallón y col. [32] estudiaron el proceso de electroadsorción de arsénico disuelto en aguas sobre materiales carbonosos utilizando una microbalanza de cristal de cuarzo electroquímica. En este caso, la capacidad de adsorción del material carbonoso poroso se modifica por la aplicación de una diferencia de potencial eléctrico.

Bain y col. [22] focalizaron su estudio en el proceso de electroadsorción y electrodesorción de arsénico disuelto en presencia de metales pesados (Cr, Ni y Fe) sobre un carbón activado granular. Una de sus conclusiones fue que la aplicación de un potencial anódico en el rango de 1.0-1.5 V, permite mejorar notablemente la capacidad de adsorción del carbón activado. Considerando una concentración inicial de As en la disolución de 85.7 $\mu\text{g/l}$ y una concentración de adsorbente de 0.15 g/l, la cantidad de As adsorbida es de 68.9 $\mu\text{g/l}$ durante un tiempo de 24 horas aplicando un potencial anódico de 1.5 V.

Asimismo, Bayram y Ayranci [33] estudiaron el comportamiento de diferentes adsorbatos: ácido benzoico, ácido ftálico y ácido nicotínico, con una estructura basada en ácidos orgánicos aromáticos. Aplicaron un campo eléctrico sobre disoluciones acuosas que contenían dichos adsorbatos e hicieron una comparativa en cuanto a la eficiencia del proceso de electroadsorción sobre una tela de carbón activo comercial.

La Tabla I.1 resume las diferentes investigaciones previas del carbón activado asistido en los procesos de electroadsorción.

Tabla I.1. Investigaciones previas de electroadsorción sobre carbones activados.

Adsorbente	Adsorbato	Capacidad máxima de adsorción (mg/g)	Referencia
Resina Poliacrilonitrilo	Fenol	225.8	[34]
Fibras de carbón activado (comercial)	Ácido naftalenosulfónico	320.0	[23]
	Alcohol bencílico	210.0	
	Ácido naftoico	200.0	
Tela de carbón activado (comercial)	Bentazona	30.5	[35]
Spectracarb 2225 (comercial)	romo (VI)	7.3	[31]
Fibras de carbón activado (comercial)	Los iones fenóxido	207.0	[36]
	p-Nitrofenol	407.6	
	Dodecil Benceno Sulfonato de Sodio	766.7	
Fibras de carbón activado (comercial)	Uranio	5.0	[37]
Resina de Poliacrilonitrilo	Anilina	315.7	[38]
Resina de Poliacrilonitrilo	m-Cresol	367.7	[39]
NFEN 12915 (comercial)	Metribuzin	210.0	[40]
Spectracarb 2225 (comercial)	Nitrato	1.1	[41]
	Nitrito	0.8	
Carbón de coco	Fenol	188.0	[42]
Spectracarb 225 (comercial)	Xantato de Etilo	1120.3	[43]
	tiocianato	823.3	

IV. Carbón Activado como adsorbente en fase acuosa

El uso de estos materiales se remonta al año 2000 a.C. cuando ya en el Antiguo Egipto se utilizaban tanto en el campo de la medicina como para la purificación de aguas [44].

Actualmente, entre los usos del carbón activado cabe resaltar las aplicaciones medio ambientales, en las cuales los carbones activados son adsorbentes muy apreciados por sus propiedades. Tanto es así que la Agencia Estadounidense para la Protección del Medio Ambiente (U.S. Environmental Protection Agency) ha reconocido la adsorción sobre carbón activado como una de las mejores tecnologías disponibles para la eliminación de compuestos orgánicos e inorgánicos de efluentes acuosos [45].

Además de la utilización del carbón activado como adsorbente, sobre todo para la purificación de productos y para la eliminación de contaminantes, son otros muchos los campos donde es necesario desarrollar carbones activados para funciones más específicas como catalizadores, soporte de catalizadores, almacenamiento de gases y almacenamiento de energía [46].

Las características fundamentales en las que se basan las aplicaciones del carbón activado son dos: (i) elevada capacidad de adsorción debida a su alta superficie interna y (ii) baja selectividad de retención [47-49]. El carbón activado muestra una escasa especificidad ante un proceso de adsorción por lo que se puede considerar como un adsorbente universal. Sin embargo, por su naturaleza apolar y por el tipo de fuerzas que intervienen en el proceso de adsorción, retendrá preferentemente moléculas apolares de elevado volumen molecular.

El carbón activado es además un adsorbente muy versátil ya que el tamaño y la distribución de los poros pueden ser controlados para satisfacer un amplio abanico de necesidades. La clasificación de la porosidad en función de su tamaño, propuesta por la IUPAC distingue entre: i) microporos (poros de tamaño inferior a los 2 nm), mesoporos (poros de tamaño comprendido entre 2 y 50 nm) y macroporos (poros de tamaño superior a los 50 nm) [50]. A estas características hay que añadir la posibilidad de

preparar estos materiales con una gran variedad de formas, tamaños y morfologías. Así los podemos encontrar como polvo, granos, pellets, monolitos, fibras o incluso telas. Asimismo, mediante la adecuada selección del precursor y el control de las distintas variables en el proceso de activación, las propiedades adsorbentes del carbón activado pueden ser adaptadas a las necesidades requeridas.

Desde un punto de vista estructural, el carbón activado se puede definir como un material cuya estructura, constituida por capas gráficas dobladas y poco ordenadas y extendidas, da lugar a espacios o porosidad. Esta falta de ordenación es la razón por la cual el carbón activado posee esa estructura porosa muy desarrollada, dando como consecuencia una superficie muy elevada, útil para los procesos de adsorción [47,51].

Sin embargo, las propiedades adsorbentes de un carbón activado no sólo se ven influenciadas por su estructura porosa, sino también por su naturaleza química [52]. Una naturaleza química, relacionada con los grupos funcionales superficiales principalmente de oxígeno y los compuestos presentes en la materia inorgánica del carbón activado, que posee un efecto importante en los procesos de adsorción. Estos grupos funcionales introducen polaridad en la superficie del carbón lo que tiene efecto en las propiedades adsorbentes.

En cuanto a la preparación de los carbones activados, estos pueden ser producidos a partir de una gran variedad de precursores ricos en carbono, como maderas, cáscaras de frutas, breas, coque, carbón mineral, polímeros, lignina,... [53-56], aunque otros muchos materiales están siendo investigados actualmente para la obtención de carbones activados. Los procesos de preparación de carbones activados se dividen en dos; las denominadas activación física y activación química [47-49,57].

La elevada superficie específica y la versatilidad de la estructura porosa y la química superficial convierten al carbón activado en uno de los materiales adsorbentes más importantes y con mayor número de aplicaciones. En relación con sus aplicaciones industriales se estima que alrededor de un 20% de la producción de carbón activado está destinado a aplicaciones en fase gaseosa [58,52] mientras que un porcentaje muy elevado (80 % aprox.) corresponde a su aplicación en fase líquida. Para sus aplicaciones en fase gaseosa se utiliza carbón activado granular o conformado y, en general, debe poseer una microporosidad muy desarrollada, con áreas superficiales superiores a 1000

m^2/g . Entre las principales aplicaciones en fase gaseosa se encuentran: la recuperación de disolventes, eliminación de olores y emisiones atmosféricas, purificación y separación de gases, etc.

Los carbones activados que se utilizan en aplicaciones en fase líquida difieren fundamentalmente de los usados en fase gaseosa en la distribución de tamaños de poro, puesto que deben tener un mayor volumen de macroporos para facilitar la difusión del líquido a los meso- y microporos. Las principales aplicaciones en fase líquida están relacionadas con el tratamiento de aguas (potables, residuales e industriales) decoloración en la industria alimenticia, purificación de productos químicos y farmacéuticos, recuperación de productos de valor añadido (reactivos, subproductos, fármacos, metales pesados y metales preciosos, etc [44,56].

Los propiedades de los materiales de carbón no sólo están determinadas por su textura porosa sino que las características químico-superficiales también desempeñan un papel fundamental [59]. La composición elemental media de un carbón activado es aproximadamente de un 90% C, 0.5% H, 6% O, 0.5% S y el resto de materia mineral, pudiendo diferir el contenido de algunos elementos dependiendo de la naturaleza del material de partida y de las condiciones del proceso de activación.

Los carbones activados presentan un carácter anfótero, es decir, se comportan como bases o como ácidos en función del pH del medio (Figura I.1), por lo que la carga superficial de los mismos va a depender del pH de la disolución. Así, el pH para el que la densidad superficial de carga positiva es igual a la densidad superficial de carga negativa recibe el nombre de pH del punto cero de carga (pH_{PZC}). En aquellos casos en los que pH de la disolución sea superior al pH_{PZC} , el carbón presentará carga negativa superficial, mientras que para valores de pH inferiores al pH_{PZC} , el carbón presentara carga superficial positiva. Atendiendo a la densidad de carga de los carbones, éstos pueden ser clasificados en carbones básicos $\text{pH}_{\text{pzc}} > 7$ o carbones ácidos $\text{pH}_{\text{pzc}} < 7$.

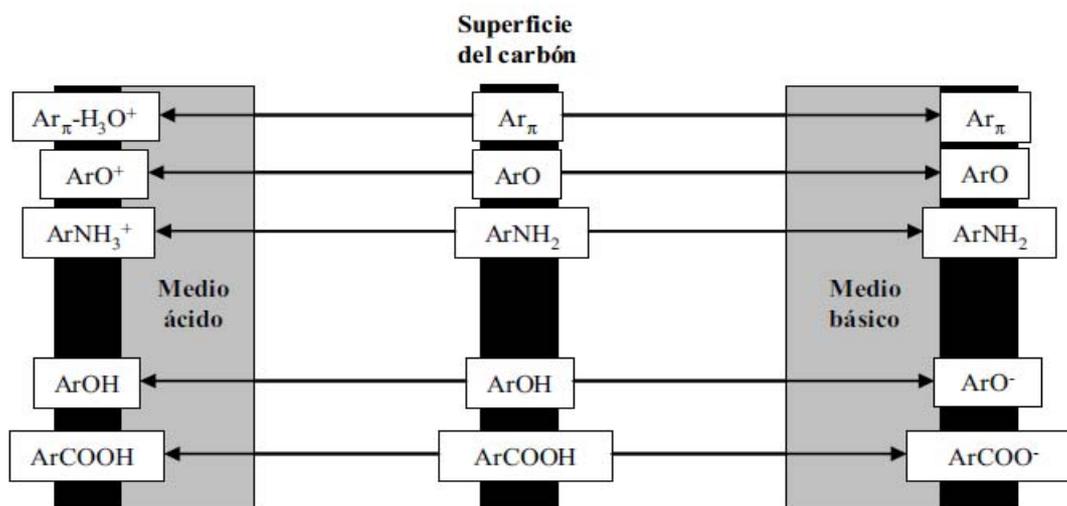


Figura I.1. Ionización de los grupos superficiales del carbono activado en función del pH del medio [52].

Los carbonos ácidos se caracterizan por presentar elevadas concentraciones de grupos oxigenados superficiales y, aunque no se ha precisado con exactitud la naturaleza de todos las estructuras de estos grupos químicos superficiales, las principales especies presentes son ácidos carboxílicos, fenoles, lactonas, quinonas, anhídridos carboxílicos y peróxidos cíclicos (Figura I.2) [59-61]. Entre todos ellos, los responsable del carácter ácido del carbono activado son, principalmente, los grupos carboxílicos ($pK_a \cong 3-6$), lactonas ($pK_a \cong 7-9$) y fenólicos ($pK_a \cong 8-11$) [61], debido a la ionización de los mismos en medio acuoso, lo que va a dar lugar a una densidad de carga negativa en la superficie del carbono activado.

Al contrario que el carácter ácido del carbono activado, las causas de la basicidad del mismo no están definitivamente aclaradas. Algunas hipótesis han propuesto estructuras del tipo cromeno [62] o γ -pirona [63] como las responsables de la basicidad de los carbonos; otros investigadores han justificado las propiedades básicas del carbono activado debido a la presencia de electrones π deslocalizados en su superficie [64] (Figura I.2). Estos electrones podrían actuar como bases de Lewis en disolución acuosa formando complejos donador-aceptor con las moléculas de agua [65-67].

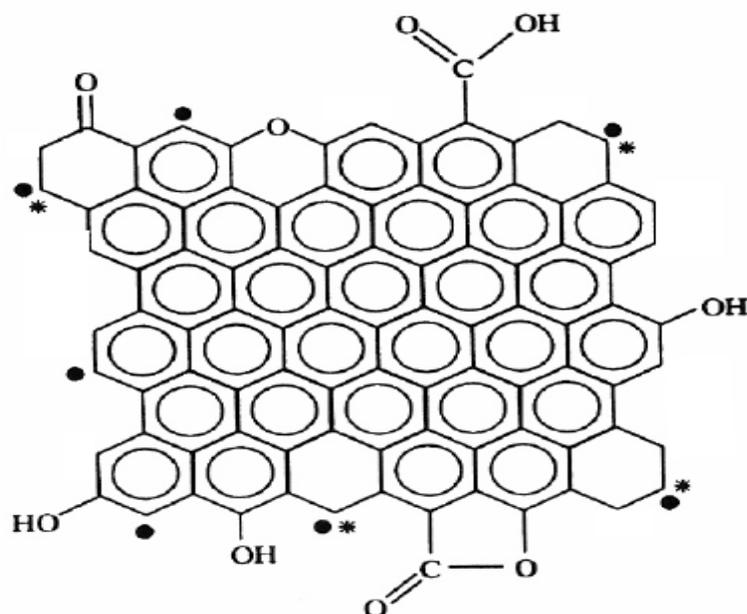


Figura I.2. Representación de algunos de los grupos químicos superficiales presentes en un carbón activado ●) electrón σ desapareado; *) electrón π localizado [52]

En este trabajo vamos a utilizar un carbón activado granular y telas de carbón activado. Las telas de carbón activado (TCAs) [68] son tejidos cuyos hilos entrecruzados están constituidos por fibras de carbón activado. Estos materiales presentan muchas ventajas frente a los carbones activados tradicionales en forma pulverulenta o granular. Así, las fibras de carbón activado presentan un área superficial elevada y su estructura porosa típica está desarrollada perpendicularmente al eje de la fibra. Estas características hacen que posean una alta capacidad y rápida cinética de adsorción, tanto en fase líquida como gaseosa. Además, las TCAs son fáciles de manejar y de adaptar a cualquier sistema experimental. Por todo ello estos materiales han encontrado numerosas aplicaciones como adsorbentes en usos militares, en procesos de descontaminación ambiental y en medicina.

V. Adsorción de plomo sobre carbón activado

La elección de un carbón activado para la eliminación de metales pesados depende de su capacidad de adsorción, que está relacionada con las características del material. Para

esto conviene conocer las interacciones energéticas que se presentan entre el carbón activado y la disolución acuosa que se pone en contacto con él, ya que la adsorción del metal desde la disolución presenta una marcada influencia del disolvente, que también ocupa los sitios disponibles para la adsorción sobre la superficie del sólido; como consecuencia de esto, los componentes de una disolución alcanzan un equilibrio con el sólido.

Se encuentran en la literatura especializada trabajos de adsorción del ión Pb^{2+} , y otros iones metálicos, en los que una vez se obtiene la isoterma los resultados se ajustan, generalmente, a los modelos de Langmuir y Freundlich. Del tratamiento de estos datos se calculan los parámetros de adsorción en unas condiciones experimentales determinadas [69-73].

La adsorción del ión Pb^{2+} sobre materiales carbonosos se estudia con el propósito de conocer los factores que influyen en tal proceso y poder mejorar tanto las condiciones para obtener las mayores cantidades de retención [74,75].

M. Sekar y col. [76] estudiaron la cinética y el equilibrio de adsorción de plomo sobre un carbón activado preparado a partir de cascara de coco. Los resultados de este estudio mostraron que el carbón activado obtenido alcanza su máxima capacidad de adsorción de 26.50 mg/g a pH igual a 4.5 estimada con el modelo de Langmuir. También encontraron que la cinética de la adsorción sigue una cinética de primer orden.

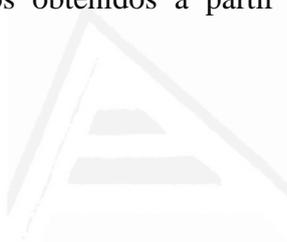
Gerçel y col. [77] estudiaron la adsorción de plomo en disoluciones acuosas usando un carbón activado preparado a partir de un material vegetal. Los resultados de este estudio mostraron que la adsorción obedece el modelo de Langmuir y la capacidad máxima de adsorción fue de $1.35 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$ o 279.72 mg g^{-1} a 40°C .

Lavado y col. [78] prepararon carbones activados a partir de astillas de eucalipto mediante activación química usando como agente activante el hidróxido de potasio. Se analizó la influencia de los siguientes parámetros de activación sobre las propiedades adsorbentes del carbón: razón [agente activante (g)/ precursor (g)], tiempo de contacto y pH. Los carbones activados preparados presentaron áreas superficiales de hasta $650,7 \text{ m}^2/\text{g}$, capacidad de adsorción de hasta 78 mg Pb/g carbón activado, el pH fue el

parámetro que mayor influencia tuvo en la adsorción de plomo. Estos autores lograron eliminar el 99,8% del Pb(II) contenido en un efluente industrial.

Moreno y col. [79] estudiaron las propiedades termodinámicas del proceso de adsorción de Pb^{2+} sobre carbón activado a diferentes pHs. Se determinaron las isotermas de adsorción de Pb^{2+} sobre carbón activado y las entalpías de inmersión en disoluciones de Pb^{2+} de 100 mgL^{-1} a diferentes valores de pH. Los resultados se analizaron con el modelo Dubinin–Radushkevitch–Kaganer (DRK) y obtuvieron las cantidades adsorbidas en la monocapa y las energías características. Los valores máximos para la cantidad adsorbida y la entalpía de inmersión fueron 15.7 mg.g^{-1} y 27.6 Jg^{-1} respectivamente, a $\text{pH}=4$.

La Tabla I.2 muestra algunos resultados recogidos de la literatura de adsorción de plomo sobre carbones activados obtenidos a partir de diferentes precursores y las condiciones experimentales.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Tabla I.2. Capacidad de adsorción de diferentes carbones activados obtenidos a partir de diferentes precursores y las condiciones experimentales.

Precursores	pH	T(°C)	Concentración inicial (mg/l)	dosis de adsorbente (mg/l)	Capacidad de adsorción (mg/g)
Serrín [80]	5	27	50-1000	2.0	200.00
Hueso de albaricoque [81]	6.5	25	-	2.0	22.85
Cáscara de nuez [82]	4.8	-	104	0.5-10.0	64.2
Cáscara cacahuete [83]	4.8	-	1036-10360	10.0	152.91
Corteza de polmesa [84]	3.0 y 5	27	100-700	5.6	95.20
Corteza de coco [85]	5.6	25	-	2.0	76.66
Brea [86]	4.0-8.0	30	100	-	200.00
Desechos del coco [87]	4.0	-	25-10	-	261.00
Maíz [88]	3.8	-	-	0.5	154.36
Cacahuete [89]	6.0	20	31	0.6	113.96
Jacintos [90]	3.0	-	15	0.8	16.61
Lino [91]	6.0	25	-	2.0	147.10
Hueso de dátil [92]	5.2	25	25-300	10.8	30.7
Cáscara de arroz [93]	5.0	23	518	10.0	36.05

VI. Modificación de la química superficial de los carbones activado

1. Modificación química

Existen varios tratamientos para modificar la química superficial de los materiales carbonosos y mejorar la interacción entre el ión que se quiera adsorber y la superficie del material de carbono que actúa como soporte. De entre estos tratamientos, de los más empleados en soportes carbonosos es la oxidación con distintos agentes químicos. Dentro de estos agentes químicos los más utilizados son HNO_3 , H_2O_2 y $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Con todos estos agentes es posible la incorporación de funcionalidades oxigenadas, sin embargo no todos ellos se comportan de la misma manera. Varios estudios han demostrado que la utilización de HNO_3 y $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ conlleva la incorporación de funcionalidades con un mayor carácter ácido [94,95]. Por otro lado, en función del agente oxidante que se use y la concentración del mismo, además de modificar las propiedades químicas del material de carbono, puede tener lugar una modificación de las propiedades texturales del mismo, y esto no suele ser deseable en los casos en los que se requieran soportes carbonosos con elevada superficie específica. En estos casos, el agente más utilizado suele ser el $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, ya que permite incorporar una gran cantidad de funcionalidades oxigenadas sin modificar de manera apreciable las propiedades texturales [95]. Si bien muchos autores califican la oxidación con ácido nítrico como poco uniforme o poco selectiva [96], otros sugieren que la distribución de los grupos oxigenados sobre la superficie puede controlarse mediante las condiciones de operación [97]. Los tratamientos con H_2O_2 son menos efectivos, por lo general, respecto a la cantidad total de grupos oxigenados creados; los tratamientos con aire, por su parte, originan una distribución más uniforme de los grupos funcionales, debido a que las reacciones son de tipo gas-sólido y los gases difunden mejor que los líquidos en la estructura porosa de los carbones activados.

Otro tipo de tratamientos para modificar la química superficial de los materiales de carbono, son aquellos destinados a la eliminación de grupos funcionales oxigenados, con objeto de conseguir grupos superficiales de tipo básico y por lo tanto más

hidrófobos. Lo más habitual para conseguir este propósito es el empleo de diferentes tratamientos térmicos. Los tratamientos en atmósfera inerte eliminan la mayor parte de los grupos oxigenados. Sin embargo, no son muy eficaces, debido a la tendencia de los materiales de carbono a la oxidación, sobre todo tras haber sido sometidos a tratamientos térmicos. Así, se ha puesto de manifiesto [98] que algunos carbones activos presentan “efecto memoria”, de tal forma que si se eliminan grupos superficiales mediante tratamiento térmico, éstos recuperan prácticamente los grupos superficiales oxigenados simplemente con una exposición prolongada a la atmósfera.

2. Modificación electroquímica

Como ya se comentado, los métodos más utilizados son, esencialmente, químicos, ya sea en fase gaseosa o líquida con un oxidante apropiado o agente reductor y el ulterior tratamiento térmico en una atmósfera inerte. Sin embargo, los métodos electroquímicos no se han usado de forma mayoritaria para modificar la química superficial de materiales carbonosos [99-107] y pocos estudios se centran en carbones activados [105-108].

El método electroquímico de modificación [105,108,109] se basa en la reacción de oxidación o reducción que experimenta un material carbonoso cuando se somete a un potencial o corriente eléctrica aplicados directamente sobre dicho material o indirectamente a través de otro electrodo con el que se pone en contacto. Además la modificación electroquímica puede ser directa, cuando es consecuencia del potencial eléctrico alcanzado, o indirecta, cuando se produce por la acción de especies generadas electroquímicamente in-situ durante el proceso.

Los métodos electroquímicos presentan varias ventajas [110]:

- Uno de los reactivos es el electrón, que puede ser fácilmente suministrado por una fuente de corriente continua (CC) y no necesita ningún transporte o manipulación.
- Se puede aplicar in situ.
- El tratamiento puede ser interrumpido inmediatamente y se puede ejecutar a temperatura ambiente y presión atmosférica.

- Las condiciones de reacción pueden ser reproducidas de forma muy precisa.
- Los procesos de oxidación y reducción se pueden controlar más fácilmente mediante el control del potencial de electrodo ó de la corriente.

La modificación electroquímica de un carbón activado granular comercial ha sido estudiado recientemente en nuestro grupo de investigación. La influencia de diferentes variables electroquímicas, como la polaridad del electrodo (anódica o catódica), la corriente aplicada y el tipo de electrolito sobre la química superficial y las propiedades texturales de un carbón activado granular se analizó con detalle [110].



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

VII. Referencias

- [1] Forstner U, Ahlf W, Calmano W. Sediment quality objectives and criteria development in Germany. *Water Science & Technology* 1993;28:307-16.
- [2] Dekov V, Araujo F, Van Grieken R, Subramanian V. Chemical composition of sediments and suspended matter from the Cauvery and Brahmaputra rivers (India). *Sci Total Environ* 1998;212:89-105.
- [3] Meybeck M, Chapman DV, Helmer R. Global freshwater quality; a first assessment, *Global Environment Monitoring System*; 1989, p. 306.
- [4] Förstner U, Prosi U. *Metal pollution in the aquatic*. New York; 1981, p. 486.
- [5] Förstner U, Prosi F. *Heavy metal pollution in freshwater system*. Oxford: Taylor & Francis; 1979, p. 129-159.
- [6] Murray KS. Statistical comparisons of heavy-metal concentrations in river sediments. *Environ Geol* 1996;27:54-8.
- [7] Moalla S, Awadallah R, Rashed M, Soltan M. Distribution and chemical fractionation of some heavy metals in bottom sediments of Lake Nasser. *Hydrobiologia* 1997;364:31-40.
- [8] Purves D. *Trace-element Contamination of the Environment*: Elsevier; 1985, p. 260.
- [9] Nelson C, Lamothe P. Heavy metal anomalies in the Tinto and Odiel river and estuary system, Spain. *Estuaries* 1993;16:496-511.
- [10] McGuire Michael J, Suffet IH. *Treatment of water by granular activated carbon*. Washington, 1983.
- [11] Ania CO. Tesis Doctoral. *Depuración de Efluentes industriales con Carbón Activo. Adsorción de contaminantes y Regeneración del Adsorbente*. Universidad de Oviedo 2003.

- [12] Appelman J, van Hoorn A. Biological treatment of coke plant waste water combined with blast furnace scrubber blowdown. Upscaling from pilot plant to full scale design. *Cokemaking International* 2001;1-74.
- [13] Lankford PW, Eckenfelder WW. Toxicity reduction in industrial effluents. 1990;98-124.
- [14] Bailey SE, Olin TJ, Bricka RM, Adrian DD. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Res* 1999;33:2469-79.
- [15] Fiol N. Adsorció de Cu(II) i Pb(II) de dissolucions aquoses de residus de pinyol d'oliva. Treball de recerca. Programa de doctorat de Medi Ambient de la Universitat de Girona. Girona 2001.
- [16] Pagnanelli F, Esposito A, Toro L, Vegliò F. Metal speciation and pH effect on Pb, Cu, Zn and Cd biosorption onto *Sphaerotilus natans*: Langmuir-type empirical model. *Water Res* 2003;37:627-33.
- [17] Kuyucak N, Volesky B. The mechanism of cobalt biosorption. *Biotechnol Bioeng* 1989;33:823-31.
- [18] Mahmoodi NM, Hayati B, Arami M, Lan C. Adsorption of textile dyes on Pine Cone from colored wastewater: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Desalination* 2011;268:117-25.
- [19] Bayramoglu G, Altintas B, Arica MY. Adsorption kinetics and thermodynamic parameters of cationic dyes from aqueous solutions by using a new strong cation-exchange resin. *Chem Eng J* 2009;152:339-46.
- [20] Han Y, Quan X, Chen S, Zhao H, Cui C, Zhao Y. Electrochemically enhanced adsorption of phenol on activated carbon fibers in basic aqueous solution. *J Colloid Interface Sci* 2006;299:766-71.
- [21] Li H, Gao Y, Pan L, Zhang Y, Chen Y, Sun Z. Electrosorptive desalination by carbon nanotubes and nanofibres electrodes and ion-exchange membranes. *Water Res* 2008;42:4923-8.

- [22] Bain EJ, Calo JM, Spitz-Steinberg R, Kirchner J, Axén J. Electrosorption/Electrodesorption of Arsenic on a Granular Activated Carbon in the Presence of Other Heavy Metals†. *Energy Fuels* 2010;24:3415-21.
- [23] Ban A, Schafer A, Wendt H. Fundamentals of electrosorption on activated carbon for wastewater treatment of industrial effluents. *J Appl Electrochem* 1998;28:227-36.
- [24] Matros Y, Bunimovich G. *Handbook of Heterogeneous Catalysis* first ed. ed. Weinheim, 1997.
- [25] Caudle, DD; Tucker, JH; Cooper, JL; Arnold, BB; Papastamataki, A. Electrochemical demineralization of water with carbon electrodes, research and development progress Report 188, U.S. Department of the Interior, May 1966.
- [26] Arnold BB, Murphy GW. Studies on the electrochemistry of carbon and chemically-modified carbon surfaces. *J Phys Chem* 1961;65:135-8.
- [27] Johnson A, Venolia, AW, Newman J, Wilbourne RG, Wong CM, Gillam WS, Johnson S, Horowitz RH. The electrosorb process for desalting water. Office of Saline Water 1970.
- [28] Johnson A, Newman J. Desalting by means of porous carbon electrodes. *J Electrochem Soc* 1971;118:510-7.
- [29] Oren Y, Soffer A. Water desalting by means of electrochemical parametric pumping. *J Appl Electrochem* 1983;13:473-87.
- [30] Oren Y, Soffer A. Water desalting by means of electrochemical parametric pumping. II. Separation properties of a multistage column. *J Appl Electrochem* 1983;13:489-505.
- [31] Afkhami A, Conway BE. Investigation of removal of Cr (VI), Mo (VI), W (VI), V (IV), and V (V) oxy-ions from industrial waste-waters by adsorption and electrosorption at high-area carbon cloth. *J Colloid Interface Sci* 2002;251:248-55.

- [32] Morallón E, Arias-Pardilla J, Calo JM, Cazorla-Amorós D. Arsenic species interactions with a porous carbon electrode as determined with an electrochemical quartz crystal microbalance. *Electrochim Acta* 2009;54:3996-4004.
- [33] Bayram E, Ayranci E. Structural effects on electrosorptive behavior of aromatic organic acids from aqueous solutions onto activated carbon cloth electrode of flow-through electrolytic cell. *J Electroanalytical chemistry* 2012;683:14-20.
- [34] Han Y, Quan X, Chen S, Zhao H, Cui C, Zhao Y. Electrochemically enhanced adsorption of phenol on activated carbon fibers in basic aqueous solution. *J Colloid Interface Sci* 2006;299:766-71.
- [35] Ania CO, Béguin F. Mechanism of adsorption and electrosorption of bentazone on activated carbon cloth in aqueous solutions. *Water Res* 2007;41:3372-80.
- [36] Han YH, Quan X, Zhao HM, Chen S, Zhao YZ. Kinetics of enhanced adsorption by polarization for organic pollutants on activated carbon fiber. *Huan Jing Ke Xue* 2006;27:1111-6.
- [37] Xu Y, Zondlo JW, Finklea HO, Brennstiner A. Electrosorption of uranium on carbon fibers as a means of environmental remediation. *Fuel Process Technol* 2000;68:189-208.
- [38] Han Y, Quan X, Chen S, Zhao H, Cui C, Zhao Y. Electrochemically enhanced adsorption of aniline on activated carbon fibers. *Separation and purification technology* 2006;50:365-72.
- [39] Han Y, Quan X, Chen S, Wang S, Zhang Y. Electrochemical enhancement of adsorption capacity of activated carbon fibers and their surface physicochemical characterizations. *Electrochim Acta* 2007;52:3075-81.
- [40] Kitous O, Cheikh A, Lounici H, Grib H, Pauss A, Mameri N. Application of the electrosorption technique to remove Metribuzin pesticide. *J Hazard Mater* 2009;161:1035-9.

- [41] Afkhami A. Adsorption and electrosorption of nitrate and nitrite on high-area carbon cloth: an approach to purification of water and waste-water samples. *Carbon* 2003;41:1320-2.
- [42] McGuire J, Dwiggins CF, Fedkiw PS. The electrosorption of phenol onto activated carbon. *J Appl Electrochem* 1985;15:53-62.
- [43] Ayranci E, Conway BE. Adsorption and electrosorption of ethyl xanthate and thiocyanate anions at high-area carbon-cloth electrodes studied by in situ UV spectroscopy: development of procedures for wastewater purification. *Anal Chem* 2001;73:1181-9.
- [44] Faust S., *Chemistry of water treatment*. Butterworth. Boston. 1983.
- [45] Derbyshire F, Jagtoyen M, Andrews R, Rao A, Martin-Gullon I, Grulke EA. Carbon materials in environmental applications. *Chemistry and physics of carbon* 2001:1-66.
- [46] Lozano Castelló D. *Preparación y Caracterización de materiales carbonosos avanzados para la separación de gases y el almacenamiento de gases y energía* 2001.
- [47] Bansal RC, Donnet J, Stoeckli F. *Active carbon*. : M. Dekker, 1988.
- [48] Roskill M. *The economics of activated carbon*. London, 1990.
- [49] Choma J, Jankowska H, Piotrowska J, Jaroniec M. *active Carbon*. Ellis Horwood ed. London, 1991.
- [50] Pierotti R, Rouquerol J. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl Chem* 1985;57:603-19.
- [51] Stoeckli HF. Microporous carbons and their characterization: the present state of the art. *Carbon* 1990;28:1-6.
- [52] Radovic LR, Moreno-Castilla C, Rivera-Utrilla J. Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions. *Chemistry and physics of carbon* 2000:227-406.

- [53] Mattson JS, Mark Jr HB. Activated carbon: surface chemistry and adsorption from solution. 1971.
- [54] Rodríguez-Mirasol J, Cordero T, Rodríguez J. Activated carbons from carbon dioxide partial gasification of eucalyptus kraft lignin. *Energy Fuels* 1993;7:133-8.
- [55] Gonzalez-Serrano E, Cordero T, Rodriguez-Mirasol J, Rodriguez J. Development of porosity upon chemical activation of kraft lignin with ZnCl₂. *Ind Eng Chem Res* 1997;36:4832-8.
- [56] Juan-Juan, J. Lozano-Castelló, D. Raymundo-Piñero, E. Lillo-Rodenas, MA. Cazorla- Amorós, D. Linares-Solano, A. Preparation of carbonaceous adsorbents for the abatement of pollutants in gaseous phase. Solutions in dioxin and mercury removal. pp. 91-112. Publicaciones de la Universidad de Alicante 2003.
- [57] Kirk R, Othmer D. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. 4^a ed. New York, 1999.
- [58] Mohan D, Pittman Jr CU. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—a critical review. *J Hazard Mater* 2007;142:1-53.
- [59] Boehm H. Chemical Identification of Surface Groups. *Advances in catalysis* 1966;16:179.
- [60] Figueiredo J, Pereira M, Freitas M, Orfao J. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon* 1999;37:1379-89.
- [61] Leon C, Radovic L. Interfacial Chemistry and Electrochemistry of Carbon Surfaces. *Chemistry and Physics of Carbon. Chemistry and Physics of Carbon* 1994;24:213.
- [62] Garten V, Weiss D. The ion-and electron-exchange properties of activated carbon in relation to its behaviour as a catalyst and adsorbent. *Reviews Pure Applied Chemistry* 1957;7:69-78.
- [63] Voll M, Boehm H. Basische Oberflächenoxide Auf Kohlenstoff-IV. Chemische Reaktionen Zur Identifizierung Der Oberflächengruppen. *Carbon* 1979;9:481-8.

- [64] Leon y Leon C, Solar J, Calemma V, Radovic LR. Evidence for the protonation of basal plane sites on carbon. *Carbon* 1992;30:797-811.
- [65] Montes-Moran MA, Menéndez JA, Fuente E, Suarez D. Contribution of the basal planes to carbon basicity: An ab initio study of the H₃O - π interaction in cluster models. *The Journal of Physical Chemistry B* 1998;102:5595-601.
- [66] Fabish T, Schleifer D. Surface chemistry and the carbon black work function. *Carbon* 1984;22:19-38.
- [67] Papirer E, Li S, Donnet J. Contribution to the study of basic surface groups on carbons. *Carbon* 1987;25:243-7.
- [68] de Araujo Farías V, Peñalver JLL, Linares J, Ramón ML, Oliver F, Moreno-Castilla C et al. Tela de carbón activo: biomateriales para la proliferación y diferenciación de células mesenquimales. *Boletín del Grupo Español del Carbón* 2011:7-13.
- [69] Li Y, Di Z, Ding J, Wu D, Luan Z, Zhu Y. Adsorption thermodynamic, kinetic and desorption studies of Pb²⁺ on carbon nanotubes. *Water Res* 2005;39:605-9.
- [70] Erdem M, Özverdi A. Lead adsorption from aqueous solution onto siderite. *Separation and Purification Technology* 2005;42:259-64.
- [71] Chiron N, Guilet R, Deydier E. Adsorption of Cu (II) and Pb (II) onto a grafted silica: isotherms and kinetic models. *Water Res* 2003;37:3079-86.
- [72] Sari A, Tuzen M, Citak D, Soylak M. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb (II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay. *J Hazard Mater* 2007;149:283-91.
- [73] Shukla S, Pai RS, Shendarkar AD. Adsorption of Ni (II), Zn (II) and Fe (II) on modified coir fibres. *Separation and purification technology* 2006;47:141-7.
- [74] Kikuchi Y, Qian Q, Machida M, Tatsumoto H. Effect of ZnO loading to activated carbon on Pb (II) adsorption from aqueous solution. *Carbon* 2006;44:195-202.

[75] Machida M, Kikuchi Y, Aikawa M, Tatsumoto H. Kinetics of adsorption and desorption of Pb (II) in aqueous solution on activated carbon by two-site adsorption model. *Colloids Surf Physicochem Eng Aspects* 2004;240:179-86.

[76] Sekar M, Sakthi V, Rengaraj S. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell. *J Colloid Interface Sci* 2004;279:307-13.

[77] Gerçel Ö, Gerçel HF. Adsorption of lead (II) ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from biomass plant material of *Euphorbia rigida* *Chem Eng J* 2007;132:289-97.

[78] Lavado C, Sun K, Bendezú S. Preparación de carbones activados químicamente y su aplicación en la remoción de Pb(II) presente en efluentes industriales (Preparation of activated carbons and its application in the removal of Pb (II) of industrial effluents) .*Aguas residuales-Tecnologías de tratamiento* Marzo 2009.

[79] Moreno JC, Giraldo L. Propiedades Termodinámicas del Proceso de Adsorción de Pb^{2+} sobre Carbón Activado a Diferentes pH. *Información tecnológica* 2008;19:61-72.

[80] Ayyappan R, Sophia AC, Swaminathan K, Sandhya S. Removal of Pb (II) from aqueous solution using carbon derived from agricultural wastes. *Process Biochemistry* 2005;40:1293-9.

[81] Kobya M, Demirbas E, Senturk E, Ince M. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone. *Bioresour Technol* 2005;96:1518-21.

[82] Bansode R, Losso J, Marshall W, Rao R, Portier R. Adsorption of metal ions by pecan shell-based granular activated carbons. *Bioresour Technol* 2003;89:115-9.

[83] Wilson K, Yang H, Seo CW, Marshall WE. Select metal adsorption by activated carbon made from peanut shells. *Bioresour Technol* 2006;97:2266-70.

[84] Issabayeva G, Aroua MK, Sulaiman NMN. Removal of lead from aqueous solutions on palm shell activated carbon. *Bioresour Technol* 2006;97:2350-5.

- [85] Kikuchi Y, Qian Q, Machida M, Tatsumoto H. Effect of ZnO loading to activated carbon on Pb (II) adsorption from aqueous solution. *Carbon* 2006;44:195-202.
- [86] Krishnan KA, Anirudhan T. Uptake of heavy metals in batch systems by sulfurized steam activated carbon prepared from sugarcane bagasse pith. *Ind Eng Chem Res* 2002;41:5085-93.
- [87] Kadirvelu K, Namasivayam C. Agricultural by-product as metal adsorbent: sorption of lead (II) from aqueous solution onto Coirpith carbon. *Environ Technol* 2000;21:1091-7.
- [88] El-Hendawy AA, Samra S, Girgis B. Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs. *Colloids Surf Physicochem Eng Aspects* 2001;180:209-21.
- [89] Ricordel S, Taha S, Cisse I, Dorange G. Heavy metals removal by adsorption onto peanut husks carbon: characterization, kinetic study and modeling. *Separation and Purification Technology* 2001;24:389-401.
- [90] Shekinah P, Kadirvelu K, Kanmani P, Senthilkumar P, Subburam V. Adsorption of lead (II) from aqueous solution by activated carbon prepared from Eichhornia. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 2002;77:458-64.
- [91] El-Shafey EI, Cox M, Pichugin AA, Appleton Q. Application of a carbon sorbent for the removal of cadmium and other heavy metal ions from aqueous solution. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 2002;77:429-36.
- [92] Abdulkarim M, Abu Al-Rub F. Adsorption of lead ions from aqueous solution onto activated carbon and chemically-modified activated carbon prepared from date pits. *Adsorption Science & Technology* 2004;22:119-34.
- [93] Johns MM, Marshall WE, Toles CA. Agricultural by-products as granular activated carbons for adsorbing dissolved metals and organics. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 1998;71:131-40.

- [94] Moreno-Castilla C, Ferro-Garcia M, Joly J, Bautista-Toledo I, Carrasco-Marin F, Rivera-Utrilla J. Activated carbon surface modifications by nitric acid, hydrogen peroxide, and ammonium peroxydisulfate treatments. *Langmuir* 1995;11:4386-92.
- [95] Moreno-Castilla C, Carrasco-Marin F, Mueden A. The creation of acid carbon surfaces by treatment with $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. *Carbon* 1997;35:1619-26.
- [96] Krevelen DW. "Coal", Ed. Elsevier, Amsterdam, 1981.
- [97] Menendez J, Illán-Gómez M, Radovic L. On the difference between the isoelectric point and the point of zero charge of carbons. *Carbon* 1995;33:1655-7.
- [98] Carrasco-Marín F, Rivera-Utrilla J, Joly J, Moreno-Castilla C. Effects of ageing on the oxygen surface complexes of an oxidized activated carbon. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 1996;92:2779-82.
- [99] Kinoshita K. *Carbon: electrochemical and physicochemical properties*. 1988.
- [100] Ishifune M, Suzuki R, Mima Y, Uchida K, Yamashita N, Kashimura S. Novel electrochemical surface modification method of carbon fiber and its utilization to the preparation of functional electrode. *Electrochim Acta* 2005;51:14-22.
- [101] Százdi L, Gulyás J, Pukánszky B. Electrochemical oxidation of carbon fibres: adsorption of the electrolyte and its effect on interfacial adhesion. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2002;33:1361-5.
- [102] Százdi L, Gulyás J, Pukánszky B. Surface characterization of electrochemically oxidized carbon fibers: surface properties and interfacial adhesion. *Composite Interfaces* 2002;9:219-32.
- [103] Kinoshita K, Bett J. Potentiodynamic analysis of surface oxides on carbon blacks. *Carbon* 1973;11:403-11.
- [104] Shao Y, Yin G, Zhang J, Gao Y. Comparative investigation of the resistance to electrochemical oxidation of carbon black and carbon nanotubes in aqueous sulfuric acid solution. *Electrochim Acta* 2006;51:5853-7.

[105] Barton S, Evans M, Halliop E, MacDonald J. Acidic and basic sites on the surface of porous carbon. *Carbon* 1997;35:1361-6.

[106] Mehta MP, Flora JR. Effects of electrochemical treatment of granular activated carbon on surface acid groups and the adsorptive capacity for phenol. *Water Res* 1997;31:2171-6.

[107] García-Otón M, Montilla F, Lillo-Rodenas MA, Morallón E, Vázquez JL. Electrochemical regeneration of activated carbon saturated with toluene. *J Appl Electrochem* 2005;35:319-25.

[108] Berenguer R, Marco-Lozar JP, Quijada C, Cazorla-Amorós D, Morallón E. A comparison between oxidation of activated carbon by electrochemical and chemical treatments. *Carbon* 2012;50:1123-34.

[109] Berenguer R, Marco-Lozar JP, Quijada C, Cazorla-Amorós D, Morallón E. Effect of electrochemical treatments on the surface chemistry of activated carbon. *Carbon* 2009;47:1018-27.

[110] Pletcher D, Walsh FC. *Industrial electrochemistry*. : Springer, 1990.

Capítulo II:
Materiales y técnicas
experimentales

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Índice

I.	Introducción	41
II.	Carbones Activados	41
III.	Caracterización de los carbones activados.....	42
1.	Adsorción Física de Gases	42
2.	Caracterización de la Química Superficial.....	45
2.1.	Desorción a Temperatura Programada (DTP)	45
2.2.	pH de carga cero (PH_{PZC}).....	48
3.	Técnicas y métodos electroquímicos	48
3.1.	Voltametría cíclica	48
3.2.	Dispositivo electroquímico utilizado en la electroadsorción y modificación electroquímica.....	51
4.	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	54
5.	Espectroscopia de emisión por plasma de acoplamiento inductivo.....	55
IV.	Referencias.....	58

Capítulo II: Materiales y técnicas experimentales

I. Introducción

En el presente capítulo se describen los materiales de carbón elegidos como adsorbentes para la eliminación del plomo (Pb^{2+}). También se hace una descripción detallada de cada una de las técnicas y métodos utilizados en esta Tesis Doctoral.

II. Carbones Activados

En este estudio se han utilizado como adsorbentes dos conformaciones de carbones activados comerciales: granular y telas.

- **Carbón Activado granular 207A (W):** Este carbón fue proporcionado por la compañía Waterlink Sutcliffe Carbons, obtenido a partir de la activación de un precursor bituminoso. Se trata de un carbón granular con una capacidad de adsorción moderada. Está especialmente diseñado para sistemas de recuperación multicomponente, en respiraderos de depósitos de almacenamiento de disolventes, para controles de emisión de hidrocarburos, alcoholes, disolventes halogenados, etc.
- **Telas de carbón activado (C-TEX20 y C-TEX27):** Estas telas de carbón activado fueron proporcionadas por la compañía MAST Carbon.
- **Tela de carbón activado (HST07):** Esta tela de carbón activado fue proporcionada por la compañía Carbonegen SA con un espesor de 0,386mm.

Las características suministradas por las empresas se indican en la Tabla II.1.

Tabla II.1. Las características suministradas por las empresas.

	Densidad superficial (g/m ²)	Superficie específica (m ² /g)	Espesor (mm)
C-TEX20	180	~ 1000	1-3
C-TEX27	110	~1000	1-3
HST07	70	~1050	0.386

III. Caracterización de los carbones activados

Los carbones activados se caracterizaron mediante distintas técnicas experimentales con objeto de estudiar su morfología, estructura porosa y química superficial.

1. Adsorción Física de Gases

La adsorción física de gases es la técnica más habitual para caracterizar la textura porosa de los carbones activados [1-7]. Cuando un gas entra en contacto con un sólido poroso a una determinada temperatura y presión, el sólido adsorbe el gas y, en consecuencia, disminuye la presión parcial del gas. Cuando se llega al equilibrio, la presión alcanza valores constantes pudiendo calcular, bien gravimétrica o volumétricamente, la cantidad de gas adsorbido. La representación de la cantidad adsorbida frente a la presión relativa en el equilibrio a temperatura constante se define como isoterma de adsorción.

Dependiendo de las propiedades del adsorbente (textura porosa, química superficial, etc.) y del gas utilizado, se obtendrán distintos tipos de isotermas de adsorción. Del análisis de éstas, mediante diferentes teorías, se obtiene información acerca de la textura porosa de los sólidos sometidos a estudio.

Aunque pueden utilizarse diferentes adsorbatos (N₂, CO₂, Ar, etc.) la adsorción de N₂ a 77 K es la más empleada. Sin embargo, el uso del N₂ como adsorbato presenta ciertas

desventajas, las cuales radican en la existencia de problemas difusionales para la caracterización de la porosidad más estrecha (tamaños < 0.7 nm) [2-5]. La adsorción de CO_2 a 273 K es una solución para el análisis de la microporosidad más estrecha ya que, en estas condiciones (mayor temperatura de adsorción), este adsorbato no presenta problemas difusionales. Por tanto, estos dos métodos, N_2 a 77 K y CO_2 a 273 K, son métodos complementarios que permiten obtener una caracterización completa de la textura porosa de los sólidos carbonosos.

La caracterización de las muestras se ha realizado en dos equipos volumétricos de la firma Quantachrome, modelo Autosorb-6 (Figura II.1). Antes de analizar las muestras, éstas han sido desgasificadas a 250°C durante 4 horas en equipos de desgasificación también de la casa Quantachrome. Estos equipos se encuentran en los Servicios Técnicos de Investigación de la Universidad de Alicante.



Figura II.1. Equipos de adsorción física de gases.

El análisis de las isotermas de adsorción se ha llevado a cabo mediante el uso de Las ecuaciones B.E.T. (Brunauer, Emmett y Teller) y Dubinin-Radushkevich.

- **Teoría BET**

Esta teoría permite deducir parámetros texturales del material adsorbente a partir de las isotermas de adsorción de N₂ a 77 K [1,6,7]. Esta teoría supone la adsorción en multicapas y la isoterma de adsorción se puede expresar mediante la siguiente ecuación:

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

Donde n y n_m son la cantidad adsorbida a una determinada presión (P) y la cantidad adsorbida en la monocapa superficial por gramo de adsorbente (mol/g), respectivamente. Por último, el parámetro C está relacionado con el calor de adsorción.

Representando gráficamente la ecuación (1), $P/P_0 / n(1-P/P_0)$ frente P/P_0 , se obtendrá una recta, a partir de la cual se determinan los dos parámetros característicos de la ecuación BET: n_m y C . A partir del término n_m se puede obtener el valor de la superficie específica del sólido aplicando la siguiente expresión:

$$S = n_m \cdot a_m \cdot N_A \cdot 10^{-21} \quad (2)$$

Donde S es la superficie aparente del adsorbente expresado en m²/g, N_A es el número de Avogadro y, finalmente, a_m es el área media ocupada por la molécula de adsorbato (nm²), que en el caso del N₂ a 77 K es 0.162 nm² [1-7].

- **Teoría de Dubinin-Radushkevich**

La ecuación más empleada para la caracterización de sólidos microporosos es la propuesta por Dubinin [8] que a su vez está basada en la ecuación de Polanyi. A partir del análisis de las isotermas de adsorción se puede obtener información acerca de los volúmenes y distribución de porosidad. Esta ecuación supone el llenado del adsorbato como líquido en los microporos en capas equipotenciales. La ecuación basada en este modelo se puede escribir como:

$$\frac{V}{V_0} = \exp\left(\frac{-1}{(E_0\beta)^2} \left(RT \ln\left(\frac{P_0}{P}\right) \right)^2\right) \quad (3)$$

Donde V es el volumen adsorbido a una presión P , V_0 es el volumen de microporos del sólido, E_0 corresponde a la energía característica dependiente de la estructura del poro, β es el coeficiente de afinidad que es característico del adsorbato y P_0 es la presión de saturación del adsorbato a la temperatura de trabajo. Consecuentemente, la representación gráfica del $\ln V$ frente a $(\ln(P_0/P))^2$ permitiría obtener el valor de V_0 .

A partir del análisis de las isotermas de adsorción de N_2 a 77 K y de las isotermas de CO_2 a 273 K se puede cuantificar, por tanto, la microporosidad total y la microporosidad más estrecha, respectivamente.

2. Caracterización de la Química Superficial

La química superficial de los materiales carbonosos, al igual que la textura porosa, es otra de las características con una gran influencia en los procesos de adsorción. Para su estudio se han utilizado dos técnicas: (a) desorción a temperatura programada y (b) medidas del pH correspondiente al punto de carga cero (pH_{PZC}).

2.1. Desorción a Temperatura Programada (DTP)

Esta técnica consiste en someter la muestra a un programa de temperatura en atmósfera inerte analizando la composición de los gases emitidos por la muestra. En el caso particular de los materiales carbonosos, la desorción a temperatura programada provoca la descomposición de las especies superficiales dando lugar a un desprendimiento de gases que dependerá de la naturaleza del grupo funcional que está siendo transformado. Los gases analizados habitualmente son CO , CO_2 y H_2O . Estos gases pueden proceder de la desorción de agua adsorbida, la descomposición de los grupos funcionales oxigenados superficiales o descomposición de compuestos inorgánicos presentes en el material. La Figura II.2 muestra los posibles tipos de grupos funcionales oxigenados presentes en un material carbonoso.

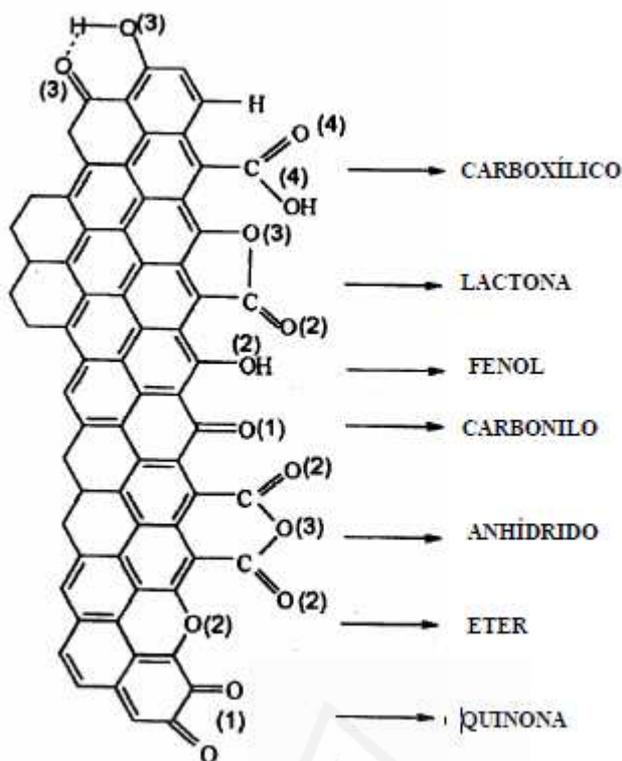


Figura II.2. Grupos oxigenados superficiales en un carbón activado.

Los gases emitidos CO , CO_2 y H_2O presentan picos a diferentes temperaturas que pueden ser asignados a distintos tipos de grupos oxigenados del material [9-12]. De esta forma, los grupos carboxílicos y lactonas descomponen como CO_2 a temperaturas diferentes según la estabilidad de los mismos, aunque suelen ser relativamente bajas (200-500 °C). Los anhídridos descomponen como CO_2 y CO a temperaturas entre 400 y 500 °C, mientras que los grupos carbonilos, fenoles, éter o quinona son más estables y descomponen a temperaturas más elevadas como CO (600-1200 °C). La Tabla II.2 presenta la composición del gas producido en la descomposición de los posibles grupos superficiales oxigenados de un material carbonoso cuando éste es sometido a un proceso de desorción térmica programada en atmósfera inerte [13,14].

Tabla.II.2. Evolución de la descomposición de los grupos oxigenados superficiales en DTP.

Grupo Funcional	Producto
Carbonílico	CO
Quinona	CO
Éter	CO
Anhídrido	CO, CO ₂
Lactona	CO ₂
Carboxílico	CO ₂
Fenólico	CO

La cantidad total de oxígeno superficial (O) en las muestras se determina a partir de las cantidades de CO y CO₂ desorbidos al someter a las muestras a un tratamiento térmico hasta una temperatura de 950 °C, atendiendo a la ecuación:

$$[O] = 2[CO_2] + [CO] \quad (4)$$

En este trabajo se empleó un equipo DSC-TGA (TA Instruments, SDT 2960 Simultaneous) acoplado a un espectrómetro de masas (Thermostar, Balzers, BSC 200) del grupo de Materiales Carbonosos y Medio Ambiente de la Universidad de Alicante (Figura II.3). En los experimentos realizados, se utilizaron 10 mg de muestra y se realizó el calentamiento en flujo de Helio (100 ml/min) hasta 950°C. La velocidad de calentamiento fue de 20°C/min.

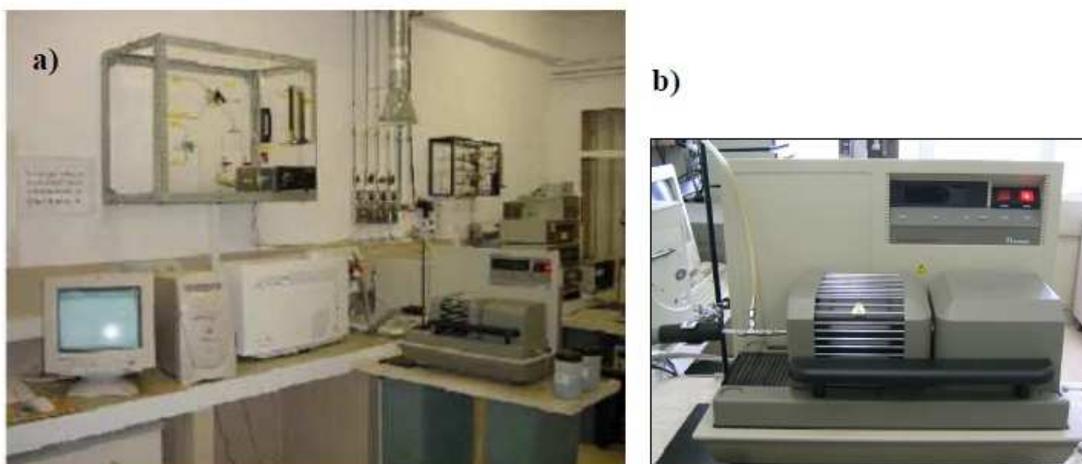


Figura II.3. (a) Equipo de desorción a temperatura programada y (b) Termobalanza SDT TA Instruments 2960 Simultaneous.

2.2. pH de carga cero (pH_{PZC})

En el caso de los carbones activados, el pH de punto de carga cero (pH_{PZC}) se define como el valor de pH requerido para que la carga superficial neta del material carbonoso sea cero. De esta forma, si el pH de la disolución es inferior al pH_{PZC} del carbón activado, la superficie de éste tendrá una carga superficial neta positiva, mientras que en el caso contrario, si el pH de la disolución es superior al pH_{PZC} , el material se encontrará con una superficie cargada negativamente. Por tanto, la medida del pH_{PZC} proporcionará información acerca de la carga de la superficie del carbón activado bajo unas determinadas condiciones experimentales.

La evaluación del pH_{PZC} se realizó mediante la modificación propuesta por Such-Basañez y col. [15] del método descrito por Noh y col. [16]. Este método está basado en la medida del pH en función de la concentración másica del sólido. El valor del pH irá variando en función de la cantidad de sólido hasta alcanzar un valor constante, el cual, para muestras puras, corresponde con el valor de pH_{PZC} .

Este procedimiento consiste, por tanto, en poner en contacto una cierta cantidad de sólido con un determinado volumen de agua ultrapura, con agitación continua en un baño termostatzado a 25 °C, hasta alcanzar el equilibrio. Las cantidades de carbón activado empleadas fueron (0.05, 0.1, 0.5, 1, 5 y 10% en peso). Una vez transcurridas 24 horas (tiempo de equilibrio), el sólido es filtrado y el pH medido. El valor de pH_{PZC} se obtiene a partir de la tendencia asintótica de los valores de pH obtenidos de las diferentes suspensiones.

3. Técnicas y métodos electroquímicos

3.1. Voltametría cíclica

En un experimento de voltametría cíclica, un generador de señales hace variar linealmente, a través de un potencióstato, el potencial del electrodo de trabajo desde un valor inicial hasta otro final y después invierte el barrido, volviendo al potencial inicial. Esto da lugar a la curva de excitación $E = f(t)$ de perfil triangular (Figura II.4) [17]:

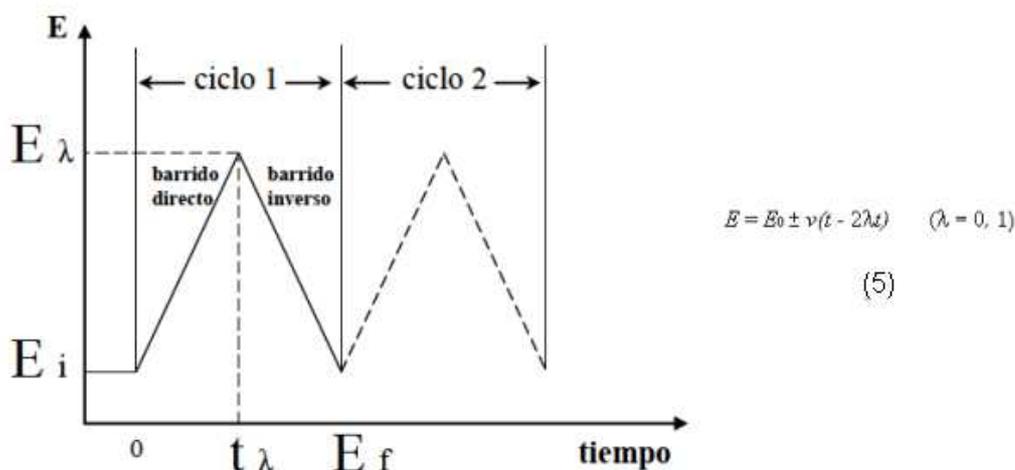


Figura II.4. Señal de excitación potencial-tiempo triangular utilizada en voltametría cíclica.

Donde v es la velocidad de barrido. La señal que se registra es la corriente que pasa a través del electrodo de trabajo y el contraelectrodo como respuesta a esta perturbación, en función del potencial aplicado.

A partir de la medida de intensidades, potenciales y cargas que involucran los diferentes procesos electroquímicos, y de su dependencia con el pH, la temperatura, la velocidad de barrido, la concentración, etc., se puede obtener información termodinámica (reversibilidad, constantes de equilibrio, etc.) y cinética (constantes de velocidad, órdenes y mecanismos de reacción, efectos catalíticos, energía de activación, etc.) de los mismos. Además, al ser fenómenos superficiales y eléctricos, los procesos electroquímicos permiten determinar información estructural del electrodo (tanto de la superficie: área, morfología, ordenación cristalina, etc.; como de los adsorbatos que se encuentran sobre ella [18,19] y de sus propiedades conductoras (número de portadores de cargas, potencial de banda plana, etc.), respectivamente. Por ejemplo, en el caso del platino, el análisis del voltagrama en la región clásicamente considerada como de adsorción-desorción de hidrógeno ha sido ampliamente utilizado en la identificación del tipo y número de sitios activos y por tanto del área superficial real del electrodo[19].

El dispositivo experimental utilizado para realizar los experimentos de voltametría cíclica se compone de (Figura.II.5):

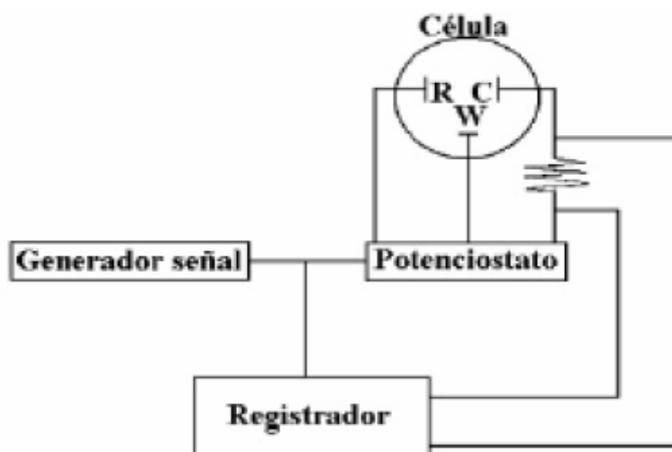


Figura II.5. Diagrama de bloques de la instrumentación necesaria para realizar experiencias de voltametría cíclica.

i. Una célula electroquímica fabricada en vidrio Pyrex, sin separación de compartimentos, que se compone de tres partes (Figura II.6):

- Luggin: capilar que pone en contacto el electrodo de referencia con la disolución de trabajo.
- Pasador de gases: dispositivo que permite la desoxigenación de la disolución y la generación de una atmósfera inerte mediante el burbujeo de un gas inerte (N_2 o Ar).
- Cuerpo de la célula: se trata del recipiente de vidrio que contiene la disolución de trabajo y puede adoptar diversas formas según el número y tamaño de las bocas de entrada.

ii .Un generador de la señal (EG&G PARC mod. 175), que hace variar, a través del potenciostato, el potencial del electrodo de trabajo de acuerdo con el perfil triangular anterior.

iii. Un potenciostato Wenking mod. ST 72 conectado a un sistema de tres electrodos: un electrodo de trabajo (W), un contra-electrodo de hilo de platino enrollado en espiral, (C)

y un electrodo reversible de hidrógeno (ERH), introducido en el mismo electrolito, utilizado como electrodo de referencia, (R).

iv. Un registrador XY Philips mod. PM 8133, que registra los valores de intensidad para cada potencial.

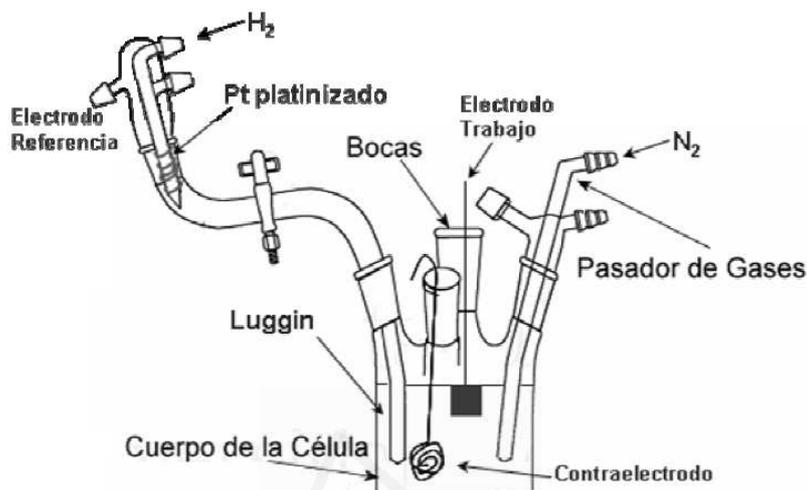


Figura II.6. Esquema de la celda electroquímica de tres electrodos utilizada en voltametría cíclica.

En todos los voltagramas realizados en esta Tesis, se prepararon los electrodos de siguiente forma: en el caso del carbón activado granular previamente se molió, mezclándolo con negro de acetileno y teflón en relación 80:10:10, respectivamente. La masa total de electrodo es de aproximadamente 100 mg y la mezcla se prensa a una presión de 3 tn durante 10 min, obteniendo un monolito, que se coloca en un colector de corriente de acero inoxidable, obteniendo así el electrodo de trabajo el cual se seca a 80 °C durante 3 horas. Las telas de carbón activado se colocaron directamente en el colector de corriente sin la necesidad de negro de carbón ni aglomerante.

3.2. Dispositivo electroquímico utilizado en la electroadsorción y modificación electroquímica

La Figura II.7 muestra el dispositivo experimental utilizado en los experimentos de modificación electroquímica de los carbonos activados. El dispositivo consta de:

- Fuente de alimentación de corriente continua DC Power Supply AL 924A que puede trabajar entre 0-30 V y de 0 a 10 A.

- Polímetro o multímetro digital de la casa Tabor Electronics mod 4121.
- Celda Filtro-prensa con separación de compartimentos y para la colocación del electrodo de referencia Ag/AgCl/Cl⁻ sat.
- Depósitos de electrolito “encamisados” que, a través de la recirculación de un líquido refrigerante, permiten mantener aproximadamente constante la temperatura del electrolito. Bombas centrífugas.
- Salida/llave para toma de muestras.

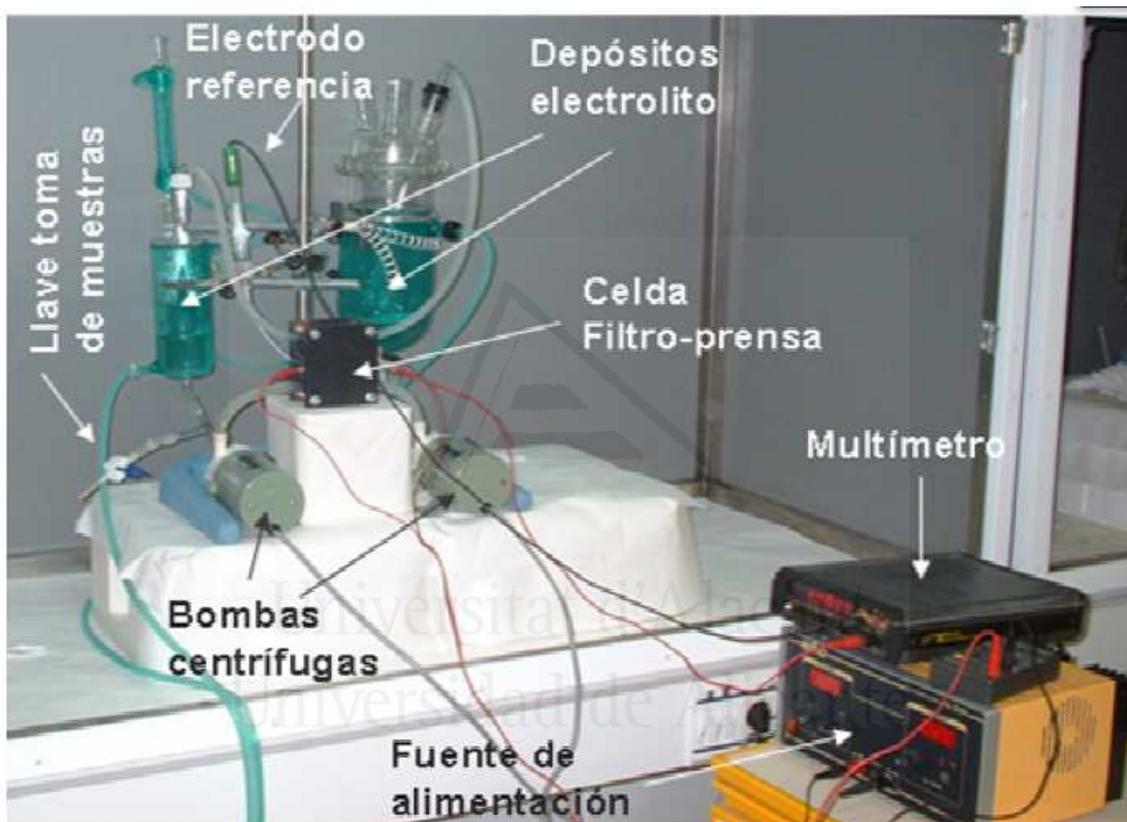


Figura.II.7. Esquema del dispositivo experimental para la modificación electroquímica de los carbones activados.

En el caso de los experimentos de electroadsorción de plomo el dispositivo experimental es semejante aunque se ha usado una celda filtro-prensa sin dividir (un solo compartimento) solo se utiliza un depósito de electrolito con una bomba centrífuga.

- **Celda filtro-prensa**

La celda electroquímica constituye el corazón de cualquier proceso electroquímico. Su importancia es tal que la viabilidad industrial de un proceso depende del diseño de la celda (transporte de materia, distribución hidráulica, de corriente y potencial, geometría, eliminación de calor, conexión eléctrica, etc.) [20].

A grandes rasgos, todas las celdas se pueden clasificar en divididas o sin dividir, según dispongan o no de un diafragma o membrana que separe ambos electrodos. Además, se pueden realizar otras clasificaciones según el tipo de conexión eléctrica (monopolar o bipolar) o el tipo de electrodos (estático, dinámico, bidimensional, tridimensional, etc. Los tipos de celda que más se utilizan a escala industrial o de planta piloto son las celdas tipo tanque, tipo filtro-prensa, de lecho fluido inerte, de electrodos apilados, etc.

En el presente trabajo, la celda electroquímica empleada es una celda filtro-prensa, con un área de electrodo plano de 20 cm^2 (Figura II.8).

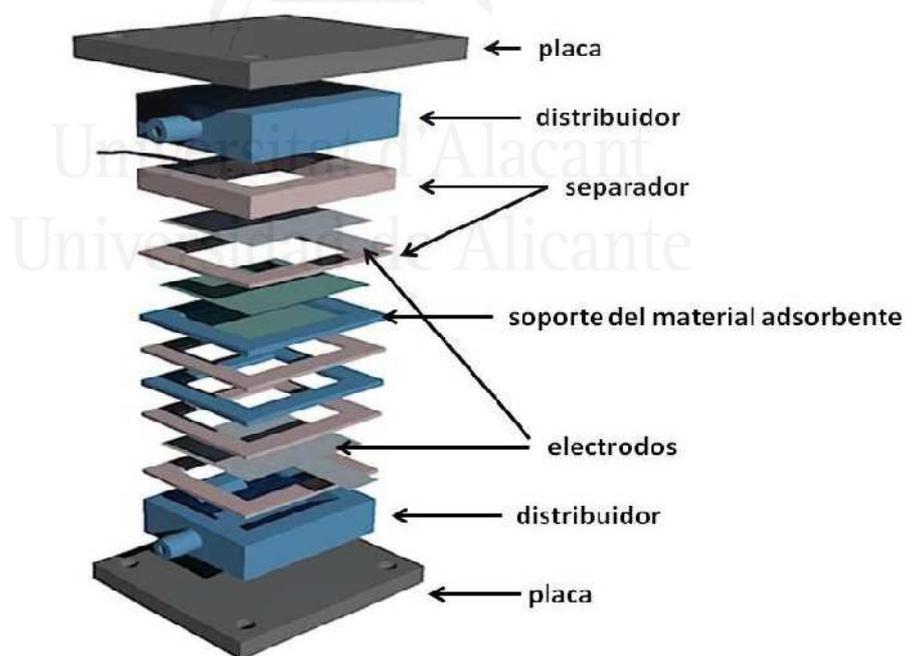


Figura II.8. Esquema general de la célula filtro-prensa.

Las condiciones experimentales para el proceso de modificación electroquímica han sido: 2 g carbón activado granular (W) y alrededor de 0,2 g de las telas de carbón

activado (EX27, EX20 y HST07) dependiendo del corte inicial para que se ajuste con la medida de la célula. El carbón activado se sitúa en la celda electroquímica en el compartimento anódico o catódico en función del tratamiento a realizar. El volumen de electrolito en cada compartimento ha sido de 200 ml y la temperatura se controló a 25°C. La duración de todos los experimentos fue de 3h. En el tratamiento anódico se ha utilizado como ánodo un electrodo de dióxido de estaño dopado con antimonio y platino (Ti/SnO₂-Sb-Pt) y como cátodo acero inoxidable mientras que en el tratamiento catódico el ánodo se ha cambiado por un electrodo de titanio platinizado (Ti/Pt). Como electrodo de referencia se ha utilizado un electrodo de Ag/AgCl (KCl 3 M), aunque los valores de potencial están referidos a un electrodo normal de hidrógeno (ENH). Los electrolitos empleados han sido NaCl 0.5M y HNO₃ 0.01M+KNO₃ 0.5M, para el primer electrolito, la separación de compartimentos de la celda electrolítica se realiza mediante una membrana catiónica, y para el segundo electrolito se emplea una membrana aniónica. Las intensidades de corriente utilizadas han sido: 0.2; 0.5 y 1.0 A.

Las condiciones para los experimentos de electroadsorción del plomo se han llevado a cabo en una celda electrolítica tipo filtro prensa, sin separación de compartimentos. En estos experimentos, 200 mL de una disolución de 50 mg/L de nitrato de plomo, se introducen en un depósito encamisado y se hacen circular a través de la celda electroquímica mediante una bomba centrífuga. La electroadsorción se realiza a potencial constante y localizando el carbón activado en el cátodo. Se llevó a cabo en cuatro etapas: la primera etapa de 10 horas a potencial a circuito abierto (CA), posteriormente se aplican diferentes potenciales (1.0, 1.5 y 2.0 V) durante 10 horas en cada proceso. Como cátodo se empleó un electrodo de acero inoxidable y como ánodo un electrodo de titanio platinizado.

4. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy (SEM)) es una técnica que permite visualizar la morfología de muestras sólidas sobre el límite físico de la óptica, permitiendo una resolución de unos miles de Å, dependiendo de la naturaleza de la muestra [21-23]. La técnica emplea una fuente de emisión de electrones, generalmente de wolframio o lantano, y un haz de electrones acelerados de entre 5 y 30 keV.

La técnica consiste, principalmente, en enviar un haz de electrones a la superficie de la muestra y, mediante un detector apropiado, registrar los electrones secundarios y retro dispersados. El haz se desplaza sobre la muestra realizando un barrido en las direcciones X e Y, de tal forma que la intensidad de la imagen varía, en cada punto con la intensidad del haz de electrones generado en la superficie.

Los electrones arrancados a los átomos de la muestra por la acción del bombardeo de electrones del haz primario se denominan electrones secundarios. Proporcionan información acerca de la topografía superficial. Es la señal con la que se obtiene una imagen de la muestra. Debido a la baja energía de los electrones secundarios (menos de 50 eV), en su viaje hacia el exterior de la muestra van perdiendo energía por diferentes interacciones, de forma que solo los que están muy próximos a la superficie tienen alguna probabilidad de escapar del material y llegar al detector. Por tanto, la señal de secundarios procede de la misma superficie y de una pequeñísima zona por debajo de ella, en torno a unos pocos nanómetros (del orden de 5 a 10 nm). Por otra parte, al ser electrones de baja energía, pueden ser desviados fácilmente de su trayectoria emergente inicial, y se puede obtener información de zonas que no están a la vista del detector. Esta particularidad es fundamental para otorgar a esta señal la posibilidad de aportar información “en relieve”.

Para obtener las imágenes de SEM de las muestras se ha utilizado el microscopio electrónico de la compañía Hitachi modelo S-3000N, que se encuentra disponible en los Servicios Técnicos de Investigación de la Universidad de Alicante.

5. Espectroscopia de emisión por plasma de acoplamiento inductivo

El objetivo básico de la espectrometría atómica analítica es identificar elementos y determinar sus concentraciones en diferentes medios. La espectrometría de emisión óptica (OES) es una de las ramas de la espectrometría analítica con la que se obtiene información analítica a partir de un espectro atómico en la región del espectro electromagnético ultravioleta (UV), visible (VIS) e infrarrojo cercano (NIR). La región del ultravioleta de vacío (VUV, 120-185 nm) necesita una atmósfera especial carente de aire (oxígeno); sin embargo, una parte de esta región puede ser utilizada en las técnicas espectroscópicas atómicas purgando adecuadamente. El espectro atómico en esta región

se origina a partir de transiciones energéticas de electrones situados en el orbital externo de átomos y/o iones libres en estado gaseoso.

Hoy día la principal fuente de emisión utilizada en espectrometría de emisión atómica es el plasma de acoplamiento inductivo (ICP).

La espectrometría de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES) tiene como base la emisión espontánea de radiación (fotones) de átomos y/o iones excitados cuando vuelven a su estado fundamental. La característica fundamental de este proceso es que cada elemento emite fotones a longitudes de onda específicas, es decir, tiene un espectro de emisión propio. Aunque cada elemento emite fotones a múltiples longitudes de onda, en la técnica ICP-OES normalmente se selecciona una o unas pocas longitudes de onda para un elemento dado. El número total de fotones emitidos a una longitud de onda determinada es directamente proporcional a la concentración de dicho elemento en la muestra. De este modo, seleccionando las longitudes de onda donde emiten los analitos de la muestra en estudio y midiendo sus intensidades se puede identificar y cuantificar la composición del elemento para una muestra dada [24].

Si la muestra es líquida, la misma se introduce en el ICP-OES a través de un sistema de introducción de muestras líquidas adecuado. La robustez de la técnica permite el análisis de muestras con diferentes tipos de matrices, desde disoluciones de alto contenido salino hasta ácidos diluidos. La elevada temperatura del interior del plasma, aproximadamente 10000 K, proporciona energía suficiente para que la muestra sea desolvatada, vaporizada y atomizada en sus correspondientes componentes obteniéndose átomos libres en estado gaseoso y, en ocasiones, también se producirán procesos de recombinación con otras especies presentes. ICP-OES es una técnica analítica relativa, por lo tanto, para obtener información cuantitativa la respuesta del instrumento debe compararse frente a patrones que contengan concentraciones conocidas de los analitos [24].

Los diferentes componentes de un instrumento de ICP-OES típico se muestran en la Figura II.9.

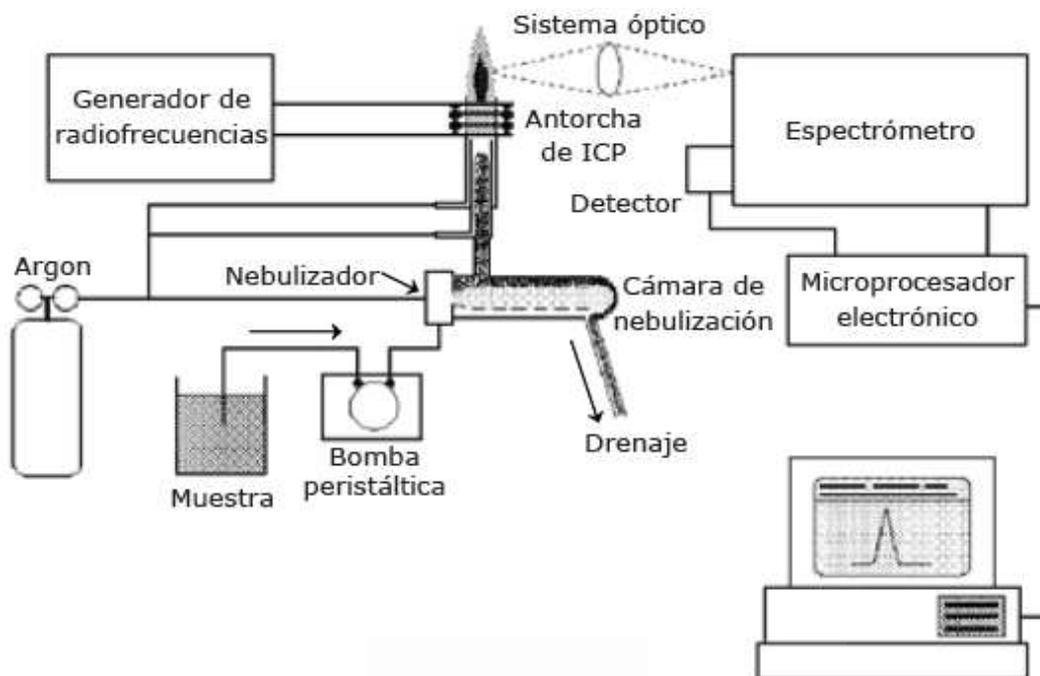


Figura II.9. Componentes principales de un ICP-OES típico y su disposición.

El equipo de espectroscopía de emisión por plasma de acoplamiento inductivo utilizado se encuentra disponible en los Servicios Técnicos de Investigación de la Universidad de Alicante, donde se cuenta con dos espectrómetros de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo de la marca Perkin Elmer modelos Optima 3000 y 4300.

Universidad de Alicante

IV. Referencias

- [1] Rouquerol F, Rouquerol J, Sing K. Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications, 1999.
- [2] Cazorla-Amorós D, Alcañiz-Monge J, Linares-Solano A. Characterization of activated carbon fibers by CO₂ adsorption. *Langmuir* 1996;12:2820-4.
- [3] Cazorla-Amorós D, Alcañiz-Monge J, De la Casa-Lillo M, Linares-Solano A. CO₂ as an adsorptive to characterize carbon molecular sieves and activated carbons. *Langmuir* 1998;14:4589-96.
- [4] Linares-Solano A, Salinas-Marín de Lecea C, Alcañiz-Monge J, Cazorla-Amorós D. Further advances in the characterization of microporous carbons by physical adsorption of gases. *Tanso* 185;1998:316-25.
- [5] Rodríguez reinoso F, Linares solano A. Microporous structure of activated carbons as revealed by adsorption methods. *Chemistry and physics of carbon* 1989;21:1-146.
- [6] Brunauer S, Emmett PH, Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J Am Chem Soc* 1938;60:309-19.
- [7] Gregg SJ SK. Adsorption, Surface Science and Porosity. Academic Press. New York, 1982.
- [8] Dubinin M. Adsorption in micropores. *J Colloid Interface Sci* 1967;23:487-99.
- [9] Figueiredo J, Pereira M, Freitas M, Orfao J. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon* 1999;37:1379-89.
- [10] Roman-Martinez M, Cazorla-Amorós D, Linares-Solano A, de Lecea C. TPD and TPR characterization of carbonaceous supports and Pt/C catalysts. *Carbon* 1993;31:895-902.

- [11] Otake Y, Jenkins RG. Characterization of oxygen-containing surface complexes created on a microporous carbon by air and nitric acid treatment. *Carbon* 1993;31:109-21.
- [12] Zielke U, Hüttinger K, Hoffman W. Surface-oxidized carbon fibers: I. Surface structure and chemistry. *Carbon* 1996;34:983-98.
- [13] Boehm H. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon* 1994;32:759-69.
- [14] Boehm H. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. *Carbon* 2002;40:145-9.
- [15] Such-Basáñez I, Román-Martínez MC, Salinas-Martínez de Lecea C. Ligand adsorption on different activated carbon materials for catalyst anchorage. *Carbon* 2004;42:1357-61.
- [16] Noh JS, Schwarz JA. Effect of HNO₃ treatment on the surface acidity of activated carbons. *Carbon* 1990;28:675-82.
- [17] Pingarrón JM, Vatanero PS. *Química electroanalítica. Fundamentos y aplicaciones*. Editorial Síntesis, Madrid 1999.
- [18] Núñez EM. Comportamiento electroquímico de electrodos monocristalinos de platino (Pt (111), Pt (110) y Pt (100)) en medio alcalino. Adsorción irreversible y oxidación de metanol y formaldehído. Tesis Doctoral. Universidad de Alicante 1993.
- [19] Quijada Tomás C. Reactividad electroquímica en medio ácido de SO₂ sobre electrodos de carbón y metales nobles (Pt, Au, Pd): estudio por voltametría cíclica y espectroscopía FT-IRRAS in situ. Tesis Doctoral. Universidad de Alicante 1997.
- [20] Ochoa Gómez J. *Electrosíntesis y Electrodiálisis. Fundamentos, aplicaciones tecnológicas y tendencias*. McGraw-Hill 1994.
- [21] Leng Y. *Materials characterization: introduction to microscopic and spectroscopic methods*. : John Wiley & Sons, 2013.

[22] Skoog DA, Holler FJ, Nieman TA, Gómez, María del Carmen Martín. Principios de análisis instrumental. : McGraw-Hill Madrid, 2001.

[23] Wiesendanger R. Scanning probe microscopy and spectroscopy: methods and applications. : Cambridge University Press, 1994.

[24] Ebdon L, Evans EH. An introduction to analytical atomic spectrometry. : John Wiley & Sons, 1998.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Capítulo III:
Caracterización de los carbones
activados originales

Universidad de Alicante

Índice

I.	Introducción.....	61
II.	Caracterización Textural.....	61
III.	Caracterización estructural	68
IV.	Caracterización de la Química Superficial	69
1.	pH de carga cero	69
2.	Desorción a Temperatura Programada (DTP).....	72
V.	Caracterización electroquímica	76
VI.	Conclusiones.....	78
VII.	Referencias	79

Capítulo III: Caracterización de los carbones activados originales

I. Introducción

El primer objetivo planteado fue la selección de los carbones activados (CAs) utilizados para el estudio de la adsorción y electroadsorción en fase líquida del plomo así como la caracterización textural y de la química superficial completa de dichos carbones. Se seleccionaron cuatro carbones activados comerciales con distintas propiedades.

Los carbones activados se caracterizaron mediante distintas técnicas experimentales con objeto de estudiar su morfología, estructura porosa y química superficial.

El análisis morfológico de las muestras se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). El estudio del área superficial y de la porosidad se llevó a cabo mediante adsorción física de gases (adsorción de N_2 a -196 °C y Adsorción de CO_2 a 0 °C). La química superficial se estudió mediante las siguientes técnicas: determinación del pH del punto cero de carga (pH_{PZC}) y desorción a temperatura programada (DTP).

II. Caracterización Textural

La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) define textura como la geometría detallada del espacio hueco en el interior de las partículas [1]. La textura de un sólido poroso viene determinada por tres parámetros: tamaño de partícula, área superficial y porosidad. Los dos primeros son especialmente determinantes en el caso de materiales no porosos, pero cuando se trata de sólidos reales, cualquier imperfección

superficial se traduce en la presencia de huecos, escalones, poros, etc., que constituyen un componente añadido a la textura.

La porosidad tiene tres propiedades que la definen: volumen total de poros, forma y tamaño medio de poro, y distribución de tamaños de poro, es decir el volumen correspondiente a cada intervalo de radio de poro.

La caracterización textural comprende la determinación de:

- **Superficie específica**, definida como el área superficial por unidad de masa de sólido.
- **Volumen específico de poros**, que se corresponde con el volumen de la totalidad de los poros por unidad de masa del sólido.
- **Tamaño o anchura de poro**, suponiendo una geometría definida.
- **Distribución de tamaños de poro**, que indica el volumen de poros presentes en una muestra, entre unos determinados tamaños de poro.

Simplificadamente, los poros pueden ser cilíndricos, con forma de cuello de botella, de rendija, etc., dependiendo del método de preparación o de la forma de las partículas de partida. Cuando los poros están generados por agregaciones de partículas, parte de ellos quedan ocluidos en el interior del agregado constituyendo una porosidad cerrada inaccesible a fluidos, pero que influye en propiedades como densidad, resistencia mecánica y térmica, etc. La forma de los poros es de gran importancia a la hora de justificar ciertos comportamientos del material estudiado, ya sea durante el proceso de caracterización textural (caso de la presencia de ciclos de histéresis) como en posteriores procesos heterogéneos. Asimismo, la forma de los poros influye en ciertas propiedades físicas y mecánicas del material carbonoso: resistencia a la tracción, rotura, conductividad eléctrica y térmica, etc., que pueden tener importancia dependiendo de la utilización del material carbonoso [2]. La clasificación que ha adoptado la IUPAC [1] para clasificar los poros según su anchura y que fue propuesta por Dubinin [3] consta de tres grupos:

- **Microporos:** poros con una anchura menor de 2 nm.
- **Mesoporos:** poros cuya anchura está en el intervalo 2 y 50 nm.
- **Macroporos:** poros cuya anchura es mayor de 50 nm.

Dentro de la estructura microporosa, Dubinin propuso una nueva clasificación, llamando microporos estrechos a aquellos de tamaño menor de 0,7 nm, y microporos anchos a aquellos con tamaños entre 0,7 y 2 nm [3].

En los materiales carbonosos la adsorción no tiene lugar en una superficie lisa, sino en las paredes de poros más o menos estrechos, distribuidos en el interior de la partícula. Como se puede observar en la Figura III.1 los poros de gran tamaño (macroporos) permiten que el adsorbato penetre hasta los poros de menor tamaño (microporos), situados en el interior de las partículas. Dado que sólo pocos microporos se conectan directamente con la superficie externa del material de carbono, el acceso a ellos se hace a través de los mesoporos, y una buena parte de la adsorción tiene lugar precisamente en ellos.

Los dispositivos instrumentales más comúnmente utilizados para la obtención de la isoterma de adsorción se clasifican en volumétricos y gravimétricos. Los volumétricos se basan en la disminución de la presión del adsorbato en un volumen conocido de gas estático, como consecuencia de la adsorción del gas en la superficie del sólido. En los métodos gravimétricos, se mide la variación del peso del adsorbente, suspendido en una microbalanza, durante la adsorción de un volumen conocido de gas en un sistema estático [2].

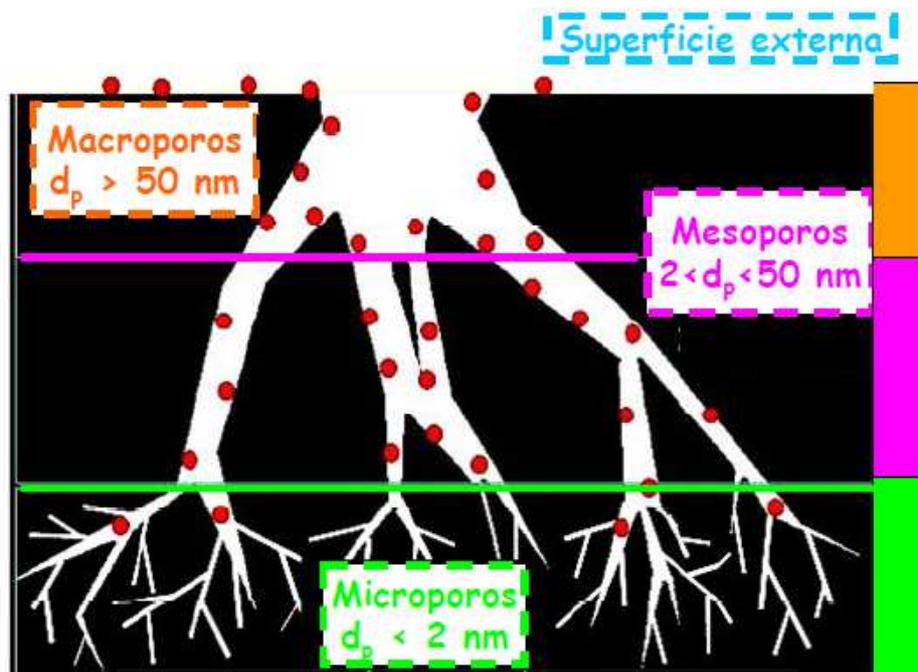


Figura III.1. Representación esquemática del sistema poroso de un carbón y clasificación de los poros según su tamaño [2].

La utilización de isothermas de adsorción-desorción de gases para la caracterización textural de sólidos es una técnica comúnmente utilizada. Una gran parte de los procesos, naturales y no naturales, tienen lugar en la interface gas-sólido, por ello la determinación de la superficie específica presenta un gran interés. Las isothermas de adsorción permiten deducir la superficie específica, así como obtener información acerca de la porosidad del sólido.

Sin embargo, cada superficie con una composición química o estructural diferente tiene una interacción distinta con las moléculas de gas que se utilice como adsorbato. Además, las estructuras porosas de la mayoría de los sólidos no son sencillas, sino que son el resultado de interconexiones entre poros con diferentes formas y tamaños. Debido a esto, no existe una única forma de isoterma sino que existen varios tipos. La clasificación de isothermas de adsorción más aceptada es la propuesta por la IUPAC [1], que distingue seis tipos de isothermas, que se muestran en la Figura III.2.

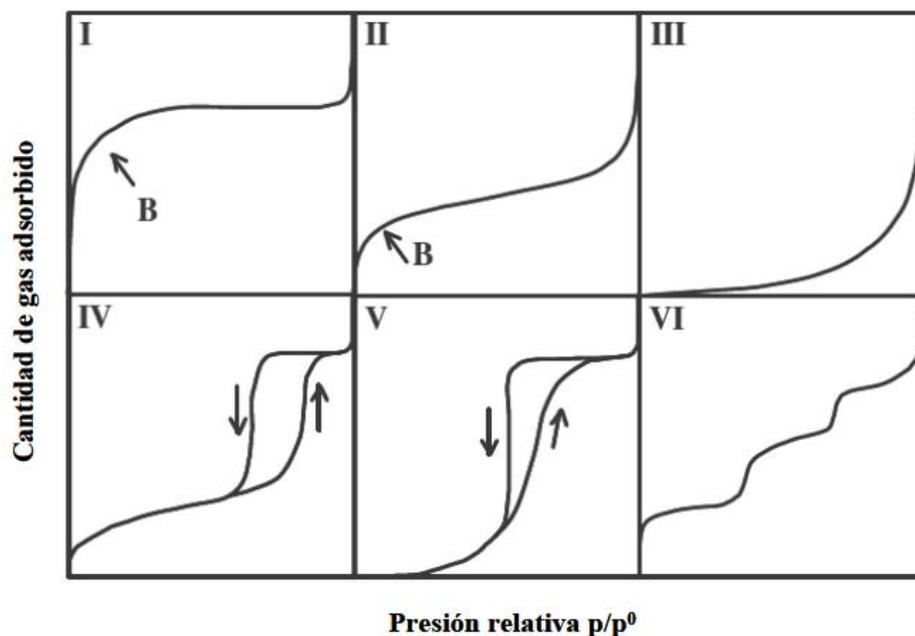


Figura III.2. Clasificación de las isotermas de adsorción de gases según IUPAC [1].

La isoterma de **tipo I**, representada matemáticamente por la ecuación de la isoterma de Langmuir, puede ser debida a la existencia de quimisorción, adsorción en microporos, adsorción en disolución, o adsorción física en superficies muy homogéneas.

La isoterma de **tipo II**, corresponde a adsorción en mono-multicapas, en sólidos no porosos o macroporos, que presentan heterogeneidad superficial.

La isoterma **tipo III** se presenta cuando la interacción adsorbato-adsorbente es débil, menor que la existente entre las moléculas de adsorbato. Es característica de la presencia de multicapas.

La isoterma de **tipo IV**, es igual que la tipo II en la zona de presiones bajas e intermedias, si bien a presiones medias comienza la condensación capilar en los mesoporos. Se caracteriza por la presencia de ciclos de histéresis.

La isoterma de **tipo V**, indica adsorción débil a presiones bajas, seguida de condensación capilar. Son poco comunes, y de difícil interpretación.

La isoterma de **tipo VI**, aparece cuando se trata de adsorción en superficies muy homogéneas, donde cada capa empieza a formarse cuando la anterior está prácticamente

completa. Cada una de las capas se adsorbe dentro de un cierto rango de presiones, correspondiendo cada escalón al llenado de una capa, hasta un total de 2 ó 3 capas.

En este trabajo se han utilizado cuatro carbones activados comerciales. Uno de ellos granular (W) suministrado por la compañía Waterlink Sutcliffe Carbons, y tres de ellas en forma de tela suministrado por la compañía MAST Carbon (EX20 y EX27) y la compañía Carbongen SA (HST07).

La Figura III.3 muestra las isothermas de adsorción-desorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ de los distintos materiales de carbono comerciales estudiados en este trabajo. La isoterma varía de un material a otro, indicando diferencias en la estructura porosa. Así, las telas de carbón (EX27, EX20 y HST07) presentan isothermas de tipo I de acuerdo con la clasificación de Brunauer, Deming, Deming y Teller (BDDT), que corresponden a materiales con una gran contribución de microporosidad. Además, la presencia de una rodilla cerrada a bajas presiones relativas de la isoterma indica que la microporosidad está compuesta principalmente por poros de pequeño diámetro, con una distribución de tamaño de poro estrecha, también se ve que el carbón EX 27 tiene ciclo de histéresis correspondiente a la presencia de mesoporosidad que se observa a presiones relativas mayores. El carbón activado granular (CAG) presenta isoterma con cierto carácter de isothermas de tipo IV, lo cual indica la presencia de mesoporos.

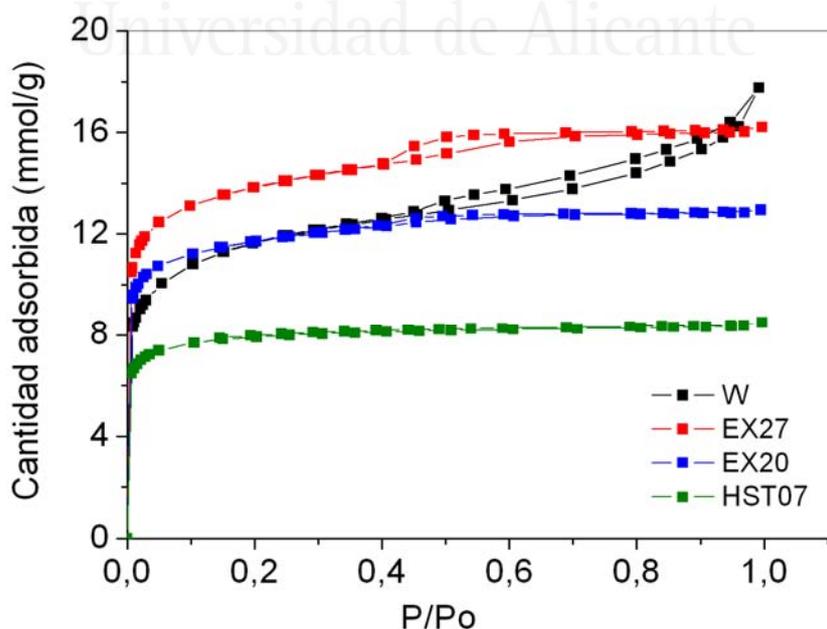


Figura III.3. Isothermas de adsorción de N_2 a 77 K de los carbones activados estudiados.

La caracterización textural de los materiales de carbón comerciales seleccionados en este trabajo se complementó con las isothermas de adsorción de CO₂ mostradas en la Figura III.4. Los parámetros texturales obtenidos a partir de las isothermas de adsorción de N₂ y CO₂ se muestran en la Tabla III.1. Se puede observar que existe un material con baja porosidad, como la tela de carbón activado HST07, que tiene una superficie específica de 675 m² g⁻¹. Sin embargo, la tela de carbón activado EX27, alcanzan valores de hasta 1130 m² g⁻¹. Por otro lado, los materiales de carbón seleccionados poseen distribuciones de tamaño de microporos muy diversa. Las telas EX20 y EX27 presentan volúmenes de poro casi similares calculados a partir tanto de la isoterma de N₂, como de la de CO₂, indicando la presencia de una distribución de microporos estrecha.

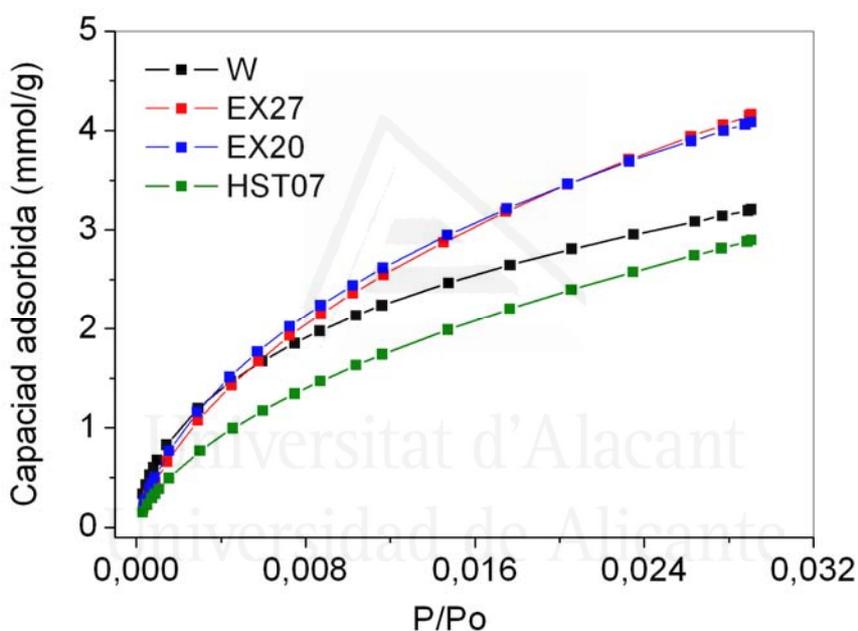


Figura III.4. Isothermas de adsorción de CO₂ a 273 K para los carbones activados originales.

Tabla III.1. Propiedades texturales de los materiales carbonosos estudiados.

Muestra	S _{BET} (m ² /g)	V _{DR} (N ₂) (cm ³ /g)	V _{DR} (CO ₂) (cm ³ /g)
W	870	0.37	0.29
EX27	1130	0.48	0.39
EX20	890	0.41	0.35
HST07	675	0.28	0.24

En la figura III.5. se presenta la distribución de volumen de poros obtenido del método de funcional de densidad (DFT). En primer lugar se puede observar que todos ellos son carbones de naturaleza muy microporosa, si bien las telas del carbón activado (EX27, EX20 y HST07) presentan, además, una elevada microporosidad con un tamaño de poro de alrededor 4 Å. El carbón W es el que muestra el mayor tamaño de poro de alrededor 10 Å.

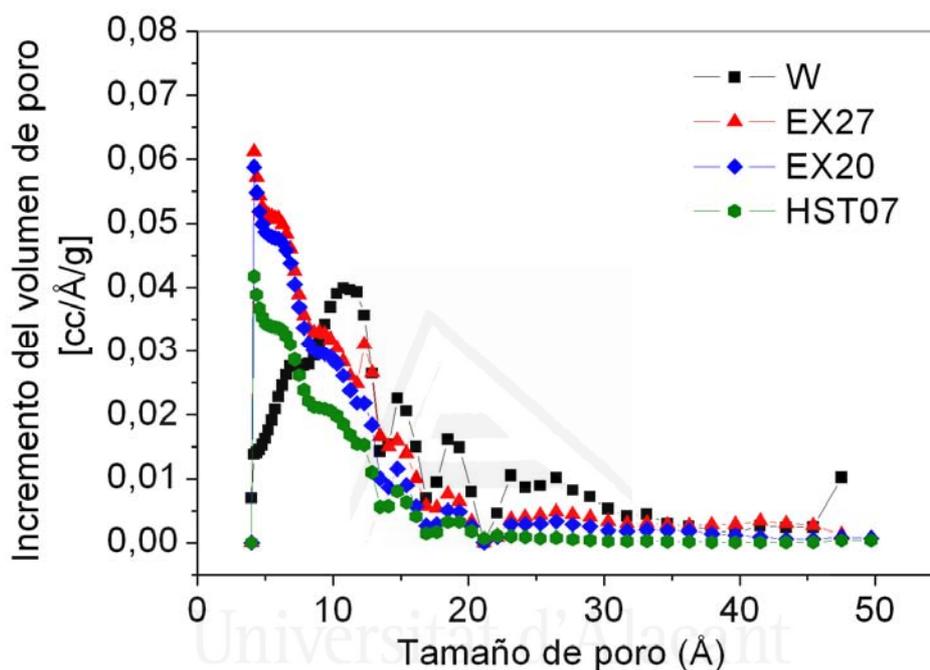


Figura III.5. Distribución de tamaño de poro en los carbones activados originales, aplicando el método DFT a las isothermas de adsorción de N₂ A 77K.

III. Caracterización estructural

La Figura III.6 muestra imágenes de SEM de los materiales de carbono comerciales seleccionados. Se observa claramente que la morfología de estos materiales de carbón activado es muy diferente.

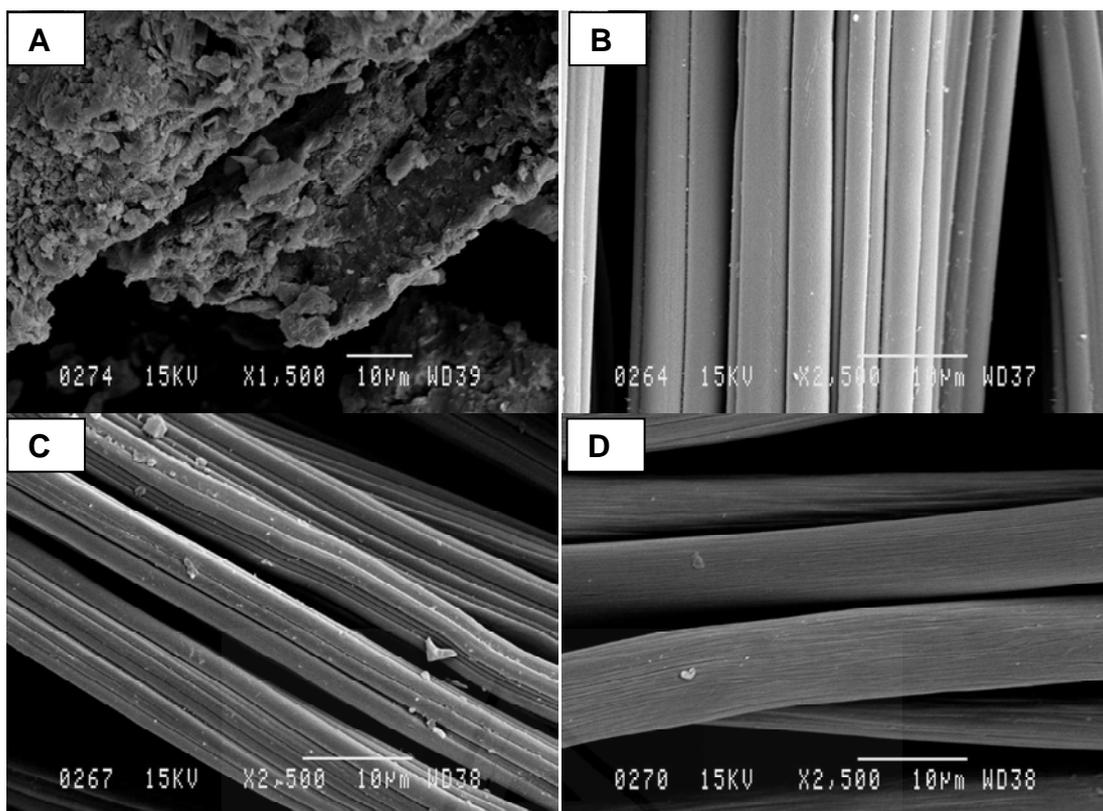


Figura III.6. Imágenes de SEM de los materiales de carbono seleccionados: (A) W, (B) EX27, (C) EX20, (D) HST07.

IV. Caracterización de la Química Superficial

1. pH de carga cero

Las propiedades electrocinéticas de los sólidos son una consecuencia directa del entorno químico superficial. De esta manera, dependiendo de la química superficial del sólido, el material al ser colocado en una dispersión acuosa, podrá presentar una determinada carga superficial en la interface. Se conoce como punto de carga cero (PZC) al valor de pH en el cual el número de cargas positivas es igual al de cargas negativas, de tal forma que la carga neta en la superficie es cero (Figura III.7).

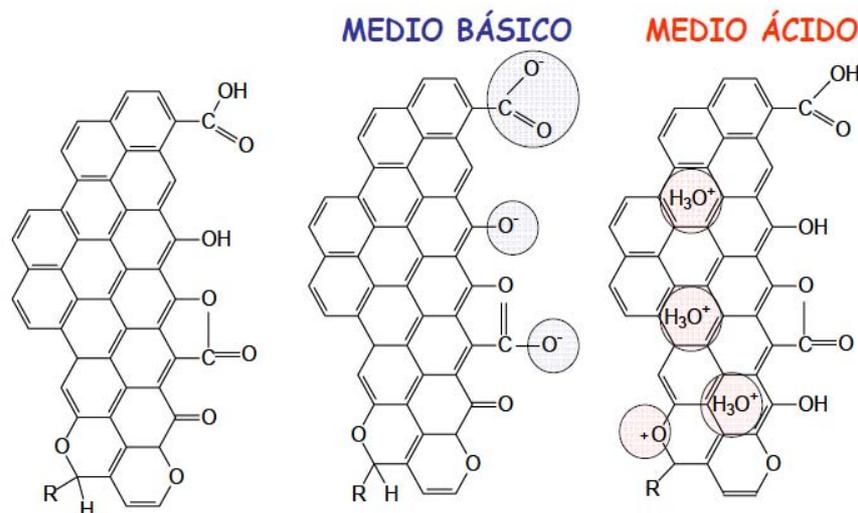


Figura III.7. Representación gráfica de la creación de carga en la superficie de un material carbonoso.

Los materiales de carbonosos se caracterizan por tener una naturaleza anfótera, lo cual significa que en la superficie del material coexisten grupos superficiales de carácter ácido y grupos superficiales de carácter básico. Que un material de carbón sea globalmente ácido o básico dependerá tanto de la concentración de estos grupos como de la fuerza ácida o básica de los mismos.

De forma genérica: si el pH del medio es mayor que el pH del punto de carga cero del material carbonoso tendremos un predominio de las cargas negativas en la superficie; en cambio, si el pH del medio es menor que el pH del punto de carga cero del material, se obtendrá una superficie cargada positivamente.

Los grupos ácidos presentes en materiales de carbonosos suelen ser de tipo carboxilo, hidroxilo y lactona, mientras que los grupos básicos son de tipo pirona, quinona y cromeno. La basicidad de un material de carbón puede también ser debida a la deslocalización de los electrones del plano basal [4]. Sin embargo, todavía se sigue estudiando el mecanismo por el que se produce este efecto.

El pH_{PZC} se determinó mediante una versión modificada del método de Noh y col. [5] propuesta por Such-Basañez y col.[6]. Para determinar el pH_{PZC} se realizaron suspensiones de cantidades crecientes de carbón activado y se procedió según lo

indicado en el capítulo II. El pH_{PZC} se ha calculado por extrapolación en el eje pH de la tendencia que alcanza el pH al incrementar la cantidad de carbón (ver Figuras III.8 y Tabla III.2). Los valores de pH_{PZC} ponen de manifiesto que se trata de carbones activados de naturaleza predominantemente básica, excepto la tela EX27 que presenta un pH ligeramente ácido.

El valor para el carbón activado granular W se tomó de la bibliografía [7]

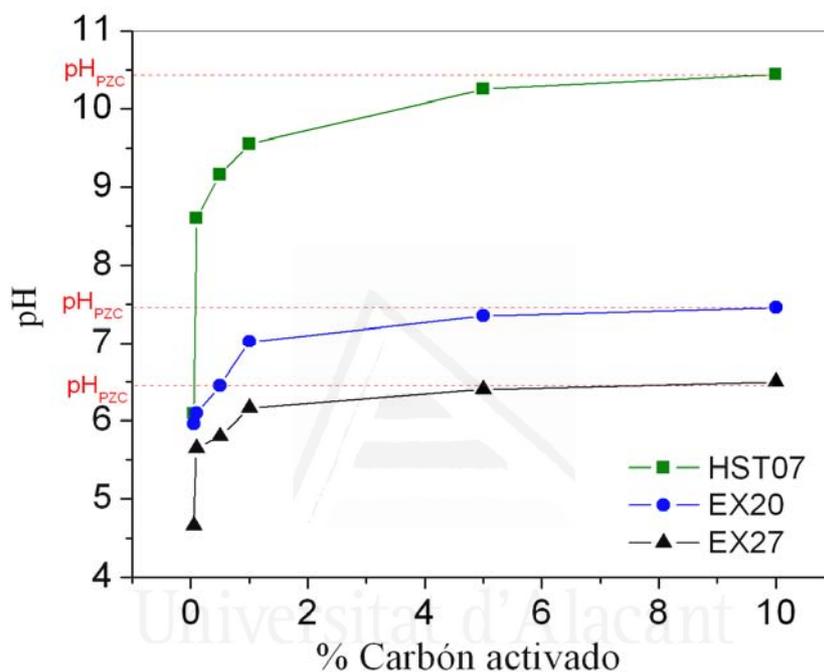


Figura III.8. Determinación del pH_{PZC} de los carbones activados estudiados.

Tabla III.2. pH_{PZC} de los carbones activados estudiados.

Muestra	pH_{PZC}
W	9
EX27	6.5
EX20	7.5
HST07	10.5

2. Desorción a Temperatura Programada (DTP).

Es muy frecuente encontrar en la bibliografía análisis de desorción térmica programada de CA con el objetivo de complementar la identificación de la naturaleza química de los carbones (ver la Figura III.9) [8-11].

Generalmente, los grupos funcionales oxigenados se descomponen en CO y /ó CO₂, de manera que la cantidad de gas desorbido y la temperatura son características de cada grupo. La evolución de CO₂ se debe, principalmente, a grupos de carácter ácido, como carboxílicos, anhídridos o lactonas, y la desorción de CO se debe a grupos ácidos débiles como quinonas y fenoles [12] y se descomponen a temperatura entre 300 y 900 °C, presentando dos tipos de centros energéticos diferentes. Se ha propuesto que los ácidos carboxílicos son responsables de la evolución de CO₂ a baja temperatura, mientras que los anhídridos y lactonas son responsables de la desorción de CO₂ a alta temperatura. La descomposición de CO puede dar perfiles a dos temperaturas, entre 600 y 900 °C.

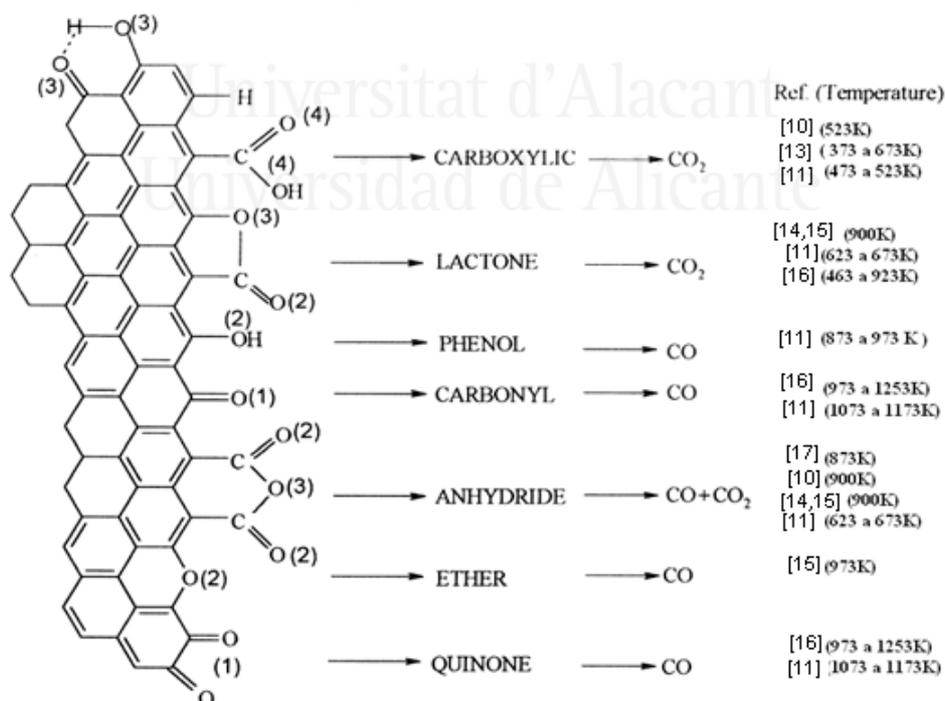


Figura III.9. Los Grupos superficiales del carbono y su descomposición por DTP [10,11,13-17].

La figura III.10. contiene los perfiles DTP de CO₂ y CO obtenidos para las muestras. La Tabla III.3. Resume la cuantificación de CO₂ y CO desprendidos en los experimentos de DTP junto con el contenido en oxígeno (O), calculado a partir del CO₂ y CO desprendidos, según la siguiente ecuación:



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

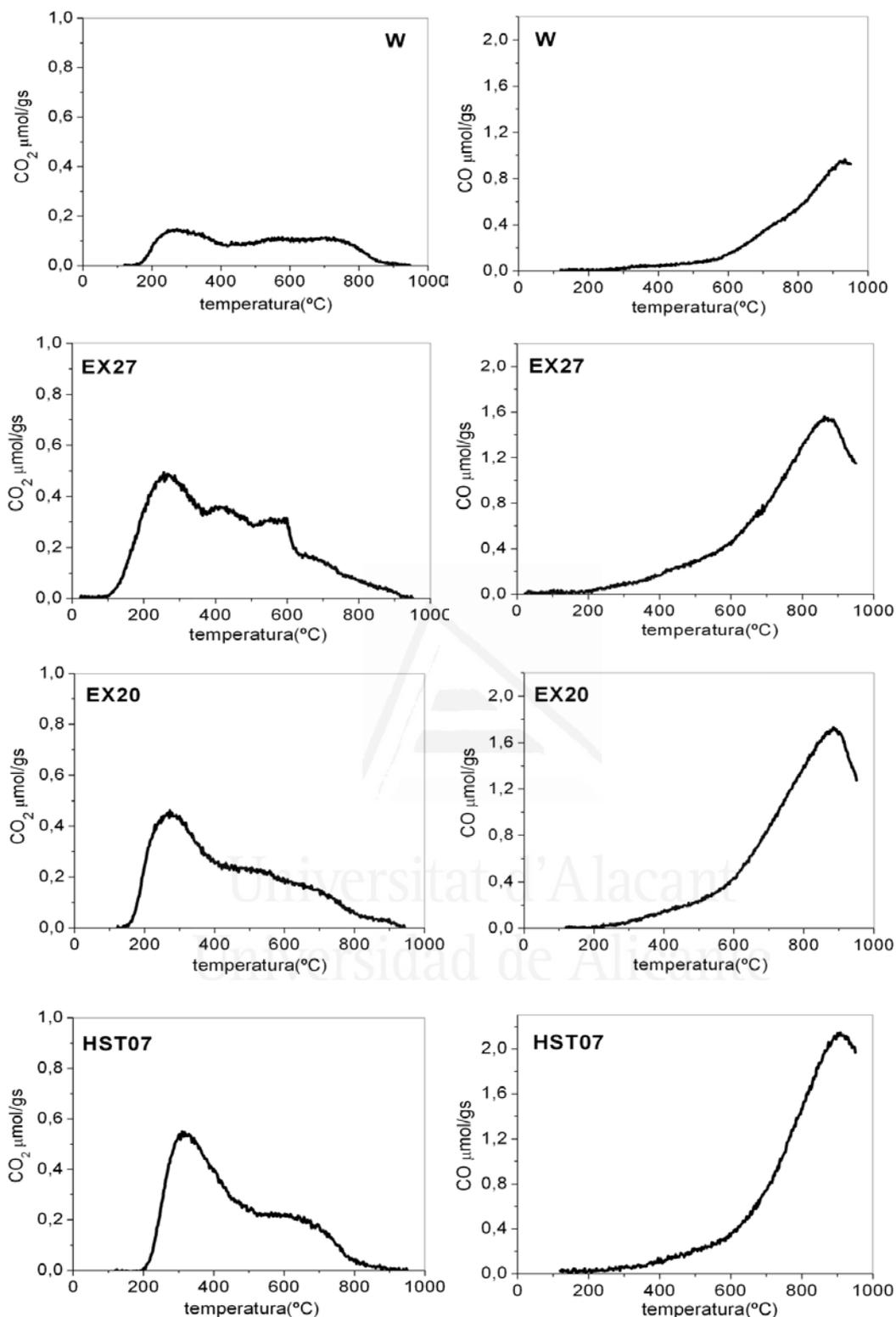
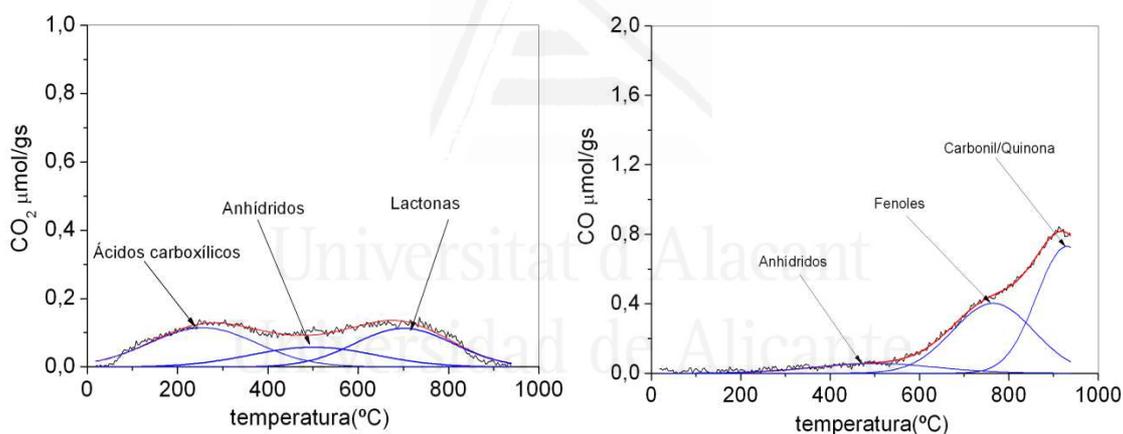


Figura III.10. Perfiles de desorción a temperatura programada (DTP) de CO₂ y CO de los carbones activados originales.

Tabla III.3. Caracterización de la química superficial de los carbones activados estudiados.

Muestra	CO ($\mu\text{mol/g}$)	CO ₂ ($\mu\text{mol/g}$)	O ($\mu\text{mol/g}$)
W	620	260	1130
EX27	1370	665	2700
EX20	1420	540	2490
HST07	1490	595	2680

A partir de las curvas antes mostradas se procedió a ajustar los datos experimentales a la suma de las contribuciones de los diferentes grupos oxigenados, si bien el ajuste debe tomarse con cierta cautela debido al escaso número de datos recopilados. Para ello se tuvieron en cuenta las siguientes consideraciones [8,18].

**Figura III.11.** Ejemplo de la deconvolución de los espectros DTP del carbón activado granular W usando una función múltiple gaussiana.

La aparición de CO₂ se puede dividir en tres contribuciones correspondientes a ácidos carboxílicos (~300°C), anhídridos (~500°C) y lactonas (~700°C), por orden ascendente de temperatura. A su vez, 1 mol de un grupo anhídrido se desorbe dando lugar a 1 mol de CO y 1 mol de CO₂, con lo cual el pico correspondiente debe tener la misma forma y magnitud en la deconvolución de las curvas de CO y CO₂. Por último, además de los anhídridos, la curva de CO se divide en otras dos contribuciones correspondientes a fenoles (~700°C) y carbonilos/quinonas (~950°C), por orden ascendente de temperatura.

Cada pico se ajustó mediante una función de Gauss y la suma de funciones se ajustó a los datos experimentales por minimización de suma de cuadrados de las desviaciones mediante un método numérico (método de gradiente conjugado). Un ejemplo representativo de la deconvolución de las curvas del carbón activado granular (W) se puede ver en la Figura III.11.

En la Tabla III.4 se recogen los resultados correspondientes al análisis y deconvolución de los picos registrados. Al comparar el W con las telas de carbón se puede observar que éstas últimas poseen más cantidad de los diferentes tipos de grupos superficiales oxigenados. En el caso de CAG (W), se ve que la cantidad de los grupos fenólicos es alta frente a los otros grupos del mismo carbón, eso explica el carácter básico de ese carbón, mientras que en el caso de las telas de carbón activado, la EX27 da unos valores más grandes en la cantidad de los diferentes tipos de grupos oxigenados, comparándose con el carbón EX20, (excepto en los grupos de lactonas y fenoles). Además la tela HST07 es la que presenta una mayor cantidad de grupos fenoles.

Tabla III.4. Resultados de la deconvolución de los espectros de DTP utilizando una función gaussiana múltiple.

Muestra	Carboxílicos ($\mu\text{mol/g}$)	Anídridos ($\mu\text{mol/g}$)	Lactonas ($\mu\text{mol/g}$)	Fenoles ($\mu\text{mol/g}$)	Carbonil/Quinonas ($\mu\text{mol/g}$)
W	116	25	111	189	327
EX27	310	228	100	292	849
EX20	263	96	125	525	799
HST07	290	169	105	572	749

V. Caracterización electroquímica

En la Figura III.12 se presentan los voltagramas cíclicos (VCs) obtenidos en H_2SO_4 0.5 M con una velocidad de barrido de 1 mV/s para los materiales carbonosos estudiados en este trabajo de tesis.

La voltametría cíclica a baja velocidad de barrido se ha utilizado para la evaluación de la capacidad electroquímica de los carbones porosos y también para la discriminación de posibles características relacionadas con la presencia de grupos oxigenados superficiales.

La Figura III.12 muestra en todos los casos una forma casi rectangular lo que indica un comportamiento capacitivo de los materiales. Sin embargo, se observa la presencia de procesos redox entre 0.4 y 0.9 V que se asocia a los grupos oxigenados superficiales que confieren pseudocapacidad [19] al material carbonoso y que principalmente están formados por grupos quinona.

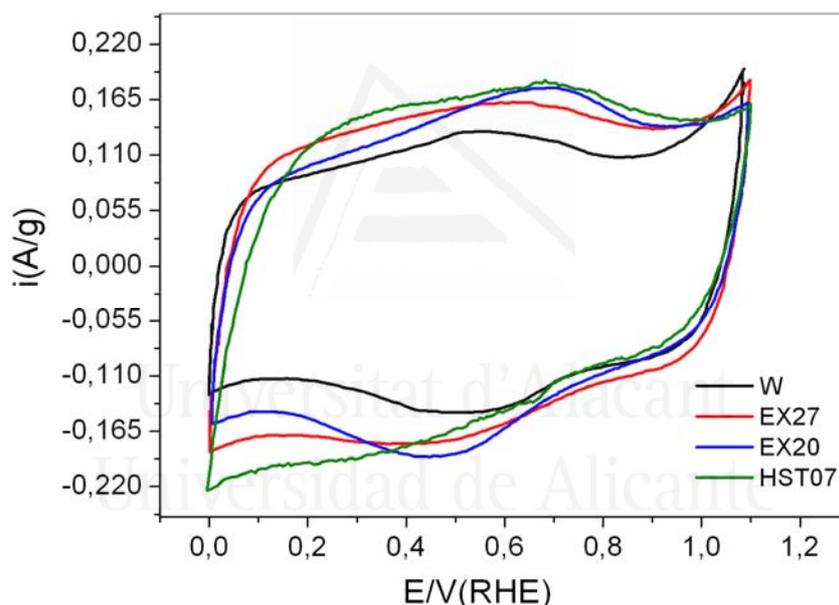


Figura III.12. Voltagramas cíclicos de las muestras del carbón activado original. H₂SO₄0.5M. $v = 1.0\text{mV/s}$.

La Tabla III.5 muestra los valores de capacidad específica (F/g) y la capacidad por unidad de área (capacidad superficial; F/m²) de los carbones activados estudiados en este trabajo. Se comprueba que los carbones activados en tela presentan una capacidad específica muy similar entre sí y superior a la del carbón granular. Por el contrario, si comparamos las capacidades superficiales, se observa que la tela HST07 presenta un valor mayor que el resto de carbones activados. Esto es debido a que, aunque la

capacidad específica de HST07 es parecida a la del resto de telas, al tener una menor área superficial específica, su capacidad por unidad de área se incrementa.

Tabla III.5. Valores de capacidad específica y capacidad superficial de los carbones activados.

Muestra	C (F/g)	C (F/m ²)
W	110	0.13
EX27	137	0.12
EX20	138	0.16
HST07	139	0.21

VI. Conclusiones

A partir del estudio de la caracterización de la textura porosa y de la química superficial de los materiales carbonosos seleccionados en este trabajo (W; EX27; EX20; HST07) se puede destacar las siguientes conclusiones:

Las telas de carbón activado (EX27; EX20; HST07) presentan isotermas de tipo I que corresponden a materiales con una gran contribución de microporosidad, mientras que el carbón activado granular (W) presenta isoterma con cierto carácter de isotermas de tipo IV, lo cual indica la presencia de mesoporos. Se concluye también que la tela de carbón activado EX27 tiene una mayor área específica y mayor cantidad de los grupos oxigenados superficiales comparando con los otros carbones activados.

Las telas de carbón activado presentan una elevada microporosidad con un tamaño de poro alrededor de 4Å, mientras el carbón activado granular W muestra el mayor tamaño de poro de alrededor 10 Å.

Los valores de pH_{PZC} de carbones activados estudiados ponen de manifiesto una naturaleza predominantemente básica, excepto la tela de carbón activado EX27 que presenta un pH ligeramente ácido.

VII. Referencias

- [1] IUPAC. Definitions, terminology and symbols in colloidal and surface chemistry, 1972;31:579. Pure and Applied Chemistry 1972;31:579-638.
- [2] Zubizarreta Sáenz de Zaitegui, Leire. Desarrollo de nuevos materiales de carbono dopados con níquel para el almacenamiento de hidrógeno. 2009.
- [3] Dubinin M. Investigation of the porous structure of solids by sorption methods. The application of various methods in studies of the structure of intermediate and macropores of activated carbon. Zhurnal Fizicheskoi Khimii 1960;34:2019.
- [4] Montes-Moran MA, Menéndez JA, Fuente E, Suarez D. Contribution of the basal planes to carbon basicity: An ab initio study of the H₃O - π interaction in cluster models. The Journal of Physical Chemistry B 1998;102:5595-601.
- [5] Noh JS, Schwarz JA. Effect of HNO₃ treatment on the surface acidity of activated carbons. Carbon 1990;28:675-82.
- [6] Such-Basáñez I, Román-Martínez M, Salinas-Martínez de Lecea C. Ligand adsorption on different activated carbon materials for catalyst anchorage. Carbon 2004;42:1357-61.
- [7] Juan Pablo Marco Lozar, Optimización de la síntesis de carbones activados para procesos de adsorción en disolución: Recuperación de germanio y eliminación de fenol. Tesis Doctoral. Universidad De Alicante, Departamento de Química Inorgánica. Marzo 2008.
- [8] Figueiredo J, Pereira M, Freitas M, Orfao J. Modification of the surface chemistry of activated carbons. Carbon 1999;37:1379-89.

- [9] Montoya A, Truong TT, Mondragón F, Truong TN. CO desorption from oxygen species on carbonaceous surface: 1. Effects of the local structure of the active site and the surface coverage. *The Journal of Physical Chemistry A* 2001;105:6757-64.
- [10] Otake Y, Jenkins RG. Characterization of oxygen-containing surface complexes created on a microporous carbon by air and nitric acid treatment. *Carbon* 1993;31:109-21.
- [11] Zielke U, Hüttinger K, Hoffman W. Surface-oxidized carbon fibers: I. Surface structure and chemistry. *Carbon* 1996;34:983-98.
- [12] Fanning PE, Vannice MA. A DRIFTS study of the formation of surface groups on carbon by oxidation. *Carbon* 1993;31:721-30.
- [13] Zhuang Q, Kyotani T, Tomita A. The change of TPD pattern of O₂-gasified carbon upon air exposure. *Carbon* 1994;32:539-40.
- [14] Zhuang Q, Kyotani T, Tomita A. DRIFT and TK/TPD analyses of surface oxygen complexes formed during carbon gasification. *Energy Fuels* 1994;8:714-8.
- [15] Zhuang Q, Kyotani T, Tomita A. Granada, Spain. Ext Abstracts Carbon 1994;94:466.
- [16] Marchon B, Carrazza J, Heinemann H, Somorjai GA. TPD and XPS studies of O₂, CO₂, and H₂O adsorption on clean polycrystalline graphite. *Carbon* 1988;26:507-14.
- [17] Driel J CA. Driel J, Capelle A, F de Vooy (Eds.), *Activated Carbon – A Fascinating Material*, Norit, Amersfoort pp. 40–57. The Netherlands, 1983.
- [18] Zhou J, Sui Z, Zhu J, Li P, Chen D, Dai Y et al. Characterization of surface oxygen complexes on carbon nanofibers by TPD, XPS and FT-IR. *Carbon* 2007;45:785-96.
- [19] Bleda-Martínez MJ, Lozano-Castelló D, Morallón E, Cazorla-Amorós D, Linares-Solano A. Chemical and electrochemical characterization of porous carbon materials. *Carbon* 2006;44:2642-51.

Capítulo IV:
Modificación electroquímica de los
carbones activados

Universidad de Alicante

Índice

I.	Introducción	81
II.	Experimental.....	82
1.	Modificación química.....	82
2.	Modificación electroquímica.....	83
III.	Resultados y discusión.....	83
1.	Modificación química de los carbones activados estudiados.....	84
2.	Modificación electroquímica de los carbones activados	88
2.1.	Modificación anódica	88
2.1.1.	Selectividad de la modificación electroquímica de los CAs en condiciones anódicas.	96
2.2.	Modificación catódica.	101
3.	Caracterización de la textura porosa	106
4.	Caracterización electroquímica: voltametría cíclica	111
IV.	Conclusiones	123
V.	Referencias	125

Capítulo IV: Modificación electroquímica de los carbones activados

I. Introducción

Las aplicaciones de los carbones activados (CAs) en muchos campos de la industria y la tecnología están basadas en sus propiedades físico-químicas, especialmente el área específica, la textura porosa y la química superficial. En efecto, la relevancia de los grupos oxigenados superficiales (GOS) en el rendimiento de los materiales de carbón porosos es conocida desde hace más de 20 años [1-3].

Una modificación apropiada de la química superficial puede ser útil para mejorar el rendimiento del material de carbón. Existen diferentes métodos para modificar la concentración y naturaleza de los grupos funcionales superficiales. Los métodos más ampliamente utilizados son, esencialmente, reacciones químicas, ya sea en fase gas o líquida con agentes oxidantes o reductores además de los tratamientos a altas temperaturas en una atmósfera inerte [4,5]. Sin embargo, los métodos electroquímicos [6-14] no se han aplicado casi nunca para modificar la química superficial de los materiales de carbón y por tanto, pocos estudios se centran en los efectos que este tipo de tratamiento tienen en los materiales carbonosos [14,15].

El método electroquímico [9-15], ha surgido como una técnica prometedora para la modificación de la química superficial de los materiales carbonosos en disolventes acuosos y orgánicos, debido a que presenta varias ventajas en comparación a los métodos convencionales: principalmente, (i) el reactivo es el electrón (la electricidad), el cual se suministra fácilmente in-situ a través de una fuente de corriente continua, por lo que no necesita ninguna manipulación ni transporte; (ii) el tratamiento puede ser interrumpido inmediatamente y puede llevarse a cabo a temperatura ambiente y presión

atmosférica; (iii) las condiciones de reacción pueden reproducirse con elevada precisión; y (iv) los procesos de oxidación y reducción son más selectivos y fácilmente controlables a través de la selección del potencial o el método electroquímico aplicado.

La modificación electroquímica de un carbón activado granular disponible comercialmente (W) se ha estudiado recientemente en nuestro grupo de investigación. La influencia de la polaridad del electrodo (anódica o catódica), la corriente aplicada, el tipo de electrolito y el material de electrodo se analizaron en detalle [11-14]. En particular, se observó que el tratamiento anódico en NaCl da un alto grado de oxidación.

Este capítulo tiene por objetivo averiguar si un grado similar de alta oxidación también se puede obtener en carbones activados con morfología fibrosa, como las telas de carbón activado y de otros electrolitos oxidantes como HNO_3 , cuya utilización se ha publicado anteriormente [16].

II. Experimental

1. Modificación química

La modificación química de diferentes carbones activados (W; EX27; EX20; HST07) se llevó a cabo en vasos de precipitados, bajo agitación magnética, con tres agentes oxidantes: HNO_3 , H_2O_2 y $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. La relación masa de carbón (g) / volumen de disolución (ml), fue en todos los casos, de 1/10. Para el ácido nítrico, se utilizó una concentración del 65% (v/v). El tiempo de contacto entre disolución y adsorbente fue de 2 horas. La oxidación con peróxido de hidrógeno se realizó utilizando una concentración de 33%. A diferencia del caso anterior, la disolución se llevó a ebullición hasta total evaporación. En el tercer caso, se empleó una disolución saturada de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ en H_2SO_4 1 M (solubilidad en agua a 20°C = 620 g/l) y los tratamientos de oxidación se realizaron durante 24 h. Después de todos los tratamientos de oxidación, los carbones activados fueron filtrados y lavados repetidas veces con agua destilada hasta que las aguas de lavado mostraron un pH constante.

La nomenclatura empleada para la identificación de estas muestras incluye, en primer lugar, la sigla que hace referencia al carbón comercial (W; EX27; EX20; HST07); la letra N, H o S que indica el agente oxidante empleado (N para HNO₃, H para H₂O₂ y S para el (NH₄)₂S₂O₈).

2. Modificación electroquímica

En este trabajo, el estudio de la modificación electroquímica de las propiedades físico-químicas de los diferentes tipos de carbones activados se ha realizado en una celda electroquímica tipo filtro-prensa de 20 cm² de área electródica plana con separación de compartimentos mediante una membrana aniónica ó catiónica y que se ha descrito en el capítulo II.

Las condiciones experimentales, también se describieron en el capítulo II pero se comentan también a continuación: 2 g carbón activado granular (W) y alrededor de 0,2 g de las telas de carbón activado (EX27, EX20 y HST07) se sitúan en la celda electroquímica en el compartimento anódico o catódico dependiendo del tratamiento a realizar. El volumen de electrolito en cada compartimento ha sido de 200 ml y la temperatura se controló a 25°C. La duración de todos los experimentos fue de 3h. En el tratamiento anódico se ha utilizado como ánodo un electrodo de dióxido de estaño dopado con antimonio y platino (Ti/SnO₂-Sb-Pt) y como cátodo acero inoxidable mientras en el tratamiento catódico el ánodo se ha cambiado por un electrodo de titanio platinizado (Ti/Pt).

Los electrolitos empleados han sido NaCl 0.5M y HNO₃ 0.01M+KNO₃ 0.5M, para el primer electrolito, la separación de compartimentos de la celda electrolítica se realiza mediante una membrana aniónica, y para el segundo electrolito se emplea una membrana catiónica.

Las intensidades de corriente utilizadas han sido: 0.2; 0.5 y 1.0 A.

La nomenclatura de las muestras modificadas electroquímicamente incluye el nombre del carbón activado, las letras a ó c se usan para designar tratamiento anódico ó catódico respectivamente; el numero indica la corriente aplicada (0.2, 0.5 y 1.0A); Cl⁻, H⁺ corresponden al electrolito empleado (NaCl y HNO₃+KNO₃) respectivamente.

III. Resultados y discusión

1. Modificación química de los carbones activados estudiados

La Figura IV.1 muestra los perfiles DTP de CO₂ y CO obtenidos para las muestras originales (W; EX27; EX20; HST07) y las muestras tratadas químicamente con diferentes agentes oxidantes. La Tabla IV.1 resume la cuantificación de CO₂ y CO desprendidos en los experimentos de DTP junto con el contenido en oxígeno (O) y el cociente CO/CO₂ para todas las muestras analizadas.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

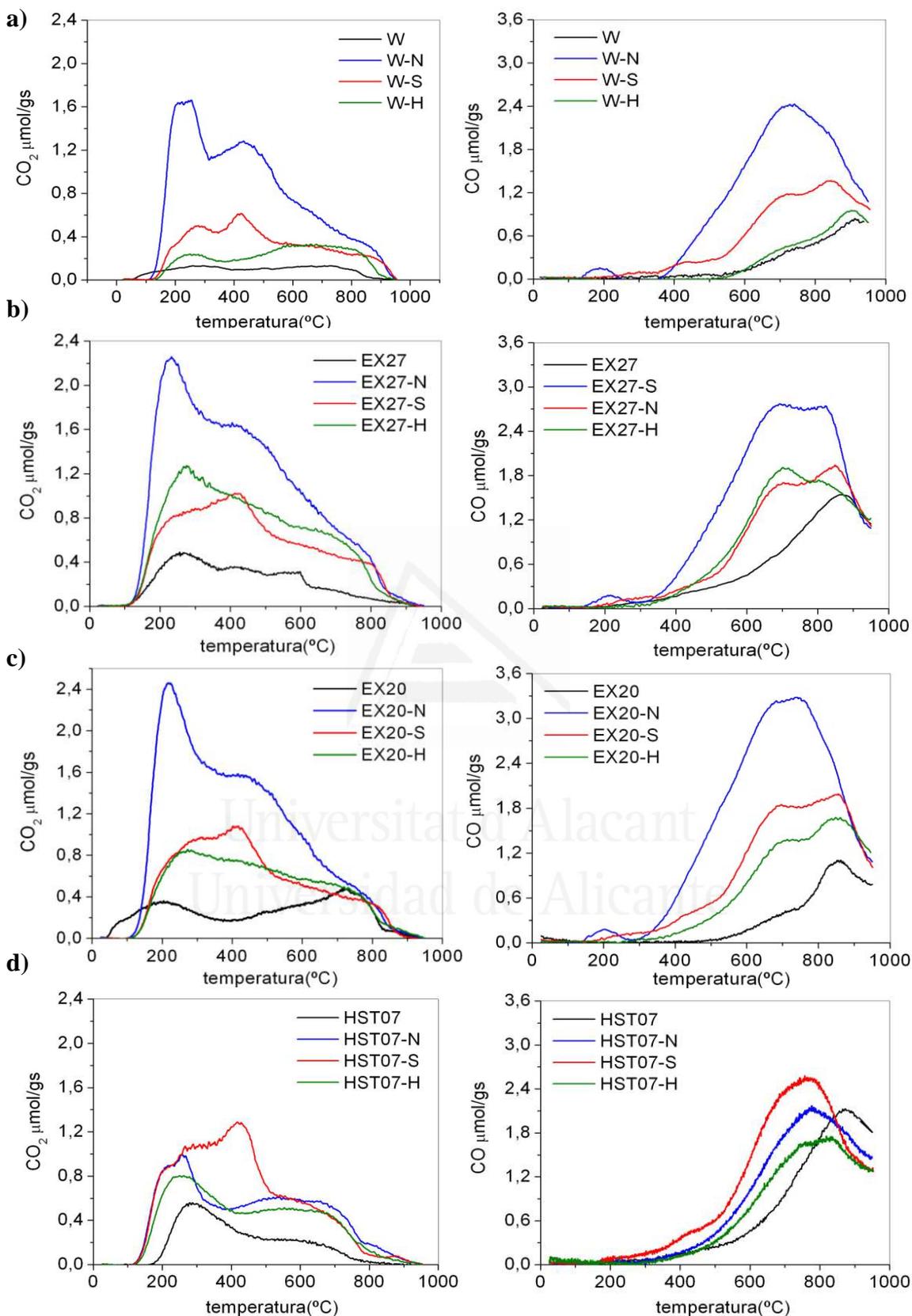


Figura IV.1. Perfiles DTP de CO₂ y CO de las muestras originales y las muestras tratadas químicamente con HNO₃; H₂O₂ y (NH₄)₂S₂O₈. a) W; (b) EX27; (c) EX20 y (d) HST07.

Los perfiles DTP de la Figura IV.1 indican que los tratamientos químicos con HNO_3 ; $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ y H_2O_2 en todos los carbones activados estudiados aumentan el contenido de GOS tanto los que desprenden dando CO_2 como los que lo hacen dando CO , produciendo un incremento de la cantidad total de oxígeno superficial (O) y, por tanto, la oxidación de estos carbones. El tratamiento con H_2O_2 en el caso del carbón activado granular (W) incrementa ligeramente los grupos oxigenados que se desprenden dando CO_2 , quedando prácticamente inalterados los que lo hacen dando CO . Al igual que han observado diversos autores [17,18], el empleo de H_2O_2 como agente oxidante de materiales carbonosos produce un grado de oxidación muy pequeño, el cual resulta, además, prácticamente independiente de la concentración del agente oxidante [17]. Por otro lado, en el caso del HNO_3 , y al igual que han observado otros autores [17,19], este agente oxidante provoca un incremento en el grado de oxidación de los carbones activados, especialmente en el caso de tela de carbón activado HST07.

Se observa que el tratamiento con $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ de los carbones activados W; EX27 y EX20 produce un aumento más importante en el contenido de grupos oxigenados que el tratamiento con HNO_3 y mucho mayor que con H_2O_2 . Sin embargo, en el caso de HST07 se ve que el tratamiento con HNO_3 produce un mayor aumento en el contenido de grupos oxigenados que con los otros agentes oxidantes.

Además, se observa que la relación CO/CO_2 disminuye con la oxidación del carbón, siendo más importante en el caso del tratamiento con H_2O_2 . Esto indica que se forman preferencialmente grupos que descomponen dando CO_2 .

Tabla IV.1. Cuantificación de CO y CO₂ desprendidos y la cantidad total de oxígeno (O), calculados a partir de los experimentos DTP, de las muestras originales (W; EX27; EX20; HST07) y las muestras modificadas químicamente mediante los diferentes agentes oxidantes.

Muestra	CO μmol/g	CO ₂ μmol/g	O μmol/g	ΔO	CO/CO ₂
W	617	257	1131	-	2.40
W-N	1440	1000	3440	2309	1.44
W-S	2610	2400	7410	6279	1.09
W-H	613	780	2173	1042	0.78
Ex27	1370	665	2700	-	2.06
EX27-N	2100	1550	5200	2500	1.35
EX27-S	3320	3040	9400	6700	1.09
EX27-H	1970	1770	5510	2810	1.11
EX20	1420	536	2492	-	2.65
EX20-N	2260	1540	5340	2980	1.47
EX20-S	3780	2980	9740	7380	1.27
EX20-H	1690	1430	4550	2190	1.18
HST07	1490	595	2680	-	2.50
HST07-N	2680	1650	5980	3300	1.62
HST07-S	2160	1410	4980	2300	1.53
HST07-H	1770	1300	4370	1690	1.36

La Tabla IV.2 resume las principales propiedades texturales, como el área superficial aparente (S_{BET}), el volumen total de microporos ($V_{DR}(N_2)$) y el volumen de microporos más estrechos ($V_{DR}(CO_2)$) para las muestras originales (W; EX27; EX20; HST07) y las muestras modificadas químicamente mediante los diferentes agentes oxidantes. Se observa una ligera disminución, poco importante, de la porosidad tras los tratamientos químicos en fase líquida al igual que han observado otros autores [18,20].

Tabla IV.2. Caracterización textural de los carbones activados originales y las muestras modificadas químicamente mediante diferentes agentes oxidantes.

Muestra	S_{BET} (m^2/g)	$V_{\text{DR}}(\text{N}_2)$ (cm^3/g)	$V_{\text{DR}}(\text{CO}_2)$ (cm^3/g)
W	870	0.37	0.29
W-N	735	0.34	0.26
W-S	732	0.33	0.25
W-H	838	0.36	0.23
EX27	1130	0.48	0.39
EX27-N	1090	0.40	0.35
EX27-S	980	0.40	0.32
EX27-H	1060	0.44	0.32
EX20	890	0.41	0.35
EX20-N	879	0.42	0.35
EX20-S	815	0.39	0.32
EX20-H	885	0.43	0.34
HST07	675	0.28	0.24
HST07-N	657	0.26	0.23
HST07-S	665	0.27	0.24
HST07-H	653	0.27	0.23

2. Modificación electroquímica de los carbones activados

2.1. Modificación anódica

Las Figuras IV.2 y IV.3 contienen los perfiles DTP de CO_2 y CO obtenidos para las muestras originales y las tratadas anódicamente a diferentes intensidades de corriente en $\text{HNO}_3/\text{KNO}_3$. La Tabla IV.3 resume la cuantificación de CO_2 y CO desprendidos en los experimentos de DTP junto con el contenido en oxígeno (O).

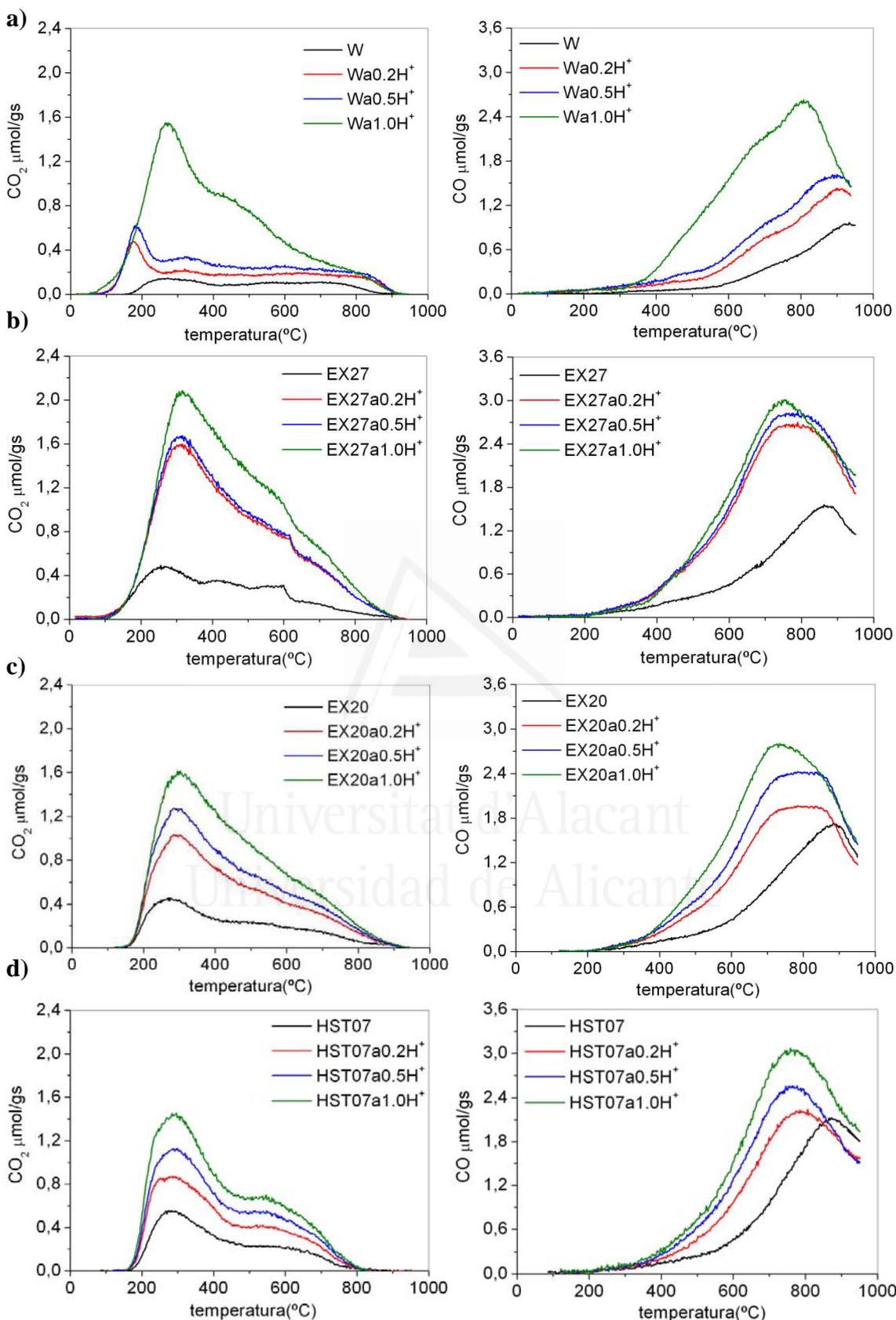


Figura IV.2.Perfiles DTP de las muestras de carbón activado original y las tratadas anódicamente a diferentes intensidades de corriente: (a) W; (b) EX27; (c) EX20 y (d) HST07 en 0.01 M HNO₃/0.5 M KNO₃.

Los resultados muestran que existen diferencias importantes en la química superficial de las muestras tratadas electroquímicamente en los cuatro carbones activados. Así, el tratamiento en medio ácido ($\text{HNO}_3/\text{KNO}_3$), la Figura IV.2 y la Tabla IV.3 muestran que la aplicación de una corriente anódica incrementa la cantidad de grupos oxigenados superficiales, tanto los que se desprenden dando CO_2 como los que lo hacen dando CO , y, por tanto, la cantidad total de oxígeno superficial (O), es decir, el grado de oxidación de los carbones activados aumenta con la densidad de corriente aplicada.

La relación CO/CO_2 de las muestras tratadas es menor que las muestras sin tratadas, y además, baja con el aumento del corriente [13]. La disminución en la relación de CO/CO_2 con la extensión del tratamiento electroquímico parece ser común a todos los métodos de oxidación, ya sean químicos o electroquímicos [4,5,13,21]. En este trabajo, se observa que el tratamiento electroquímico de las telas en medio ácido favorece la formación de grupos fuertemente ácidos a corrientes más altas. Actualmente, es difícil discriminar el origen de los grupos carboxílicos, es decir, si se producen sobre los sitios activos del carbón de forma favorable frente a los grupos que desorben como CO o si provienen de la conversión electroquímica de carbonilos, quinonas y fenoles a ácidos carboxílicos. En el caso del carbón activado granular, se observa que la relación CO/CO_2 se mantiene a bajas densidades de corriente, sin embargo disminuye al aumentar ésta.

En medio NaCl (la Figura IV.3 y la Tabla IV.3), el tratamiento anódico causa el mayor grado de oxidación en los cuatro carbones activados estudiados. Además, la oxidación aumenta notablemente con la intensidad de la corriente, afectando tanto los GOS tipo CO_2 como CO . La extensión del proceso de oxidación es mucho mayor comparando con la del medio ácido. Este comportamiento ya fue observado por Berenguer et col. [11,13] durante el tratamiento electroquímico de un carbón activado granular con NaCl .

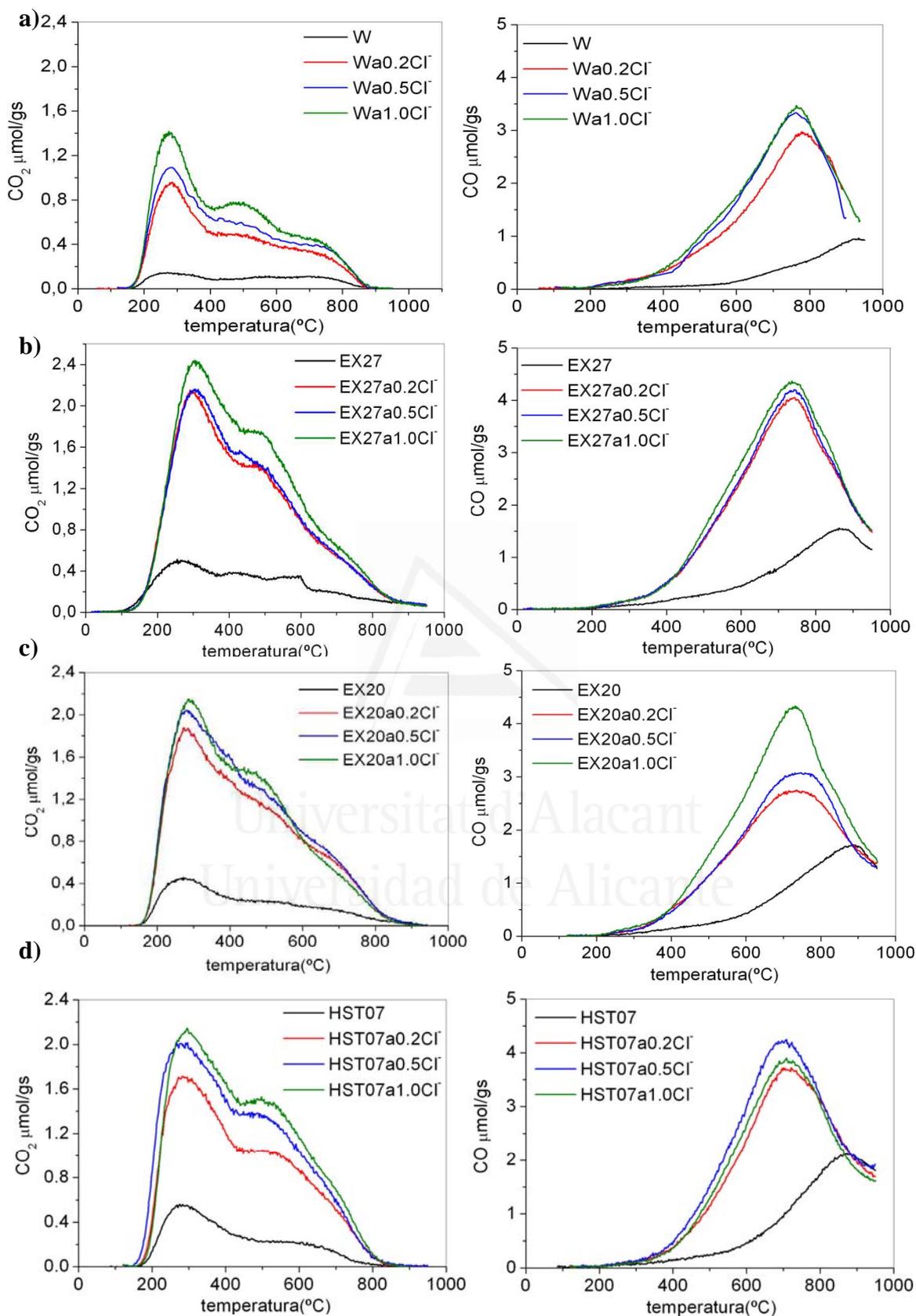


Figura IV.3. Perfiles DTP de las muestras de carbón activado original y las tratadas anódicamente a diferentes intensidades de corriente: (a) W; (b) EX27; (c) EX20 y (d) HST07 en 0.5 M NaCl.

El mayor grado de oxidación obtenido en NaCl puede ser debido junto con la combinación del potencial del electrodo a la electrogeneración de cloro (Cl_2) y/o radicales cloro [22], y otras especies oxidantes que pueden generarse en una disolución acuosa de Cl_2 por desproporción, como por ejemplo, los ácidos hipocloroso y el hipocloroso [23].

Cuando se compara el estado de oxidación de las telas de carbón activado con la del carbón activado granular (Tabla IV.3), se puede observar que las telas presentan una relación menor de CO/CO_2 . Esta diferencia no puede explicarse solamente con la mayor cantidad de CO_2 inicial en las telas originales de carbón activado, sino con un incremento en la formación de grupos funcionales superficiales relacionados con grupos que desorben dando CO_2 en las telas de carbón activado.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Tabla IV.3. Cuantificación de CO y CO₂ desprendidos, la cantidad total de oxígeno (O), relación CO/CO₂, Así como la variación producida en el oxígeno total, calculados a partir de los experimentos DTP de los carbones activados originales y las muestras modificadas anódicamente a diferentes intensidades de corriente y en diferentes electrolitos.

Muestra	CO μmol/g	CO ₂ μmol/g	O μmol/g	ΔO	CO/CO ₂
W	617	257	1131	-	2.40
Wa0.2H ⁺	1380	570	2520	1389	2.42
Wa0.5H ⁺	1810	700	3210	2079	2.59
Wa1.0H ⁺	2870	1560	5990	4859	1.84
Wa0.2Cl ⁻	2570	1020	4610	3479	2.52
Wa0.5Cl ⁻	3230	1200	5630	4499	2.69
Wa1.0Cl ⁻	3340	1440	6220	5089	2.32
EX27	1370	665	2700	-	2.06
EX27a0.2H ⁺	3010	1840	6690	3990	1.63
EX27a0.5H ⁺	3180	1940	7060	4360	1.64
EX27a1.0H ⁺	3450	2470	8390	5690	1.39
EX27a0.2Cl ⁻	4110	2230	8570	5870	1.84
EX27a0.5Cl ⁻	4220	2290	8800	6100	1.84
EX27a1.0Cl ⁻	4560	2630	9820	7120	1.73
EX20	1420	536	2492	-	2.65
EX20a0.2H ⁺	2180	1120	4420	1928	1.95
EX20a0.5H ⁺	2700	1380	4520	2028	1.96
EX20a1.0H ⁺	3090	1760	6610	4118	1.75
EX20a0.2Cl ⁻	3330	2020	7370	4878	1.65
EX20a0.5Cl ⁻	3140	2270	7680	5188	1.38
EX20a1.0Cl ⁻	4280	2230	8740	8740	1.92
HST07	1490	595	2680	-	2.50
HST07a0.2H ⁺	2250	949	4148	1468	2.37
HST07a0.5H ⁺	2650	1200	5050	2370	2.20
HST07a1.0H ⁺	3190	1560	6310	3630	2.04
HST07a0.2Cl ⁻	3840	1960	7760	5080	1.96
HST07a0.5Cl ⁻	4380	2420	9220	6540	1.80
HST07a1.0Cl ⁻	3930	2480	8890	6210	1.58

La Figura IV.4 y la Figura IV.5 muestran la relación entre el incremento de CO, CO₂, y los grupos oxigenados totales, así como la relación $\Delta\text{CO}/\Delta\text{CO}_2$ y la carga específica (carga por unidad de masa de carbón) aplicada en los dos electrolitos utilizados.

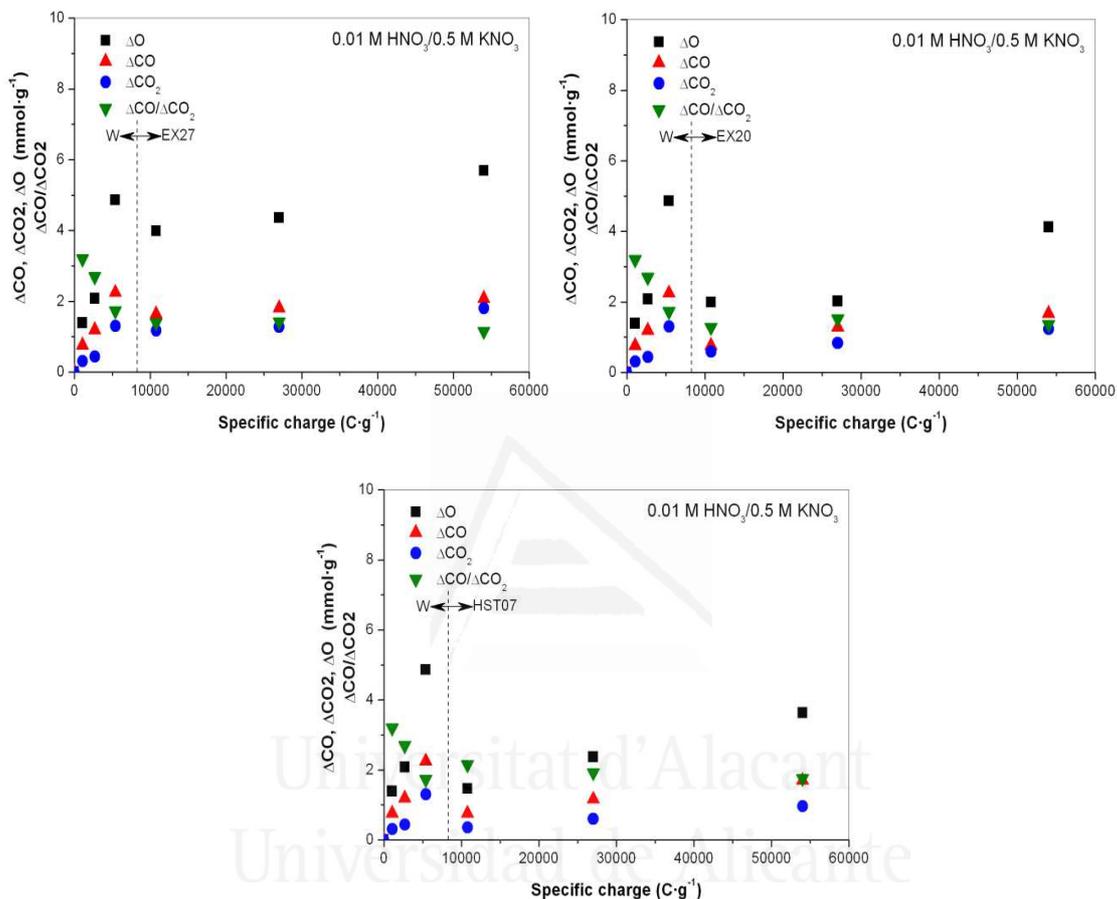


Figura IV.4. Relación entre el incremento de CO, CO₂, y cantidad total de oxígeno, así como la relación $\Delta\text{CO}/\Delta\text{CO}_2$ con la carga específica aplicada en 0.01 M HNO₃/0.5 M KNO₃.

Se observa un aumento en las cantidades de los grupos oxigenados superficiales tipo CO y CO₂ y la cantidad total de oxígeno generado en la superficie del carbón, con respecto a la carga específica aplicada en el tratamiento anódico, para la electro-oxidación de los diferentes carbones activados (W; EX27; EX20 y HST07) en los dos medios estudiados. También la relación $\Delta\text{CO}/\Delta\text{CO}_2$ está incluida en las dos figuras. Se observa que hay un buen acuerdo entre los puntos de todas las muestras en el caso de la oxidación en NaCl, teniendo en cuenta que los carbones activados tienen una

morfología diferente. Los puntos parecen encajar en la misma curva en los diferentes carbones llegando a una saturación en la oxidación. Este lo podemos atribuir a la alta oxidación de las telas de carbón debido al exceso de la carga específica empleada en las mismas. Se puede observar que la cantidad de grupos oxigenados superficiales CO, CO₂, y por tanto, la cantidad total de oxígeno superficial (O), crecen al principio de forma aproximadamente logarítmica con la carga específica y luego la pendiente de estas curvas alcanza un valor casi cero cuando la carga específica es superior a 10000 C.g⁻¹.

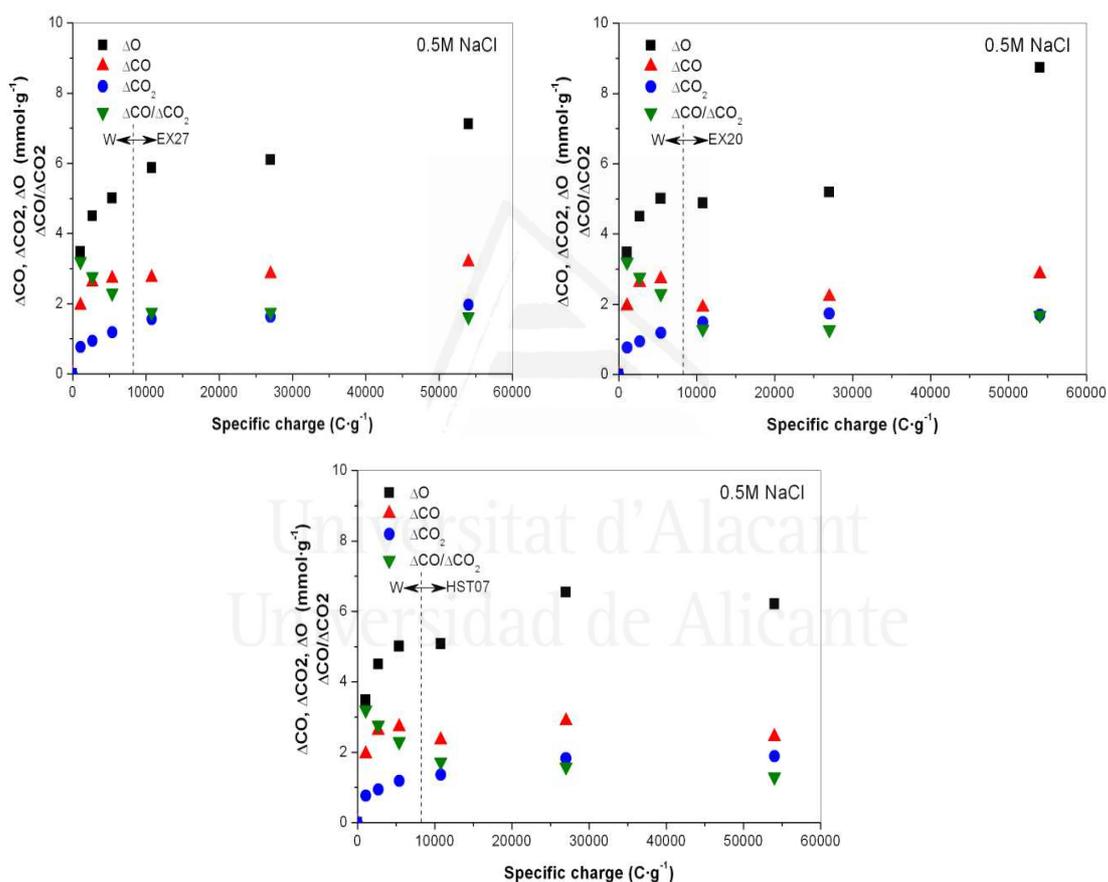


Figura IV.5. Relación entre el incremento de CO, CO₂, y cantidad total de oxígeno, así como la relación $\Delta\text{CO}/\Delta\text{CO}_2$ con la carga específica aplicada en 0.5 M NaCl.

En medio HNO₃/KNO₃ se observa un comportamiento diferente entre el carbón activado granular y las telas, en ambos casos parece que el aumento de la carga específica produce una variación lineal del contenido en GOS.

2.1.1. Selectividad de la modificación electroquímica de los CAs en condiciones anódicas.

Como se ha comentado previamente, el CO₂ y el CO que aparecen en los perfiles DTP provienen de la descomposición, a diferentes temperaturas, de los grupos oxigenados superficiales del CA. Así, a partir de la forma del perfil de DTP se puede realizar un análisis estimativo de la abundancia y tipos de grupos oxigenados que se encuentran en la superficie de los carbones activados mediante la deconvolución de los perfiles DTP de CO₂ y CO [24]. En la Tabla IV.4 se muestra la abundancia relativa (%) de los grupos oxigenados en la superficie de los carbones activados originales estimados en dicha deconvolución.

Tabla IV.4. Abundancia relativa (%) de los grupos oxigenados superficiales de los carbones activados originales estimados por la deconvolución de los perfiles DTP de CO₂ y CO.

Muestras	Grupos superficiales oxigenados				
	Ác. Carboxílicos	Anhídridos	Lactonas	Fenoles	Carbonil/Quinona
W	15	3	15	25	42
EX27	16	13	4	17	50
EX20	15	5	6	29	45
HST07	12	9	5	32	42

Las figura IV.6 y IV.8 representan el incremento de los grupos oxigenados superficiales en función de la corriente aplicada en el tratamiento anódico para todos los carbones activados en los dos electrolitos. Las Figuras IV.7 y IV.9. recogen la abundancia relativa de los diferentes GOS, tras los diferentes tratamientos anódicos en los dos electrolitos.

- En medio ácido, se observa:

En el caso del tratamiento anódico del W, al aumentar la intensidad de corriente aumenta gradualmente la cantidad de todos los grupos oxigenados superficiales (Figura IV.6.a). Este aumento es especialmente significativo en el caso de los grupos tipo CO. Los grupos carbonilo/quinona muestran el mayor incremento en las intensidades 0,2 y 0,5 A, pero la subida máxima se observa para funcionalidades fenólicas en 1.0 A. Por el contrario, los grupos lactona apenas se ven alterados. Los grupos ácidos carboxílicos y anhídridos muestran un incremento intermedio y paralelo con aumento de la intensidad de corriente. La modificación en la composición de los grupos oxigenados superficiales causada por el tratamiento anódico en W puede ser examinada en la Figura IV.7.a. La abundancia relativa de los grupos lactona disminuye cuando W está tratado electroquímicamente como consecuencia del menor incremento sufrido con la corriente en comparación con el resto de los grupos superficiales. Por el contrario la proporción de los grupos anhídridos aumenta con el aumento de la corriente aplicada, mientras que la abundancia relativa de los grupos ácidos carboxílicos permanece prácticamente constante. Entre los grupos que descomponen dando CO, los grupos fenólicos aumentan su concentración relativa al aumentar la intensidad de corriente, hasta convertirse en los complejos superficiales predominantes a 1.0 A. Por el contrario, los grupos carbonil/quinona son la especie predominante a intensidades de corriente más bajas.

En el caso de la tela del carbón activado EX27 tratada electroquímicamente se produce un incremento general en las cantidades de todos los grupos oxigenados superficiales a bajas corrientes. A corrientes más altas se estabiliza el aumento de lactonas y se produce una disminución en la generación de grupos carbonil/quinona, (Figura IV.6.b). Se generan preferentemente y de manera selectiva los grupos fenólicos, anhídridos y carboxílicos. La abundancia relativa (Figura IV.7.b) de los grupos carbonilo/quinona disminuye con la densidad de corriente. Por el contrario la proporción de los grupos fenoles, ácidos carboxílicos y anhídridos aumenta con el aumento de la corriente aplicada.

En el caso de la tela del carbón activado EX20 (Figura IV.6.c), se generan preferentemente y de manera selectiva grupos fenólicos y ácidos carboxílicos. Los

grupos anhídridos, lactonas y carbonilo/quinona muestran un incremento ligero y paralelo con el aumento de la intensidad. Los cambios en la proporción relativa de los grupos oxigenados superficiales se muestra en la Figura IV.7.c, observándose que los grupos fenólicos se convierten en los grupos superficiales oxigenados más abundante en las todas las intensidades de corriente.

En el caso de la tela del carbón activado HST07 (figura IV.6.d), se generan preferentemente grupos fenólicos en detrimento de los grupos quinona, que experimentan una pérdida neta. El resto de grupos prácticamente no se ven alterados. Este efecto se observa en la abundancia relativa la (Figura IV.7.d), siendo los grupos fenoles los que aumenta considerablemente y se convierten en los grupos más abundantes.

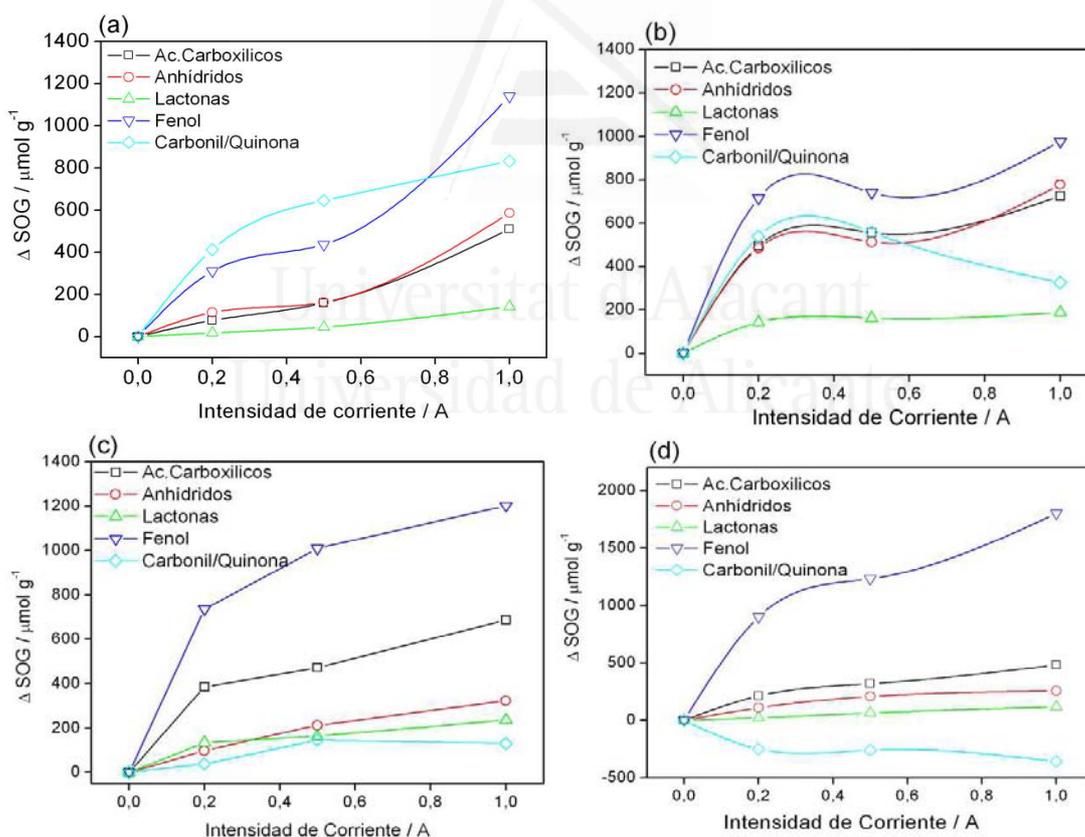


Figura IV.6. Incremento de los grupos oxigenados superficiales (ΔGOS) calculados a partir de la deconvolución de los perfiles DTP de las muestras tratadas anódicamente (a): W; (b): EX27; (c): EX20 y (d): HST07, durante 3 h en 0.01 M HNO_3 /0.5 M KNO_3 .

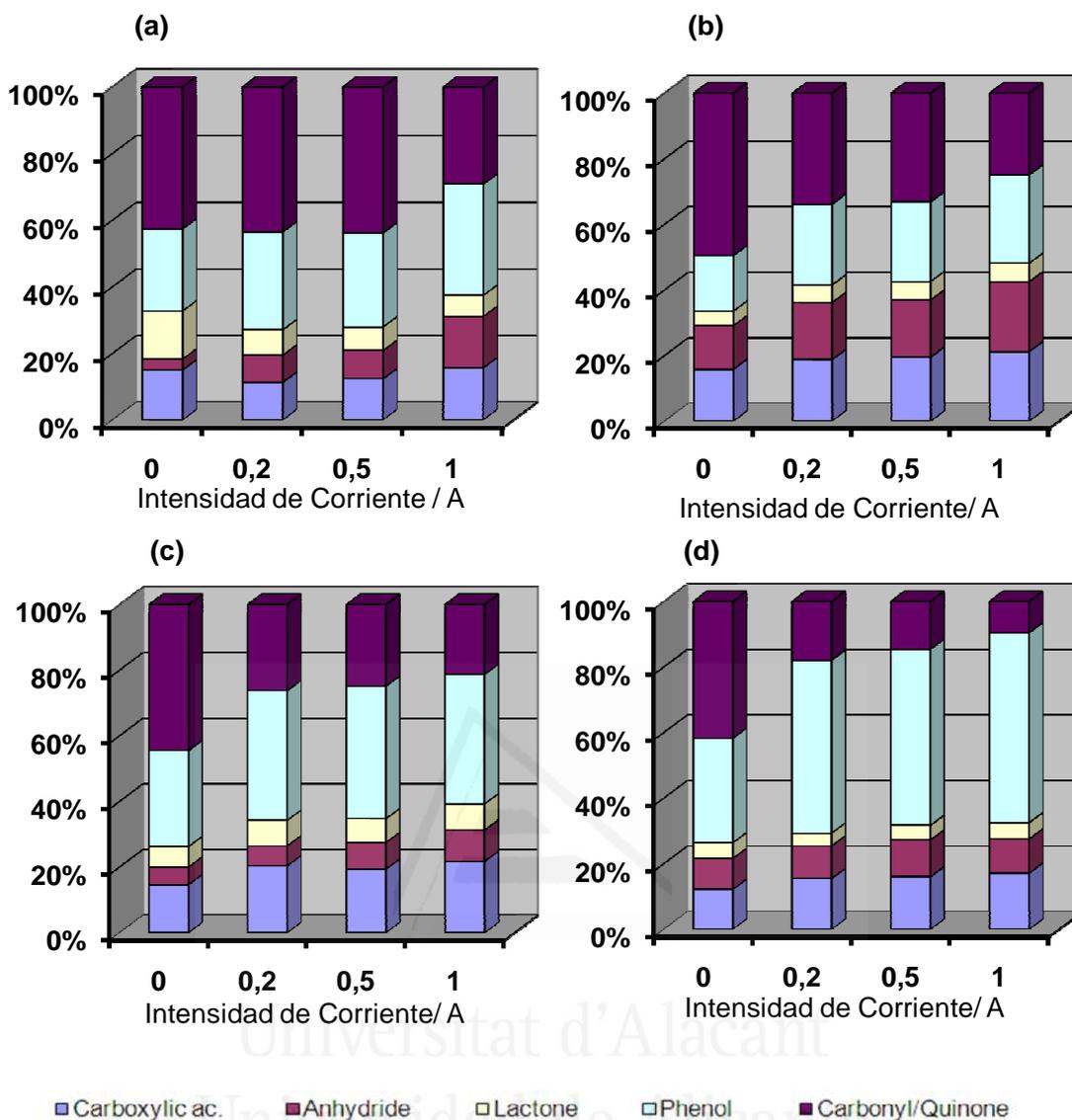


Figura IV.7. Variación en la abundancia relativa de los GOS tras los diferentes tratamientos anódicos en 0.01 M HNO₃/0.5 M KNO₃. A:W; b: EX27; c: EX20 y d: HST07.

- En medio NaCl, se observa:

Una característica muy interesante del tratamiento de electro-oxidación es la capacidad para modificar la selectividad hacia tipos particulares de grupos oxigenados superficiales simplemente cambiando el electrolito [11]. Se observa en este electrolito un comportamiento muy parecido en todos los carbones activados, produciéndose un mayor aumento de los grupos fenólicos en comparación con el resto de grupos. Así, el tratamiento anódico del W en NaCl (Figura IV.8.a) produce un gran aumento de los

grupos fenólicos que se convierten en los más abundantes a todas las corrientes aplicadas (Figura IV.9.a).

En el caso de las telas del carbón activado EX20 y EX27 se produce un incremento general de los diferentes grupos, destacando el enorme incremento de los grupos fenólicos (Figura IV.8.b y IV.8.c). Al aumentar la intensidad de corriente aumenta la cantidad de los diferentes grupos, pero de una manera proporcional, de forma que la distribución porcentual de los distintos grupos no se ve apenas modificadas, los grupos fenólicos se convierten en los grupos superficiales oxigenados más abundantes en todas las intensidades de corriente.

En el caso de HST07 (Figura IV.8.d), también se observa una generación selectiva de los grupos fenólicos y los grupos anhídridos, mientras que los grupos ácidos carboxílicos y las lactonas muestran un incremento ligero. Se observa además una escasa influencia del tratamiento en los GOS.

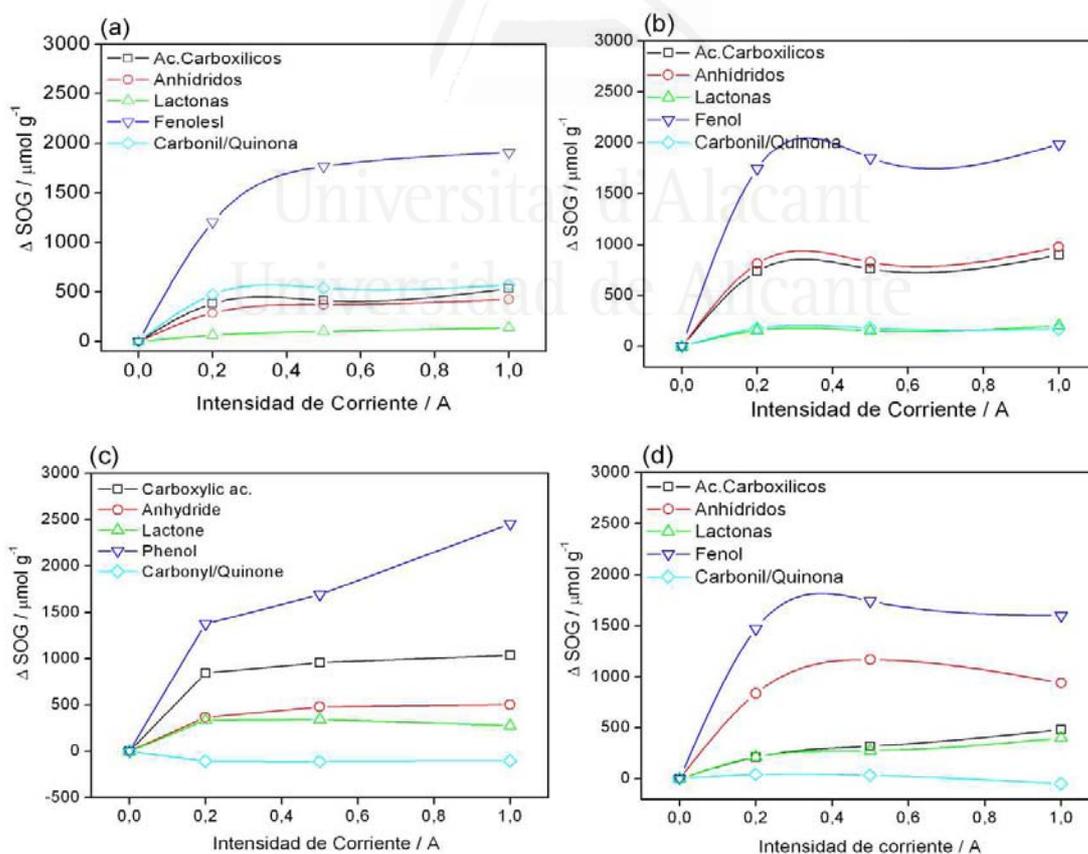


Figura IV.8. Incremento de los grupos oxigenados superficiales (ΔGOS) calculados a partir de la deconvolución de los perfiles DTP de las muestras tratadas anódicamente (a): W; (b): EX27; (c): EX20 y (d): HST07, durante 3 h en 0.5M NaCl.

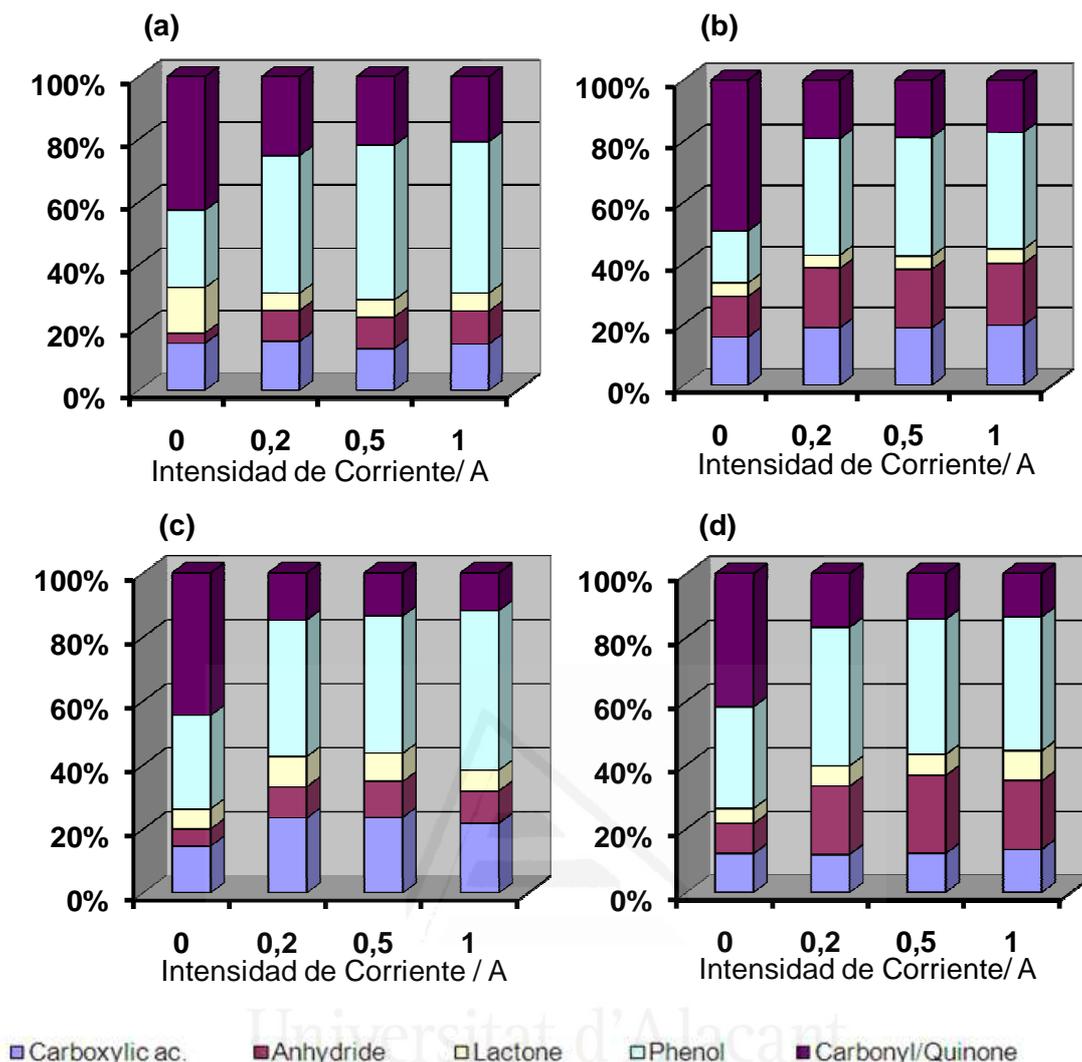


Figura IV.9. Variación porcentual de los GOS tras los diferentes tratamientos anódicos en 0.5 NaCl .A: W; B: EX27; C: EX20 y D: HST07.

2.2. Modificación catódica.

Berenguer et col [11] estudiaron el tratamiento del carbón activado granular en condiciones catódicas en diferentes electrolitos (NaOH, H₂SO₄ y NaCl). Los resultados mostraron un aumento la cantidad de grupos oxigenados superficiales, tanto los que se desprenden dando CO₂ como los que lo hacen dando CO, y, por tanto, la cantidad total de oxígeno superficial (O) con respecto al carbón activado original. Además el grado de oxidación en función de la corriente aplicada pasaba por un máximo.

La Figura IV.10 y IV.11 contienen los perfiles DTP de CO₂ y CO obtenidos para las muestras originales y las muestras tratadas catódicamente a diferentes intensidades de

corriente en los electrolitos estudiados en esta tesis. La Tabla IV.5 recoge la cuantificación de CO₂ y CO desprendidos en los experimentos de DTP, así como el contenido total en oxígeno (O). En ambos electrolitos, al aumentar la corriente aplicada al carbón activado granular se observa un incremento en la cantidad de GOS con respecto al CA original, tanto los que se desprenden dando CO₂ como los que lo hacen dando CO (Figura IV.10; IV.11 y Tabla IV.5).

Sin embargo, el mismo tratamiento en las telas de carbón activado EX20 y EX27 produce una ligera modificación en la evolución observada de los grupos oxigenados. No se observan diferencias importantes en la química superficial de estas telas de carbón activado tratados catódicamente en los dos electrolitos. En el caso de la tela de carbón activado HST07 se produce incluso una disminución de los grupos oxigenados superficiales. Por lo tanto, se puede concluir que el tratamiento catódico no es adecuado para la modificación electroquímica de estos materiales en las condiciones experimentales utilizadas en este trabajo.

Estos resultados sugieren que el aumento de los grupos oxigenados superficiales en el caso del carbón activado granular, es consecuencia de la oxidación indirecta por las especies oxidantes generadas en la reducción de oxígeno disuelto en la disolución puesto que la disolución no ha sido desoxigenada. El CAG está como lecho suspendido en la disolución mientras que las telas de carbón activado se encuentran en contacto directo con el electrodo, de ahí que sea en este carbón activado en el que se ve el efecto de la oxidación indirecta.

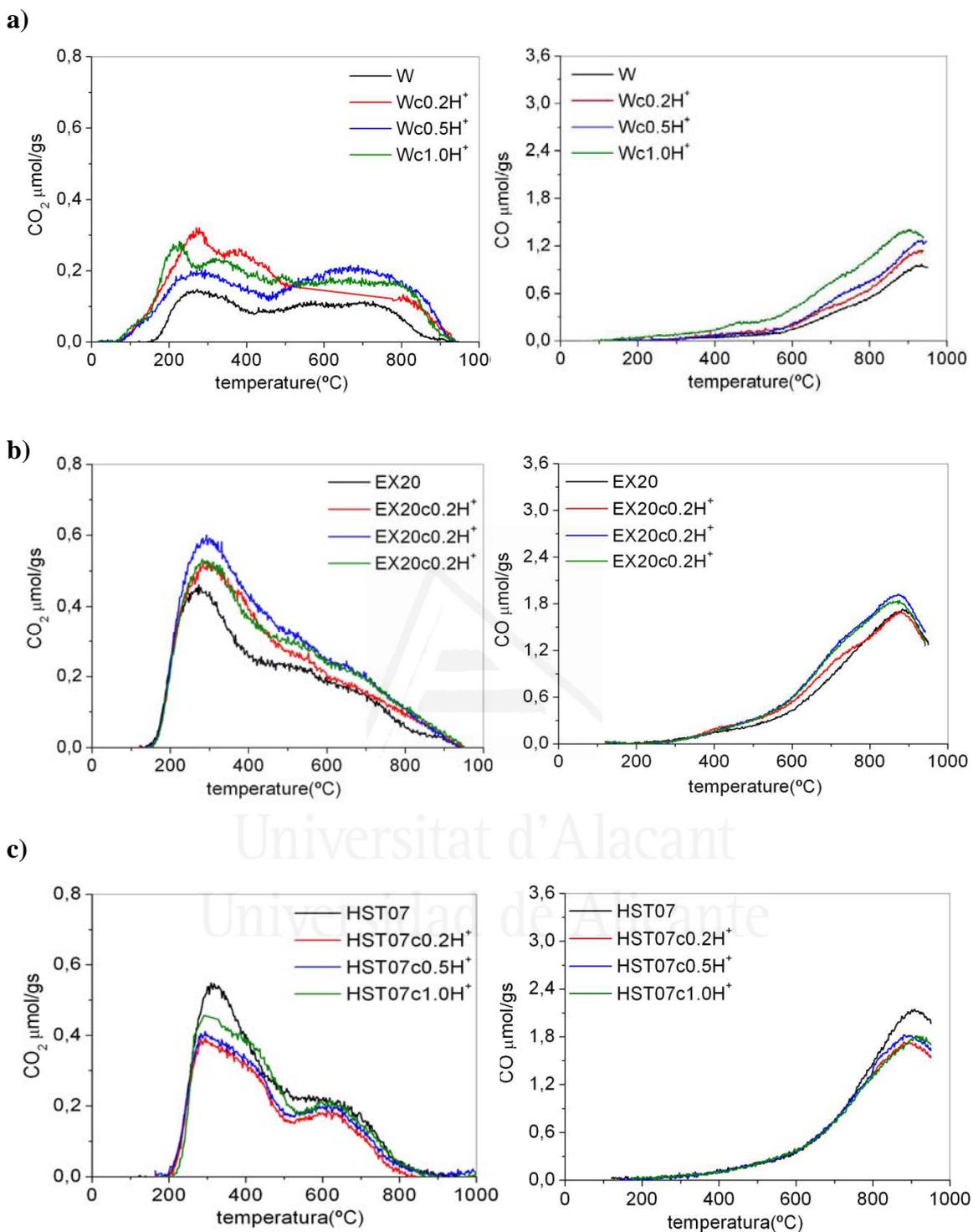


Figura IV.10. Perfiles DTP de las muestras de carbón activado original y las tratadas catódicamente a diferentes intensidades de corriente: (a) W; (b) EX20 y (c) HST07 en 0.01 M HNO₃/0.5 M KNO₃.

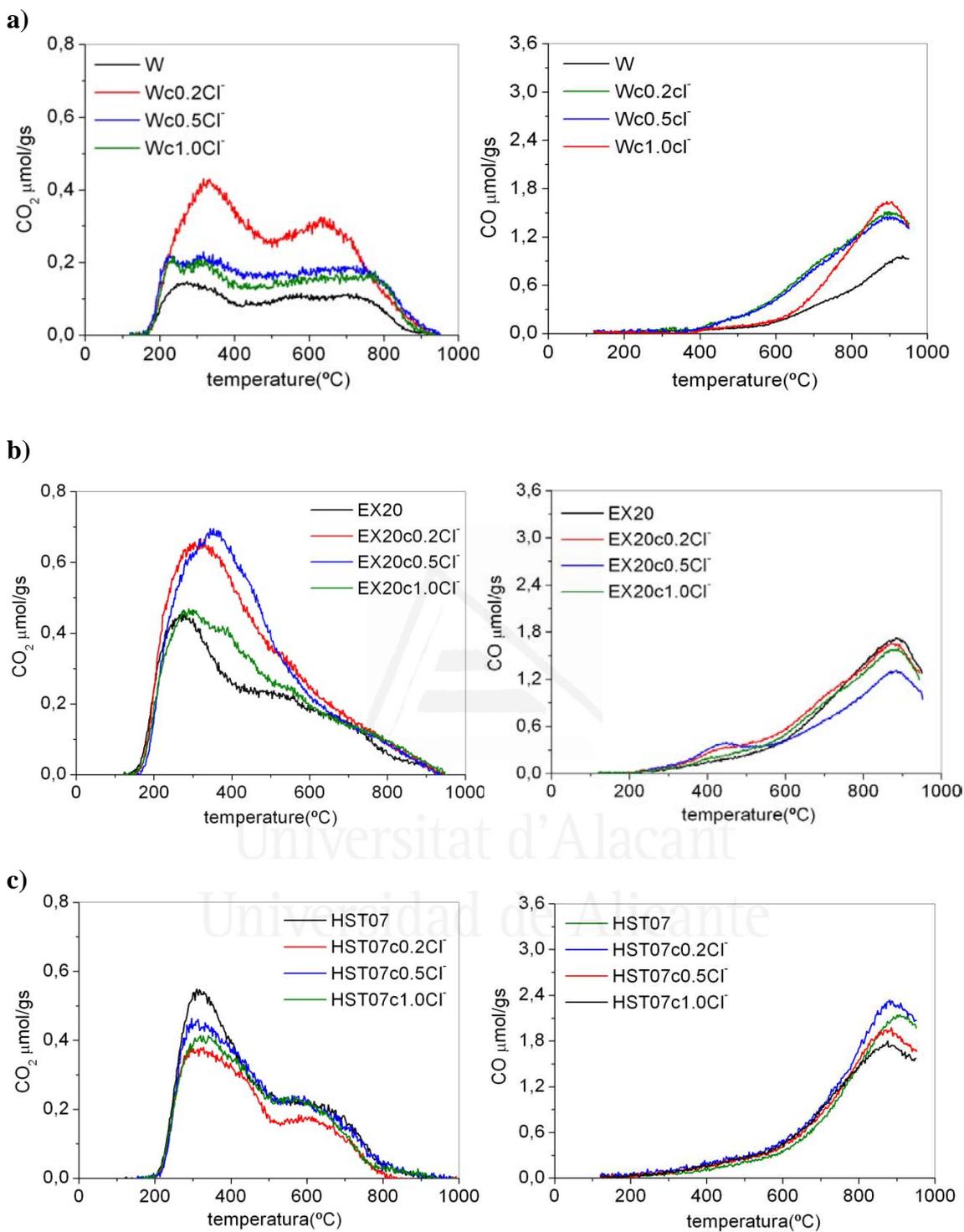


Figura IV.11.Perfiles DTP de las muestras de carbón activado original y las tratadas catódicamente a diferentes intensidades de corriente: (a) W; (b) EX20 y (c) HST07 en 0.5NaCl.

Tabla IV.5. Cuantificación de CO y CO₂ desprendidos y de la cantidad total de oxígeno (O), de la variación en el contenido total de oxígeno y la relación CO/CO₂, calculados a partir de los experimentos DTP, de la muestra de los carbones activados originales y las muestras modificadas catódicamente a diferentes intensidades de corriente y en diferentes electrolitos.

Muestra	CO μmol/g	CO ₂ μmol/g	O μmol/g	ΔO	CO/CO ₂
W	617	257	1131	-	2.40
Wc0.2H ⁺	944	585	2114	983	1.61
Wc0.5H ⁺	1030	483	1996	865	2.13
Wc1.0H ⁺	1710	508	2726	1595	3.36
Wc0.2Cl ⁻	1030	622	2274	1143	1.65
Wc0.5Cl ⁻	1290	454	2198	1067	2.84
Wc1.0Cl ⁻	1230	412	2054	923	2.98
Ex27	1370	665	2700	-	2.06
EX27c0.2H ⁺	1345	695	2735	35	1.93
EX27c0.5H ⁺	1355	740	2835	135	1.83
EX27c1.0H ⁺	1367	801	2969	269	1.70
EX27c0.2Cl ⁻	1430	695	2820	120	2.05
EX27c0.5Cl ⁻	1420	680	2780	80	2.09
EX27c1.0Cl ⁻	1370	720	2810	110	1.90
EX20	1420	536	2492	-	2.65
EX20c0.2H ⁺	1500	631	2762	270	2.37
EX20c0.5H ⁺	1710	708	3126	634	2.41
EX20c1.0H ⁺	1650	656	2962	470	2.51
EX20c0.2Cl ⁻	1550	774	3098	606	2.00
EX20c0.5Cl ⁻	1230	803	2836	344	1.53
EX20c1.0Cl ⁻	1410	591	2592	100	2.39
HST07	1490	595	2680	-	2.50
HST07c0.2H ⁺	1460	501	2462	-218	2.91
HST07c0.5H ⁺	1470	525	2520	-160	2.8
HST07c1.0H ⁺	1475	596	2667	-13	2.47
HST07c0.2Cl ⁻	1510	477	2464	-216	3.16
HST07c0.5Cl ⁻	1790	606	3002	322	2.90
HST07c1.0Cl ⁻	1550	521	2592	-88	2.97

La oxidación de materiales carbonosos durante tratamientos catódicos ha sido previamente observada por otros autores [25-27], aunque la mayoría de ellos no lo discutieron o no propusieron ninguna interpretación clara. Como se propuso anteriormente [11], la oxidación catódica se puede explicar mediante la electrogeneración de especies oxidantes tipo peróxido por electro-reducción de oxígeno disuelto presente en el electrolito en contacto con el aire. Sin embargo, es bien conocido que los materiales de carbono, ya sea en forma de grafito, carbono vítreo reticulado, fieltro de carbono o espumas, fibras de carbón activado, o incluso los nanotubos de carbono, son buenos catalizadores de la electrogeneración de H_2O_2 [28,29]. De resultados previos, por tanto está bien establecido la capacidad de los materiales carbonosos para catalizar la descomposición heterogénea de H_2O_2 para producir radicales hidroxilo libres altamente reactivos [30,31] y pueden dar lugar a la oxidación del carbón a condiciones catódica.

3. Caracterización de la textura porosa

La Tabla IV.6 y la Tabla IV.7 resumen las propiedades texturales, como el área superficial aparente (S_{BET}), el volumen total de microporos ($V_{DR}(N_2)$) y el volumen de microporos más estrechos ($V_{DR}(CO_2)$) para las muestras de los carbones activados tratados anódicamente y catódicamente respectivamente, en los dos electrolitos.

Se puede observar que el tratamiento anódico y catódico no produce una modificación significativa de la textura porosa de los carbones activados, al menos en las condiciones estudiadas. La ligera disminución en la porosidad puede atribuirse al incremento, previamente observado, de la cantidad de grupos oxigenados superficiales, los cuales podrían destruir o bloquear parte de la porosidad. Como se ha observado previamente [4], esta reducción en las propiedades texturales es inferior a la observada cuando se utilizan tratamientos de oxidación química (Tabla IV.2) [13,5,32].

Tabla IV.6. Caracterización de textura porosa de los carbones activados originales (W; EX27; EX20 y HST07)) y las muestras modificadas anódicamente a diferentes intensidades de corriente en HNO₃/ KNO₃ y NaCl.

Muestra	S _{BET} (m ² /g)	V _{DR} (N ₂) (cm ³ /g)	V _{DR} (CO ₂) (cm ³ /g)
W	870	0.37	0.29
Wa 0,2 H ⁺	930	0.37	0.25
Wa 0,5 H ⁺	900	0.37	0.24
Wa 1.0 H ⁺	890	0.36	0.26
Wa 0,2 Cl ⁻	850	0.37	0.22
Wa 0,5 Cl ⁻	770	0.34	0.23
Wa 1.0 Cl ⁻	770	0.35	0.30
EX27	1130	0.48	0.39
EX27a 0,2 H ⁺	950	0.39	0.33
EX27a 0,5 H ⁺	900	0.38	0.33
EX27a 1.0 H ⁺	890	0.37	0.32
EX27a 0,2 Cl ⁻	1160	0.43	0.35
EX27a 0,5 Cl ⁻	920	0.39	0.36
EX27a 1.0 Cl ⁻	890	0.38	0.31
EX20	890	0.41	0.35
EX20a 0,2 H ⁺	820	0.39	0.35
EX20a 0,5 H ⁺	840	0.40	0.32
EX20a 1.0 H ⁺	860	0.41	0.36
EX20a 0,2 Cl ⁻	800	0.39	0.30
EX20a 0,5 Cl ⁻	740	0.35	0.29
EX20a 1.0 Cl ⁻	740	0.35	0.30
HST07	675	0.28	0.24
HST07a0,2 H ⁺	660	0.28	0.24
HST07a0,5 H ⁺	626	0.27	0.24
HST07a1.0 H ⁺	560	0.23	0.23
HST07a0,2 Cl ⁻	606	0.26	0.22
HST07a0,5 Cl ⁻	523	0.22	0.21
HST07a1.0 Cl ⁻	609	0.26	0.22

Tabla IV.7. Caracterización de textura porosa de los carbones activados originales (W; EX27; EX20 y HST07)) y las muestras modificadas catódicamente a diferentes intensidades de corriente en HNO₃/ KNO₃ y NaCl.

Muestra	S _{BET} (m ² /g)	V _{DR} (N ₂) (cm ³ /g)	V _{DR} (CO ₂) (cm ³ /g)
W	870	0.37	0.29
Wc 0,2 H ⁺	920	0.37	0.25
Wc 0,5 H ⁺	860	0.36	0.25
Wc 1.0 H ⁺	860	0.34	0.24
Wc 0,2 Cl ⁻	820	0.34	0.26
Wc 0,5 Cl ⁻	820	0.34	0.25
Wc 1.0 Cl ⁻	800	0.33	0.26
EX27	1130	0.48	0.39
EX27c 0,2 H ⁺	1040	0.42	0.34
EX27c 0,5 H ⁺	1080	0.41	0.33
EX27c 1.0 H ⁺	1054	0.44	0.34
EX27c 0,2 Cl ⁻	1110	0.47	0.38
EX27c 0,5 Cl ⁻	1120	0.48	0.37
EX27c 1.0 Cl ⁻	1090	0.46	0.37
EX20	890	0.41	0.35
EX20c 0,2 H ⁺	860	0.41	0.34
EX20c 0,5 H ⁺	880	0.41	0.32
EX20c 1.0 H ⁺	870	0.41	0.35
EX20c 0,2 Cl ⁻	870	0.41	0.33
EX20c 0,5 Cl ⁻	850	0.41	0.33
EX20c 1.0 Cl ⁻	860	0.41	0.37
HST07	675	0.28	0.24
HST07c0,2 H ⁺	650	0.27	0.24
HST07c0,5 H ⁺	670	0.28	0.24
HST07c1.0 H ⁺	640	0.26	0.24
HST07c0,2 Cl ⁻	660	0.28	0.24
HST07c0,5 Cl ⁻	610	0.25	0.23
HST07c1.0 Cl ⁻	670	0.28	0.24

La FiguraIV.12 representa la distribución de tamaño de poro obtenido de la aplicación de la teoría Funcional de Densidad no Localizada (NLDFT) utilizando el software Quantachrome Corporation a las isothermas de adsorción de N₂a 273K para las muestras modificadas anódicamente. Los cuatro carbones activados originales estudiados en este trabajo tienen una distribución de tamaños de microporos muy similares, siendo la

mayor parte de los poros de un tamaño inferior a 1.3 nm. De la relación $V_{DR}(CO_2)$ y $V_{DR}(N_2)$, podemos concluir que todos materiales tienen un contenido similar de microporosidad estrecha que representa alrededor del 80-85% del volumen total de microporos.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

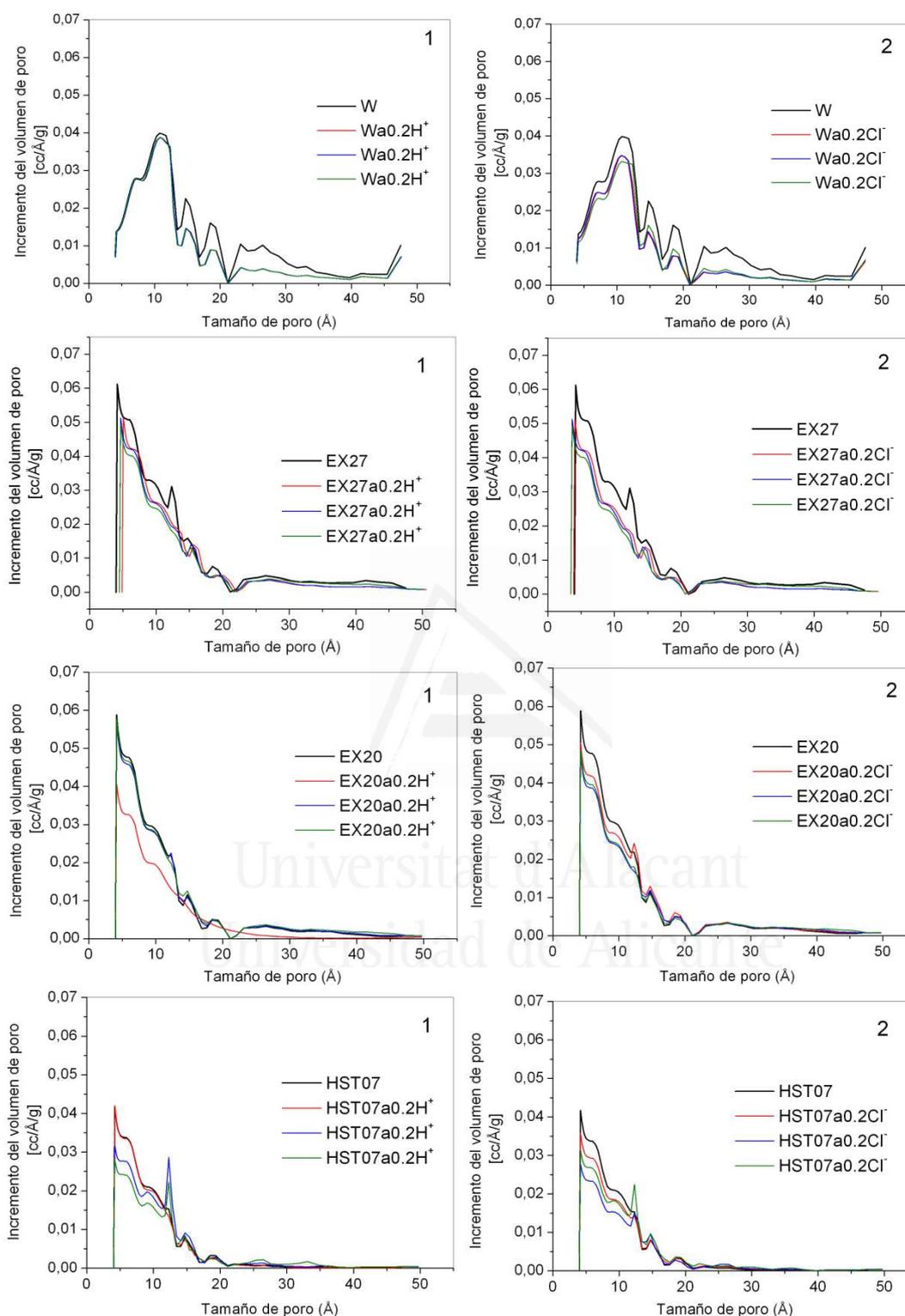


Figura IV.12. La distribución de tamaño de poro obtenido de la aplicación de NLDFT a las isotermas de adsorción de CO₂ a 273 K de las muestras de los carbones activados originales (W; EX27; EX20 y HST07)) y las muestras modificadas anódicamente a diferentes intensidades de corriente en (1) 0.01 M HNO₃/0.5 M KNO₃y (2) 0.5M NaCl.

4. Caracterización electroquímica: voltametría cíclica

Los grupos funcionales hacen que la superficie del material carbonoso adquiera un cierto carácter polar. Así, el carbón activado, que puede ser considerado, en principio, como hidrófobo por su poca afinidad por el agua, presenta mejores características de mojabilidad cuando es funcionalizado. Esto, en definitiva, implica que los grupos superficiales pueden influir en el área del material poroso accesible al electrolito [33], y por tanto, en la capacidad de la doble capa eléctrica. Por otra parte, los grupos superficiales pueden sufrir reacciones de oxidación y reducción [2,34], contribuyendo así a dicha capacidad de forma farádica. Este fenómeno se conoce como pseudocapacidad.

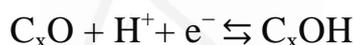
Un ejemplo interesante de la importancia de los grupos oxigenados superficiales en los procesos electroquímicos es la capacidad de materiales carbonosos porosos, cuando se utiliza como electrodos en supercondensadores. En estudios previos [34,35], la corriente farádica del material carbonoso poroso se incrementa significativamente con el contenido en grupos oxigenados superficiales, mientras que el aumento en la corriente de la doble capa como resultado de la mejora en la mojabilidad de la superficie no es tan importante [36]. Esto indica que la mejora en la capacidad se basa principalmente en los mecanismos redox o la pseudocapacidad [20,35-39]. Además, los grupos superficiales causan un aumento de la capacidad también en medio orgánico, donde la mojabilidad no es un factor limitante [36]. Estos resultados, y otros propuestos por distintos investigadores en esta línea, confirman la importancia de los fenómenos redox superficiales en este tipo de materiales carbonosos [20,37-39]

León y León y Radovic [40] estudiaron la participación de varias funcionalidades oxigenadas en la superficie del carbón activado en los procesos de transferencia de electrones. Estos autores revisaron y discutieron los mecanismos de transferencia electrónica más probables para los diferentes grupos superficiales y evaluaron su efecto en el comportamiento redox del material carbonoso.

En este apartado se ha estudiado el efecto de los grupos oxigenados superficiales en la superficie del carbón activado para aumentar su capacidad. En la literatura, hay varios trabajos que evalúan claramente el efecto de los grupos oxigenados superficiales tanto

los que se desprenden dando CO₂ como los que lo hacen dando CO. Nian y Teng [37] mostraron que la presencia de los grupos superficiales tipo CO₂ en un carbón activado tratado con HNO₃, tiene un efecto negativo en la capacidad, debido a las dificultades difusionales que introducen en los microporos. También confirmaron el efecto de los complejos que desorben como CO en la capacidad. Este resultado está de acuerdo con el estudio sistemático de M. J. Bleda y col. [41] en los materiales carbonosos porosos con una amplia variedad de química superficial, donde se ha mostrado una correlación lineal entre la cantidad de los grupos oxigenados que desorben como CO y la capacidad cuando se descuenta el efecto del área superficial.

Los grupos oxigenados de tipo CO son principalmente carbonilos, hidroxilos y quinonas, que pueden experimentar el mecanismo conocido del par redox quinona/hidroquinona:



El papel de los grupos que desorben como CO₂ no está muy claro todavía y existen pocos estudios relativos al mismo [34]. La deslocalización de los electrones aumenta la conductividad eléctrica de los materiales, y esta deslocalización está favorecida por la pérdida de grupos electrófilos, como los grupos que desorben como CO₂ [2]. Por tal motivo, estos grupos podrían ser negativos para el fenómeno de la formación de la doble capa eléctrica. Esta observación ha sido publicada previamente por otros autores [37]. En dicho trabajo, la capacidad máxima se obtenía tras la eliminación de los grupos que desorbían como CO₂ a 450°C, concluyendo así la influencia negativa de este tipo de grupos a la capacidad. Este punto, sin embargo, necesita un estudio más detallado.

Después de las medidas de la voltametría cíclica (VC), se espera que los grupos funcionales respondan con las diferentes reacciones redox. Por lo tanto, se espera una respuesta diferente en las muestras tratadas electroquímicamente. En consecuencia, los valores de la capacidad específica de las muestras de los carbones activados originales y las tratadas anódicamente, se han estudiado mediante voltametría cíclica (Figura IV.13 y IV.14). Los valores de la capacidad específica se presentan en la Tabla IV.8, mediante la integración de su correspondiente voltagrama cíclico en el rango de potencial estudiado.

Se observa un comportamiento diferente de los carbones modificados en medio ácido ($\text{HNO}_3/\text{KNO}_3$) y en medio NaCl (Figura IV.13 y IV.14). Así, en medio ácido se deduce que cuanto mayor es el contenido en grupos oxigenados superficiales, mayor es el valor de capacidad obtenido. En medio NaCl , los voltagramas de las muestras tratadas anódicamente de las diferentes telas de carbón activado aparecen inclinados en comparación con las muestras tratadas en medio ácidos. Los voltagramas inclinados generalmente están asociados con pérdidas óhmicas, debido a la mala mojabilidad o la disminución de la conductividad. Esta disminución de la conductividad debido a una fuerte carga localizada en los grupos oxigenados superficiales que retiran los electrones [35]. Esta inclinación no se observa en el W puesto que en la preparación del electrodo se introduce un promotor de conductividad como el negro de acetileno.

En los voltagramas obtenidos para las muestras del carbón activado granular (W) que se muestran en las Figuras IV.13 (a) y IV.14 (a), puede observarse procesos redox reversibles que pueden relacionarse con fenómenos farádicos. El carbón activado original presenta un voltagrama cíclico rectangular asociado a la formación de la doble capa eléctrica, con la presencia de un pequeño proceso redox reversible alrededor de 0.53V. El potencial redox del par quinona/hidroquinona es alrededor de 0.7 V vs NHE. Sin embargo, el incremento del número de anillos aromáticos en la molécula que contiene el grupo quinona produce el descenso de este potencial redox [27]. Puesto que el soporte carbonoso está formado por láminas de grafeno con un gran número de anillos aromáticos, el valor de potencial que se obtienen para CAG original para los fenómenos redox (menor de 0.7) es razonable. Por tanto, este par redox se asocia a grupos oxigenados superficiales tipo quinona. Estos grupos tipo carbonil/quinona pueden ser evaluados como aquellos de alta estabilidad térmica que descomponen como CO en los experimentos de DTP. Los voltagramas obtenidos para las muestras de CAG tratadas anódicamente en ambos medios, muestran claramente la contribución de los procesos redox, especialmente las tratadas a 0.5 A en el caso de NaCl y 1A en el medio ácido, observándose un pico de oxidación localizado a aproximadamente 0.65V. Aparecen los procesos de reducción correspondientes durante el barrido negativo en torno a 0.55V. La contribución a estos procesos redox procede de los diferentes grupos oxigenados que desorben como CO introducidos en la superficie del carbón durante el tratamiento anódico (Figura IV.2.a y IV.3.a).

Los valores obtenidos de capacidad específica de los carbones originales y los tratados anódicamente se presentan en la Tabla IV.8. A partir de los valores de la capacidad del CAG original y del área BET, es posible realizar una estimación de la contribución de los grupos superficiales a la capacidad específica. Se asume la existencia de una relación de proporcionalidad entre la capacidad específica pura de la doble capa y el área superficial específica. La constante de proporcionalidad tiene unidades de $F \cdot m^{-2}$ y por tanto se puede definir como una capacidad superficial. Se determina a partir de los datos del carbón activado no tratado. Así por ejemplo, para el carbón W, este valor sería de $0.126 F \cdot m^{-2}$. Utilizando este valor se puede estimar la capacidad específica que le correspondería a cada una de las muestras tratadas conforme a sus respectivas áreas superficiales específicas. La diferencia respecto al valor medido experimentalmente se puede atribuir a la contribución pseudocapacitiva de los grupos oxigenados superficiales creados durante el tratamiento. Así, por ejemplo, para las muestras $Wa0.5Cl^-$ y $Wa1.0H^+$ (que son los carbones granulares que mayor capacidad presentan), los valores estimados de capacidad específica serían de 97 y $112 F \cdot g^{-1}$. La contribución pseudocapacitiva sería entonces de alrededor de $46 F \cdot g^{-1}$ (33 % de la capacidad total) para $Wa0.5Cl^-$ y de $30 F \cdot g^{-1}$ (22 % de la capacidad total) para $Wa1.0H^+$. Los porcentajes de la contribución pseudocapacitiva estimada por este procedimiento se presentan en la Tabla IV.8 para todas las muestras tratadas anódicamente y catódicamente.

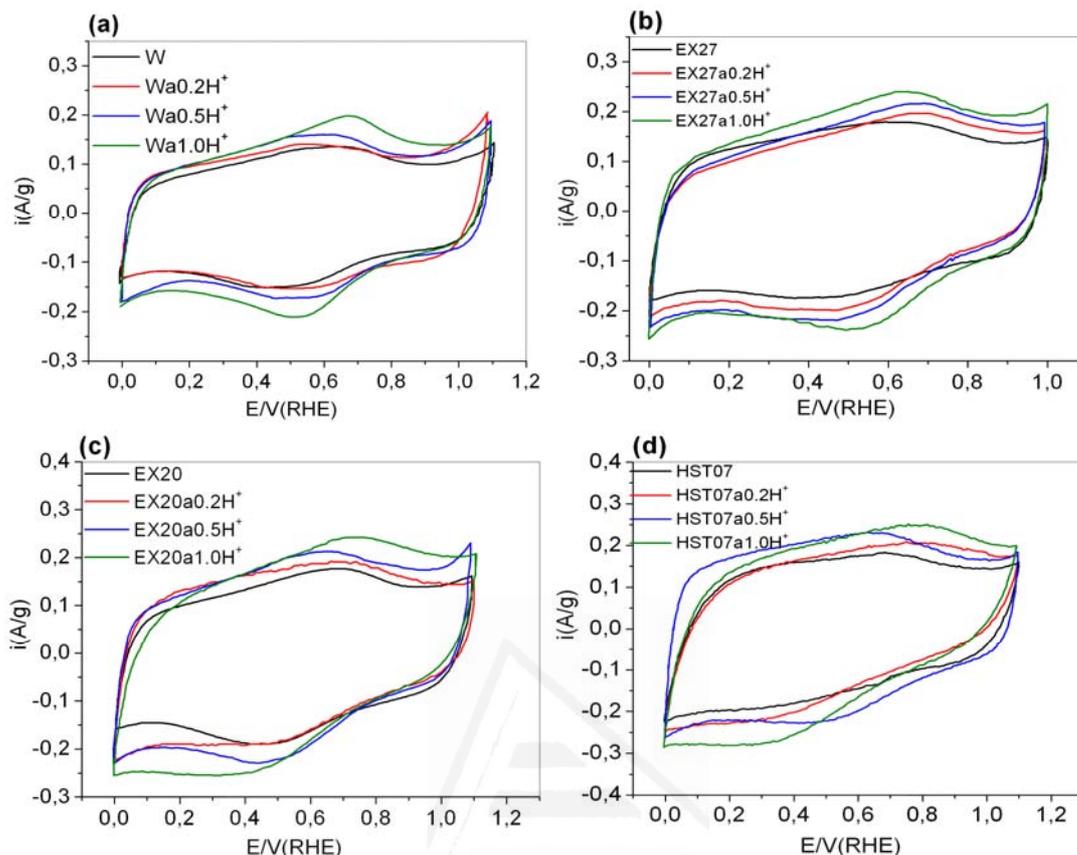


Figura IV.13. Voltagramas cíclicos de los carbones activados originales (a) W; (b) EX27; (c) EX20; (d) HST07 y los tratados anódicamente a diferentes intensidades de corriente en 0.01 M HNO₃/0.5 M KNO₃. Velocidad de barrido 1mV/s. H₂SO₄ 0.5M.

Para las telas de carbón activado (EX27, EX20 y HST07) originales y tratadas anódicamente en los dos medios estudiados, los voltagramas cíclicos en medio ácido mostraron un comportamiento similar al caso de carbón activado granular (Figura IV.13. (b);(c) y (d)). La capacidad específica es mayor para las telas del carbón activado que para el CAG (ver la Tabla IV.8). En esta tabla se ha indicado además la capacidad superficial (F/m²) para las muestras originales observándose que las telas EX20 y HST07 muestran valores mayores que los otros dos carbones activados, lo cual está de acuerdo con su mayor relación CO/CO₂ (Tabla IV.3). El tratamiento anódico de estas telas en medio cloruro (Figura IV.14. (b) ;(c) y (d)) produce una disminución de la carga voltamétrica para las muestras EX27 y HST07 tratadas a altas corrientes e

inclinación del voltagrama para todas las telas tratadas incluso a bajas intensidades de corriente empleadas. Este comportamiento manifiesta un problema de la propagación de carga en las muestras oxidadas, incluso a una velocidad baja de barrido ($1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$) consecuencia de la ausencia de negro de acetileno en la preparación del electrodo.

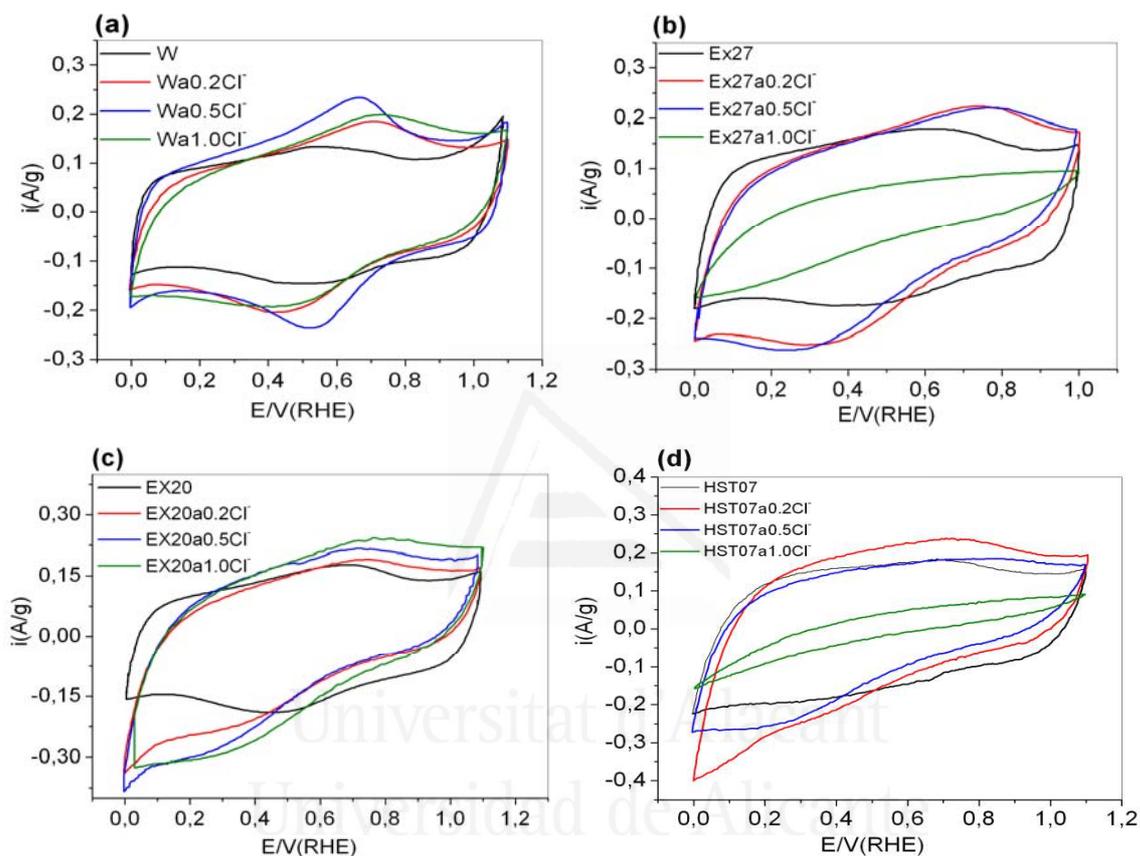


Figura IV.14. Voltagramas cíclicos de los carbones activados originales (a) W; (b) EX27; (c) EX20; (d) HST07 y los tratadas anódicamente a diferentes intensidades de corriente en 0.5 NaCl . Velocidad de barrido 1mV/s . $\text{H}_2\text{SO}_4\ 0.5\text{M}$.

Los voltagramas obtenidos para las muestras EX20 tratadas anódicamente, muestran claramente la contribución de los procesos redox, especialmente EX20a1.OH^+ (figura IV.13. (c)). Se observa un pico de oxidación localizado a aproximadamente 0.8V y aparecen los procesos de reducción durante el barrido negativo en torno a 0.4V . Para el EX20 original, la capacidad superficial es de $0.155\text{ F}\cdot\text{m}^{-2}$ y el valor esperado de la capacidad para EX20a1.OH^+ es de $133\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$. Este resultado indica que hay una contribución y presencia de los grupos oxigenados superficiales, probablemente por el

desarrollo de pseudocapacidad, de alrededor de $45\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$, lo que presenta el 32% de la capacidad total para EX20a1.0H^+ .

Este cálculo se ha realizado para todas las muestras estudiadas y el porcentaje de contribución de la pseudocapacidad a la capacidad específica se ha incluido en la Tabla IV.8. Se observa que esta contribución aumenta proporcionalmente con la densidad de corriente en medio ácido para todas las muestras. Sin embargo, en medio NaCl se produce una disminución en las telas EX27 y HST07 tratadas a elevadas corrientes, consecuencia de la pérdida de conductividad del material carbonoso.

Se intentaron diferentes correlaciones entre la capacidad específica y los grupos superficiales que contienen oxígeno. La mejor correlación se obtuvo cuando se considera la cantidad total de grupos superficiales que desorben como CO, como se muestra en la Figura IV.15 Este tipo de correlación ya se obtuvo con diferentes materiales carbonosos con diferente área superficial y grupos oxigenados superficiales [42]. En nuestro caso, podemos decir que los materiales carbonosos mantienen el área superficial BET prácticamente sin modificar. Teniendo en cuenta que las correlaciones se han hecho dividiendo tanto la capacidad y la cantidad de CO por el área superficial $S_{\text{BET}}(\text{N}_2)$, para cada muestra. Se ve que hay puntos que no han sido considerados para el análisis de regresión debido a su inesperadamente baja capacidad. Los resultados del análisis ponen de manifiesto que existe una buena correlación entre la capacidad y la porosidad, conjuntamente con el contenido de los grupos oxigenados que desorben como CO. Estos resultados, deducidos a partir de un conjunto muy amplio y variado de muestras modificadas anódicamente y cuatro diferentes carbones activados, permiten concluir el efecto positivo de los grupos que desorben como CO en la capacidad.

Tabla IV.8. Capacidad específica, capacidad superficial y porcentaje atribuido a la pseudocapacidad determinada por voltametría cíclica para las muestras de los carbones activados originales (W; EX27; EX20 y HST07)) y las muestras modificadas anódicamente y catódicamente a diferentes intensidades de corriente y en diferentes electrolitos.

Muestra	C(F/m ²)	Tratamiento	% Pseudocapacidad	Tratamiento
		anódico		catódico
		C (F/g)		C (F/g)
W	0.126	110	-	110
W 0.2H ⁺		118	1	86
W 0.5H ⁺		130	20	81
W 1.0H ⁺		142	31	75
W 0.2Cl ⁻		119	15	120
W 0.5Cl ⁻		143	33	122
W 1.0Cl ⁻		124	22	121
Ex27	0.121	137	-	137
EX270.2H ⁺		140	11	107
EX270.5H ⁺		152	16	93
EX27 1.0H ⁺		167	31	117
EX270.2Cl ⁻		147	9	133
EX270.5Cl ⁻		143	5	130
EX271.0Cl ⁻		47	-	134
EX20	0.155	138	-	138
EX20 0.2H ⁺		149	12	93
EX20 0.5H ⁺		164	20	62
EX20 1.0H ⁺		178	32	100
EX20 0.2Cl ⁻		145	8	99
EX20 0.5Cl ⁻		165	25	84
EX20 1.0Cl ⁻		189	42	113
HST07	0.206	139	-	139
HST07 0.2H ⁺		144	8	152
HST07 0.5H ⁺		155	12	145
HST07 1.0H ⁺		167	27	146
HST07 0.2Cl ⁻		149	10	100
HST07 0.5Cl ⁻		134	7	148
HST07 1.0Cl ⁻		30	-	152

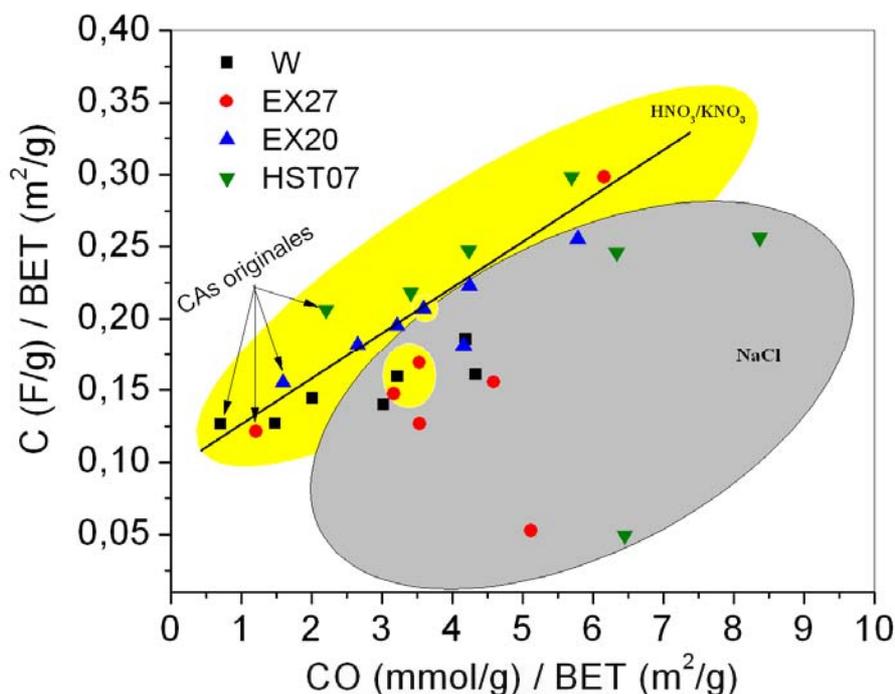


Figura IV.15. Capacidad específica frente a grupos CO (normalizados con S_{BET}) de los carbones activados originales y las muestras modificadas anódicamente a diferentes intensidades de corriente y en los dos electrolitos.

Este hecho había sido previamente propuesto por Belda-Martinez y col. que habían modificado selectivamente la química superficial de los materiales carbonosos [41]. Además, otros autores que modificaron la química superficial mediante plasma de fibras de carbón activados, se obtuvo que los grupos oxigenados tipo quinonas (que descomponen como CO) son los que contribuyen positivamente a la capacidad [39].

La razón por la que estos grupos oxigenados presentan una contribución positiva a la capacidad puede deberse tanto a la mejora de la mojabilidad del material carbonoso por el electrolito, especialmente en el caso de disolución acuosa, que favorecería que los iones alcanzaran la porosidad, como a la contribución pseudocapacitiva inducida por la presencia de reacciones de oxidación y reducción provocadas por los grupos oxigenados superficiales

Con el fin de comparar, se han caracterizado voltamétricamente las muestras modificadas en el tratamiento químico convencional y los voltagramas se muestran en la

Figura IV.16. Los valores de capacitancia específica obtenidos de las voltagramas se presentan en la Tabla IV.9.

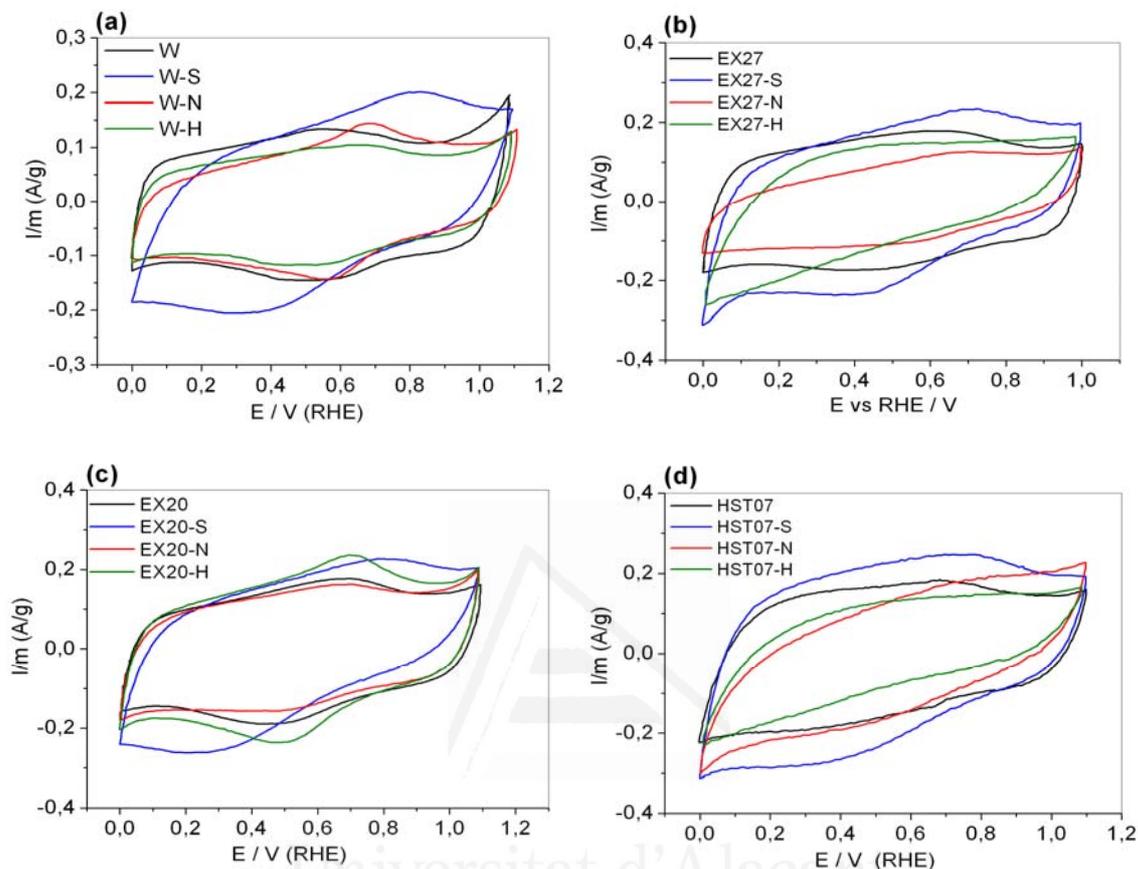


Figura IV.16. Voltagramas cíclicos de los carbones activados originales (a) W; (b) EX27; (c) EX20; (d) HST07 y las tratadas químicamente con $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$; HNO_3 y H_2O_2 . Velocidad de barrido 1mV/s. H_2SO_4 0.5M.

De forma interesante, podemos deducir que cuando comparamos entre los valores obtenidos de la capacidad a partir de la oxidación química de los diferentes carbones activados originales con diferentes agentes oxidantes (Tabla.IV.9) y con la oxidación electroquímica (Tabla.IV.8), esta última da valores mayores. Esto quiere decir que el tratamiento electroquímico incrementa la capacidad de los carbones activados incluso usando una concentración muy baja de HNO_3 (0,01M).

Tabla IV.9. Capacidad específica determinada por voltametría cíclica para los carbones activados originales (W; EX27; EX20 y HST07)) y las muestras tratadas químicamente con $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$; HNO_3 y H_2O_2 .

<i>Muestras</i>	<i>C (F/g)</i>
W	110
W-S	125
W-N	88
W-H	75
EX27	137
EX27-S	138
EX27-N	75
EX27-H	103
EX20	138
EX20 -S	150
EX20-N	125
EX20-H	149
HST07	139
HST07-S	159
HST07-N	100
HST07-H	90

Las voltagramas obtenidos para los diferentes carbones activados originales y las muestras tratadas catódicamente en los dos medios estudiados (Figura IV.17 y 18), presentan voltagramas con menor carga voltamétrica que los carbones activados originales. Hay que señalar que estos resultados son esperados. Como se discutió anteriormente, el tratamiento catódico en medio acuoso no es adecuado para la modificación electroquímica o insertar grupos oxigenados en la superficie del carbón. Estos resultados confirman, además que el tratamiento catódico de estos materiales no es adecuado para la mejora de la capacidad. Es sorprendente el resultado observado con la muestra EX20, en todos los casos se produce una disminución de la capacidad. Si fijamos en las voltagramas de las muestras EX27 y HST07 si produce una mejora en el voltagrama el límite inferior de potencial, en estos casos siempre las muestras tratadas catódicamente están por encima de la original. Este resultado puede atribuirse a una

mejora en la difusión de los iones en la porosidad del material carbonoso mejorando la cinética del proceso. Sin embargo, este aspecto no se ha estudiado en este Tesis.

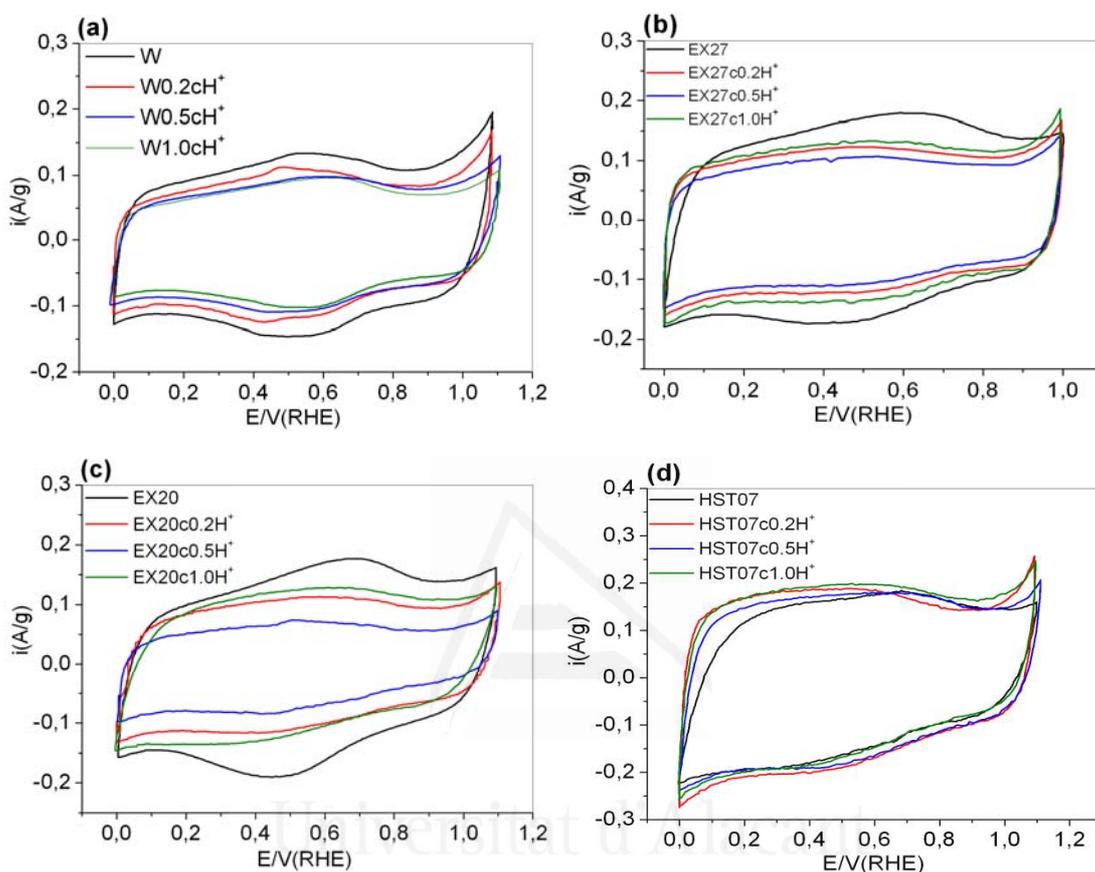


Figura IV.17. Voltagramas cíclicos para los carbones activados originales (a) W; (b) EX27; (c) EX20; (d) HST07 y las tratadas catódicamente a diferentes intensidades de corriente en 0.01 M HNO₃/0.5 M KNO₃. Velocidad de barrido 1mV/s. H₂SO₄ 0.5M.

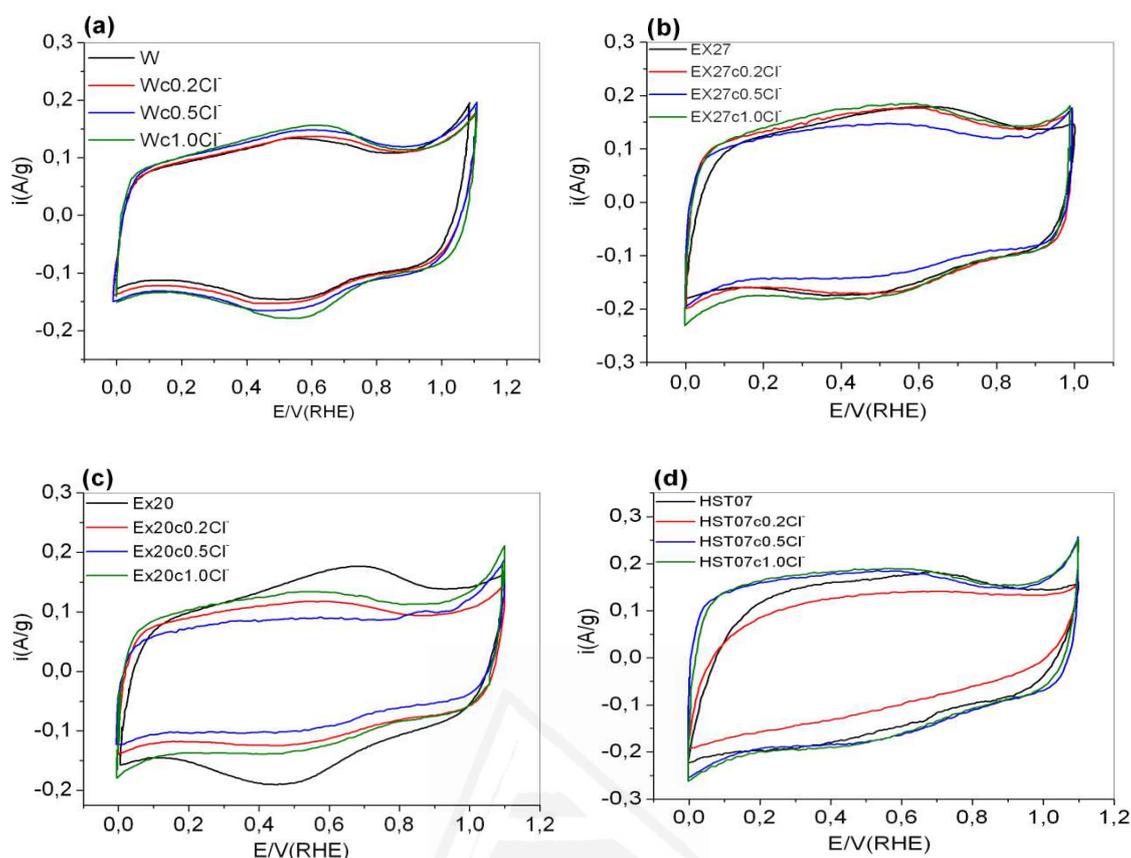


Figura IV.18. Voltagramas cíclicos para los carbones activados originales (a) W; (b) EX27; (c) EX20; (d) HST07 y las tratadas catódicamente a diferentes intensidades de corriente en 0.5 NaCl. Velocidad de barrido 1mV/s. H₂SO₄ 0.5M.

IV. Conclusiones

De los resultados obtenidos en este estudio de tratamiento electroquímico de diferentes carbones activados y su efecto en sus propiedades, se puede concluir que:

- ✓ En los diferentes carbones activados estudiados, el tratamiento anódico produce un incremento de los grupos oxigenados superficiales, tanto los que se desprenden dando CO₂ como los que lo hacen dando CO, y, por tanto, la cantidad total de oxígeno superficial (O), es decir, el grado de oxidación de los carbones activados. El grado de oxidación observado para

el tratamiento anódico es mayor en el caso de las telas de carbón activado que el carbón activado granular como consecuencia de la mayor carga por unidad de masa utilizada (o densidad de corriente). Dicha oxidación anódica es el resultado de la combinación de las oxidaciones directa e indirecta, siendo en NaCl donde es más claro este efecto debido a la presencia de oxidantes electrogeneradas.

- ✓ El tratamiento catódico produce un aumento del contenido en grupos oxigenados superficiales en el caso del carbón activado granular, y una ligera modificación en el caso de las telas del carbón activado, en la evolución de los grupos oxigenados como CO_2 y CO . Por otra parte, no hay diferencias importantes en la química superficial de las telas de carbón activado tratadas catódicamente en los dos electrolitos. Por lo tanto, se puede concluir que el tratamiento catódico no es adecuado para la modificación electroquímica de estos materiales en las condiciones experimentales utilizadas en este trabajo.
- ✓ Los resultados del estudio de la modificación electroquímica en distintas condiciones han demostrado que, variando las condiciones y variables del proceso, el método electroquímico permite la modificación selectiva tanto de la naturaleza como de la cantidad de los grupos oxigenados superficiales, sin modificar sensiblemente la textura porosa del carbón activado. Así, además de poder generar mayores cantidades de grupos oxigenados y de ser más eficiente, progresivo y controlado que el de oxidación química convencional (con HNO_3 y $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ y H_2O_2).
- ✓ Los resultados obtenidos mediante voltametría cíclica prueban que la modificación anódica en filtro prensa de los diferentes carbones activados estudiados en este trabajo, es un método efectivo para la generación de pseudocapacidad que mejora el comportamiento de los materiales carbonosos en el almacenamiento de carga en la doble capa eléctrica.

V. Referencias

- [1] Boehm H. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. *Carbon* 2002;40:145-9.
- [2] Leon C, Radovic LR, Thrower P. Chemistry and physics of carbon. *Chemistry and Physics of Carbon* 1994:213-310.
- [3] Burg P, Cagniant D. Characterization of carbon surface chemistry. *Chemistry and physics of carbon*. New York: Marcel Dekker 2008:30.
- [4] Figueiredo J, Pereira M, Freitas M, Orfao J. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon* 1999;37:1379-89.
- [5] Moreno-Castilla C, Lopez-Ramon M, Carrasco-Marín F. Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation. *Carbon* 2000;38:1995-2001.
- [6] Ishifune M, Suzuki R, Mima Y, Uchida K, Yamashita N, Kashimura S. Novel electrochemical surface modification method of carbon fiber and its utilization to the preparation of functional electrode. *Electrochim Acta* 2005;51:14-22.
- [7] Százdi L, Gulyás J, Pukánszky B. Electrochemical oxidation of carbon fibres: adsorption of the electrolyte and its effect on interfacial adhesion. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2002;33:1361-5.
- [8] Shao Y, Yin G, Zhang J, Gao Y. Comparative investigation of the resistance to electrochemical oxidation of carbon black and carbon nanotubes in aqueous sulfuric acid solution. *Electrochim Acta* 2006;51:5853-7.
- [9] Barton S, Evans M, Halliop E, MacDonald J. Acidic and basic sites on the surface of porous carbon. *Carbon* 1997;35:1361-6.

- [10] Mehta MP, Flora JR. Effects of electrochemical treatment of granular activated carbon on surface acid groups and the adsorptive capacity for phenol. *Water Res* 1997;31:2171-6.
- [11] Berenguer R, Marco-Lozar JP, Quijada C, Cazorla-Amorós D, Morallón E. Effect of electrochemical treatments on the surface chemistry of activated carbon. *Carbon* 2009;47:1018-27.
- [12] Yoon C, Long D, Jang S, Qiao W, Ling L, Miyawaki J et al. Electrochemical surface oxidation of carbon nanofibers. *Carbon* 2011;49:96-105.
- [13] Berenguer R, Marco-Lozar JP, Quijada C, Cazorla-Amorós D, Morallón E. A comparison between oxidation of activated carbon by electrochemical and chemical treatments. *Carbon* 2012;50:1123-34.
- [14] Tabti Z, Berenguer Betrián R, Ruiz Rosas R, Quijada Tomás C, Morallón Núñez E, Cazorla Amorós D. Electrooxidation methods to produce pseudocapacitance-containing porous carbons. 2013.
- [15] Bayram E, Ayranci E. A systematic study on the changes in properties of an activated carbon cloth upon polarization. *Electrochim Acta* 2011;56:2184-9.
- [16] Gulyás J, Földes E, Lázár A, Pukánszky B. Electrochemical oxidation of carbon fibres: surface chemistry and adhesion. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2001;32:353-60.
- [17] Beck N, Meech S, Norman P, Pears L. Characterisation of surface oxides on carbon and their influence on dynamic adsorption. *Carbon* 2002;40:531-40.
- [18] Evans M, Halliop E, Liang S, MacDonald J. The effect of chlorination on surface properties of activated carbon. *Carbon* 1998;36:1677-82.
- [19] Carrasco-Marín F, Mueden A, Centeno TA, Stoeckli F, Moreno-Castilla C. Water adsorption on activated carbons with different degrees of oxidation. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 1997;93:2211-5.

- [20] Cheng P, Teng H. Electrochemical responses from surface oxides present on HNO₃-treated carbons. *Carbon* 2003;41:2057-63.
- [21] Li N, Ma X, Zha Q, Kim K, Chen Y, Song C. Maximizing the number of oxygen-containing functional groups on activated carbon by using ammonium persulfate and improving the temperature-programmed desorption characterization of carbon surface chemistry. *Carbon* 2011;49:5002-13.
- [22] Rajeshwar K, Ibanez JG. *Environmental electrochemistry: Fundamentals and applications in pollution sensors and abatement*. : Academic Press, 1997.
- [23] Cotton F, Wilkinson G, Murillo C, Bochmann M. *Advanced inorganic chemistry*. 6th ed. New York: John Wiley and Sons; 1999. p. 564. .
- [24] Salame II, Badosz TJ. Surface chemistry of activated carbons: combining the results of temperature-programmed desorption, Boehm, and potentiometric titrations. *J Colloid Interface Sci* 2001;240:252-8.
- [25] García-Otón M, Montilla F, Lillo-Rodenas MA, Morallón E, Vázquez JL. Electrochemical regeneration of activated carbon saturated with toluene. *J Appl Electrochem* 2005;35:319-25.
- [26] Cheng P, Teng H. Electrochemical responses from surface oxides present on HNO₃-treated carbons. *Carbon* 2003;41:2057-63.
- [27] Kinoshita K. *Carbon: electrochemical and physicochemical properties*. 1988.
- [28] Brillas E, Sires I, Oturan MA. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. *Chem Rev* 2009;109:6570-631.
- [29] Panizza M, Cerisola G. Electrochemical generation of H₂O₂ in low ionic strength media on gas diffusion cathode fed with air. *Electrochim Acta* 2008;54:876-8.
- [30] Santos V, Pereira M, Faria P, Orfao J. Decolourisation of dye solutions by oxidation with H₂O₂ in the presence of modified activated carbons. *J Hazard Mater* 2009;162:736-42.

- [31] Georgi A, Kopinke F. Interaction of adsorption and catalytic reactions in water decontamination processes: Part I. Oxidation of organic contaminants with hydrogen peroxide catalyzed by activated carbon. *Applied Catalysis B: Environmental* 2005; 58:9-18.
- [32] Shim J, Park S, Ryu S. Effect of modification with HNO₃ and NaOH on metal adsorption by pitch-based activated carbon fibers. *Carbon* 2001;39:1635-42.
- [33] Frackowiak E, Beguin F. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *Carbon* 2001;39:937-50.
- [34] Biniak S, Swiatkowski A, Pakula M. Electrochemical studies of phenomena at active carbon-electrolyte solution interfaces. *Chemistry and physics of carbon* 2001:125-226.
- [35] Hsieh C, Teng H. Influence of oxygen treatment on electric double-layer capacitance of activated carbon fabrics. *Carbon* 2002;40:667-74.
- [36] Lozano-Castello D, Cazorla-Amorós D, Linares-Solano A, Shiraishi S, Kurihara H, Oya A. Influence of pore structure and surface chemistry on electric double layer capacitance in non-aqueous electrolyte. *Carbon* 2003;41:1765-75.
- [37] Nian Y, Teng H. Influence of surface oxides on the impedance behavior of carbon-based electrochemical capacitors. *J Electroanal Chem* 2003;540:119-27.
- [38] Hu C, Wang C. Effects of electrolytes and electrochemical pretreatments on the capacitive characteristics of activated carbon fabrics for supercapacitors. *J Power Sources* 2004;125:299-308.
- [39] Okajima K, Ohta K, Sudoh M. Capacitance behavior of activated carbon fibers with oxygen-plasma treatment. *Electrochim Acta* 2005;50:2227-31.
- [40] Leon CA RL. *Chemistry and Physics of Carbon*. P.A. Thrower ed ed. New York: Marcel Dekker, 1990.

[41] Bleda-Martínez MJ, Maciá-Agulló JA, Lozano-Castelló D, Morallón E, Cazorla-Amorós D, Linares-Solano A. Role of surface chemistry on electric double layer capacitance of carbon materials. *Carbon* 2005;43:2677-84.

[42] Bleda-Martínez MJ. Almacenamiento de energía eléctrica en materiales carbonosos y materiales compuestos carbón/polímero conductor: supercondensadores y almacenamiento electroquímico de hidrógeno. Universidad de Alicante 2008.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Capítulo V:
Adsorción de plomo sobre
carbones activados en disolución
acuosa

Índice

I.	Introducción.....	130
II.	Métodos experimentales.....	131
1.	Isotermas de adsorción en disolución.....	131
2.	Modelos empíricos de adsorción	133
2.1.	Isoterma de Langmuir.....	134
2.2.	Isoterma de Freundlich.....	136
3.	Obtención de las isotermas de adsorción	137
4.	Cinética de Adsorción.....	138
4.1.	Modelo de pseudo primer orden	139
4.2.	Modelo de pseudo segundo orden.....	139
III.	Resultados y discusión	140
1.	Isotermas de adsorción	140
1.1.	Isotermas de Adsorción de Pb(II) a pH 2	140
1.1.1.	Modelo de Langmuir.....	141
1.1.2.	Modelo de Freundlich.....	144
1.2.	Isotermas de Adsorción de Pb(II) a pH 5	145
1.2.1.	Modelo de Langmuir.....	146
1.2.2.	Modelo de Freundlich.....	148
2.	Influencia del pH en la adsorción de plomo.....	150
3.	Estudio cinético	154
3.1.	Estudio cinético a pH 2.	154
3.1.1.	Cinética de adsorción de plomo sobre el carbón activado granular (W).....	154
a)	Modelo cinético de pseudo primer orden	155
b)	Modelo cinético de pseudo segundo orden	156
3.1.2.	Cinética de la adsorción de plomo sobre la tela de carbón activado EX27	158
a)	Modelo cinético de pseudo primer orden	159
b)	Modelo cinético de pseudo segundo orden	161
3.2.	Estudio cinético a pH 5	¡Error! Marcador no definido.
3.2.1.	Cinética de adsorción de plomo sobre el carbón activado granular W	162
a)	Modelo cinético Pseudo primer orden	163
b)	Modelo cinético de pseudo segundo orden	165
3.2.2.	Cinética de adsorción de plomo sobre tela de carbón activado EX27	166
a)	Modelo cinético de pseudo primer orden	167
b)	Modelo cinético de pseudo segundo orden	168
3.3.	Análisis de los resultados.....	170
IV.	Conclusiones	172
V.	Referencias	173

Capítulo V: Adsorción de plomo sobre carbones activados en disolución acuosa

I. Introducción

El plomo es un compuesto que se usa en las industrias de transformación, tales como recubrimientos, pintura, tintes y en las baterías de plomo [1,2]. La presencia de plomo en el agua, incluso a nivel es muy bajos de concentración podría ser perjudicial para la vida acuática y la salud humana en cuanto a sus posibles efectos tóxicos y cancerígenos [3]. El límite permisible de plomo en el agua potable y aguas superficiales destinadas a consumo, según lo establecido por la Unión Europea (UE), la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA) y la Organización Mundial de la Salud (OMS), son 0.010, 0.015 y 0.010 mg L⁻¹, respectivamente [4,5].

Las técnicas más utilizadas para eliminar plomo de las aguas residuales incluyen intercambio iónico, precipitación química, ósmosis inversa, evaporación, filtración por membrana y adsorción [6]. La adsorción en carbón activado es una técnica eficaz, ya que permite la eliminación de trazas de plomo en disolución [7]. Los grupos oxigenados superficiales presentes en los carbones activados del tipo carboxílico, se encuentran en los bordes de los planos de las capas de carbono hexagonales y son responsables de su reactividad. Estos grupos tienen gran importancia en la adsorción de cationes metálicos puesto que participan en un mecanismo de intercambio iónico [8]. La ionización de estos grupos funcionales en la disolución depende del pH [9].

En este capítulo se ha estudiado la capacidad de adsorción de plomo de los cuatro carbones activados comerciales en disolución acuosa. Se ha analizado el efecto de la concentración inicial, y el pH de la disolución. Los datos de equilibrio se ajustaron a los

modelos de isothermas de adsorción. Además, se ha estudiado la cinética del proceso de adsorción.

II. Métodos experimentales

1. Isothermas de adsorción en disolución

Las isothermas de adsorción son curvas construidas a partir de pares de valores (C_e, q_e) a una temperatura constante que presentan diversas formas, dependiendo del sistema que se trate, proporcionando una información cualitativa sobre el proceso de adsorción y de la extensión de la superficie cubierta por el adsorbato. La clasificación más aceptada de las isothermas de adsorción en fase líquida es la propuesta por Giles y Smith [10], que las divide en cuatro clases en función de la forma del tramo inicial de las mismas, y en varios subgrupos dependiendo del tramo final (Figura V.1). Los tipos que se distinguen son los siguientes:

Isothermas tipo S: son cóncavas respecto al eje de ordenadas, por lo que la adsorción se ve favorecida a medida que aumenta la concentración de la fase líquida. Este hecho es debido a asociaciones colaterales entre las moléculas adsorbidas (adsorción cooperativa) [11]. Se produce este tipo de isothermas cuando existe una moderada atracción intermolecular entre el adsorbato y el adsorbente, y se produce una fuerte competencia por los centros de adsorción con las moléculas de disolvente o de otros adsorbatos. A modo de ejemplo se puede citar la adsorción de fenoles sobre alúminas.

Isothermas tipo L (o tipo Langmuir): Son cóncavas respecto al eje de abscisas, por lo que a medida que aumenta la concentración en la fase líquida, la cantidad adsorbida aumenta más lentamente. Este tipo de isothermas se presentan cuando existe fuerte atracción intermolecular entre las moléculas de adsorbato. La adsorción de muchos derivados fenólicos en disolución acuosa sobre carbón activado presenta este tipo de isothermas.

Isotermas tipo H (o de alta afinidad): son un caso especial de las de tipo L; el soluto tiene tanta afinidad hacia la fase sólida que en disoluciones diluidas se encuentra totalmente adsorbido, o prácticamente no se detecta en disolución. La parte inicial de la isoterma es vertical, y se presenta la adsorción de micelas iónicas o moléculas poliméricas, aunque a veces se trata de iones simples que se intercambian con otros de mucha menor afinidad por el adsorbente. Un ejemplo lo constituye la retención de pigmentos sulfonados sobre alúminas.

Isotermas tipo C (o de partición constante): presentan una forma lineal hasta alcanzar la capacidad máxima de adsorción, donde se produce un cambio brusco a un tramo horizontal. Este tipo de adsorción indica que el adsorbato presenta mayor afinidad por el adsorbente que por el disolvente. La forma lineal de la isoterma indica que el soluto penetra en zonas inaccesibles al disolvente. Un ejemplo lo constituye la adsorción de fenoles en disolución acuosa sobre polipéptidos sintéticos.

Los subgrupos indican la extensión en la que ha tenido lugar la adsorción. En las isotermas del subgrupo 1 la saturación de la superficie no se ha completado. El subgrupo 2 indica que se ha completado la monocapa. En los subgrupos 3 y 4 que presentan mesetas, estas indican que existe una barrera energética que se debe vencer antes de que se pueda producir la adsorción en nuevos sitios; el soluto tiene mucha afinidad por el disolvente pero poca por las moléculas de adsorbato ya retenidas sobre la superficie del sólido. La segunda subida y la segunda meseta (Subgrupos 3 y 4) se atribuyen al desarrollo de una nueva superficie susceptible de causar adsorción; puede ser debida a la capa de moléculas ya adsorbidas o bien a regiones cristalinas del sustrato en los que el soluto comienza a penetrar.

Las isotermas de adsorción pueden ser ajustadas y reproducidas a través de los denominados modelos de adsorción. Éstos no son más que diferentes relaciones entre la concentración en equilibrio en la fase fluida (C_e) y la concentración en equilibrio en la fase sólida superficial (q_e).

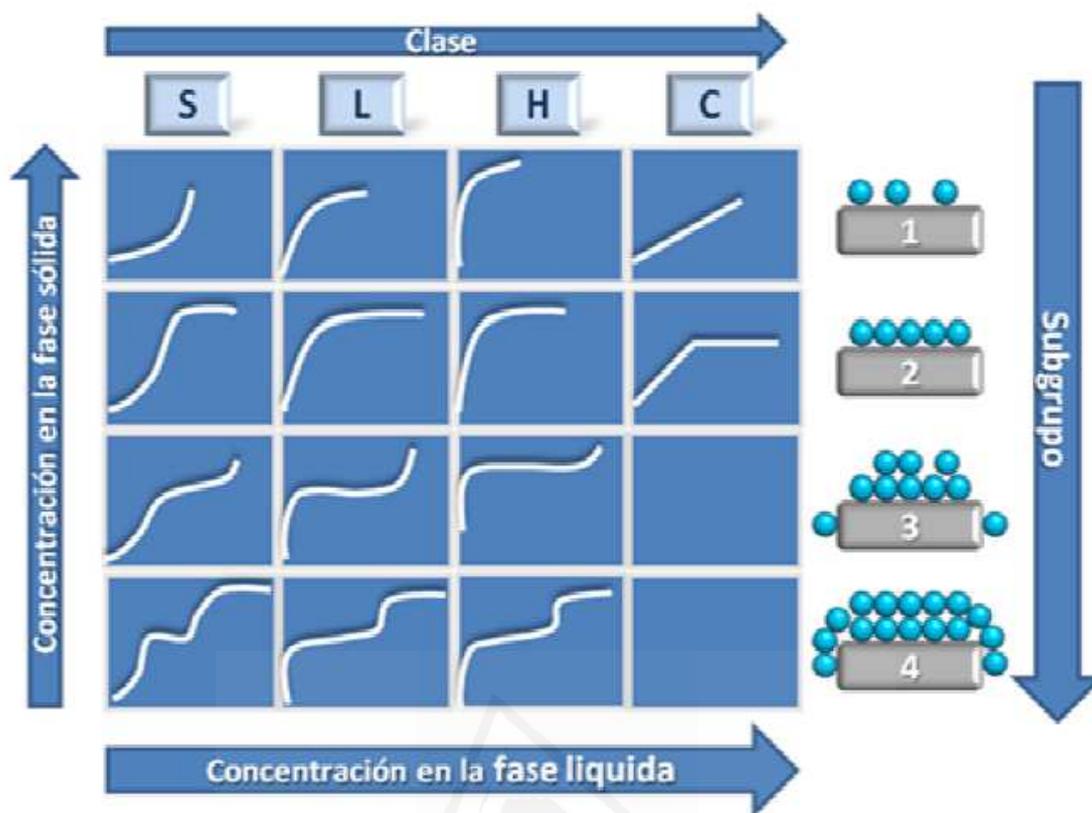


Figura V.1. Clasificación de las isothermas de adsorción propuesta por Giles [10].

2. Modelos empíricos de adsorción

El proceso de adsorción puede representarse por una reacción de la forma (Ecuación V.1):



En la cual $\equiv\text{SOH}$ representa los sitios de adsorción de la superficie del sólido no ocupado; R es la concentración del ion en la disolución que es adsorbido; y $\equiv\text{SOHR}$ es los sitios ocupados por el ion adsorbido en la superficie del sólido.

El parámetro K_d^m se define como un coeficiente de reparto del ion R entre las fases sólida y líquida de modo que:

$$K_d^m = \frac{[\equiv \text{SOHR}]}{[\text{R}]} \quad \text{Ecuación V.2}$$

Donde $[\equiv\text{SOHR}]$ es el número de moles de R adsorbidos por el sólido y $[\text{R}]$ el número de moles de R que permanecen en equilibrio en la disolución acuosa.

El concepto de K_d^m define un modelo de adsorción lineal, e implica que se cumplen las condiciones siguientes:

- Existe una infinita oferta de sitios de adsorción en la superficie de los sólidos ($\equiv\text{SOH} \gg \equiv\text{SOHR}$).
- Todos los sitios superficiales del adsorbente tienen igual afinidad para las diferentes especies químicas del adsorbato.

Los dos modelos de isothermas de adsorción más extensamente utilizados en disolución acuosa [12] son los correspondientes a los modelos de Langmuir (1915) y Freundlich (1939). Los dos modelos describen una amplia gama de equilibrios de adsorción y permiten una interpretación física sencilla de cómo se producen las interrelaciones entre una sustancia adsorbida (adsorbato) y una fase en la que se adsorbe (adsorbente). Estos modelos de equilibrio que se establecen son válidos únicamente para las condiciones que se modelan, los resultados no pueden ser extrapolables cuando se varían las condiciones del medio [13].

2.1. Isotherma de Langmuir

La isoterma de adsorción de Langmuir se desarrolló originariamente para la adsorción en la interfase gas-sólido [14]. Este modelo se basa en las interacciones adsorbente-adsorbato y no tiene en cuenta las agrupaciones moleculares ni las variaciones de energía de la interacción con el adsorbente. Para aplicar la isoterma de adsorción de Langmuir hay que tener en cuenta las siguientes hipótesis:

- La adsorción del soluto está limitada a una monocapa.
- La energía de adsorción es constante.
- La superficie es homogénea y la afinidad de cada lugar de interacción por las moléculas de adsorbato es la misma.
- No se tienen en cuenta las interacciones entre las moléculas adsorbidas.

- Las moléculas de adsorbato están localizadas, no se mueven por la superficie.

Si se acepta sólo la condición de igual afinidad de la superficie del sólido por el adsorbato, la ley de acción de masas aplicada a la reacción general de adsorción define una constante de equilibrio para la reacción (Ecuación V.1):

$$K_L = \frac{[\equiv\text{SOHR}]}{[\text{R}][\equiv\text{SOH}]} \quad \text{Ecuación V.3}$$

Donde K_L es la constante de Langmuir, relacionada con la energía de adsorción y que refleja cualitativamente la afinidad entre el adsorbente y adsorbato.

Al mismo tiempo se puede suponer que el número total de sitios de adsorción es constante $[\equiv\text{SOH}_T]$ y que R es el único adsorbato de la disolución. Por tanto el balance de masas de sitios de adsorción aplicado a la misma reacción conduce a la igualdad:

$$[\equiv\text{SOH}_T] = [\equiv\text{SOH}] + [\equiv\text{SOHR}] \quad \text{Ecuación V.4}$$

Que introducida en la ecuación V.3 define la cantidad de R adsorbida por el sólido:

$$[\equiv\text{SOHR}] = [\equiv\text{SOH}_T] \cdot \frac{K_L \cdot [\text{R}]}{1 + K_L [\text{R}]} \quad \text{Ecuación V.5}$$

Esta ecuación expresada en términos de concentraciones es conocida como la isoterma de Langmuir (ecuación V.6):

$$q_e = q_{\max} \frac{C_e K_L}{1 + K_L C_e} \quad \text{Ecuación V.6}$$

Donde q_{\max} es la capacidad máxima de adsorción del adsorbente para una monocapa completa por unidad de masa del adsorbente. q_e es la cantidad adsorbida por unidad de masa del adsorbente C_e es la concentración de equilibrio.

Para poder determinar los valores de q_{\max} y K_L se linealiza la ecuación V.6.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} K_L} + \frac{1}{q_{\max}} C_e \quad \text{Ecuación V.7}$$

2.2. Isoterma de Freundlich.

La isoterma de Freundlich es un caso especial para energías superficiales heterogéneas [15-17] en que el término K_L de la ecuación de Langmuir (Ecuación V.3) cambia en función de la superficie cubierta, a causa de variaciones de la energía de adsorción con el recubrimiento. Se considera que la distribución de la energía de adsorción en los sitios activos del adsorbente es esencialmente de tipo exponencial. Por lo tanto, en estos casos se considera que la superficie de adsorción es heterogénea y las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente no siempre son iguales.

La diferente afinidad de los sitios de adsorción puede considerarse proporcional a la concentración del adsorbato en la disolución y la cantidad adsorbida continua aumentando cuando aumenta la concentración en el equilibrio. Esta modificación se consigue mediante la introducción de un coeficiente estequiométrico ($1/n$), que controla la concentración efectiva del adsorbato R . La reacción de adsorción será, por tanto (Ecuación V.8):



La constante de adsorción de Freundlich se define como:

$$K_f = \frac{[\equiv \text{SOHR}]}{[R]^{\frac{1}{n}}} \quad \text{Ecuación V.9}$$

Donde K_f es la constante de adsorción de Freundlich, cuya isoterma suele escribirse en la forma (Ecuación V.10):

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Ecuación V.10}$$

La ecuación V.10 puede ser linearizada de la siguiente forma (Ecuación V.11):

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \text{Ecuación V.11}$$

El valor de K_f se obtiene a partir de la ordenada en el origen y representa la capacidad de adsorción a una concentración de equilibrio igual a la unidad ($C_e=1$), y el de n a

partir de la pendiente de la recta, estos parámetros son empíricos, y no puede relacionarse con la intensidad de la adsorción.

3. Obtención de las isotermas de adsorción

Los procesos de adsorción de plomo sobre los diferentes carbones activados comerciales se han realizado según el siguiente procedimiento experimental:

Los carbones activados han sido sometidos a un proceso de limpieza previo, consistente en el enjuague con agua destilada tantas veces necesarias hasta que se estabiliza el pH del agua de lavado. Luego se ha introducido en una estufa a una temperatura de 80°C para su desecación durante un periodo mínimo de 24 horas.

Para la determinación de las isotermas de adsorción del plomo se procede a la preparación de diversas disoluciones de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (grado analítico, marca Merck) de concentraciones 25, 50, 100, 200, 500, 1000, 2000, 2500 mg/L a un pH de 2 con HNO_3 10^{-2} M + KNO_3 0.5 M y con un pH de 5 con KNO_3 0.5M. Se pone en contacto 1 g del carbón activado granular y 0.25 g para las telas de carbón activado (EX27, EX20 y HST07) con 100 ml y 25 ml respectivamente de disolución del Pb^{+2} para cada concentración. Los matraces se colocaron en un agitador mecánico termostatzado durante 24h a 25°C. Se determinó el contenido del Pb^{+2} mediante Espectroscopia de emisión por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES).

La capacidad de adsorción o cantidad adsorbida a cada tiempo se determina tomando alícuotas con el tiempo usando la siguiente fórmula:

$$q_t = \frac{C_i V_i - C_t V_t}{m} \quad \text{Ecuación IV.24}$$

Dónde:

- q_t (mg/g) es la capacidad de adsorción en un tiempo t (min) por gramo de adsorbente.
- V_i (L) es el volumen inicial de la disolución.
- V_t (L) es el volumen de la disolución en un tiempo t .
- C_i (mg/L) es la concentración inicial del plomo en la disolución.
- C_t (mg/L) es la concentración de la disolución en un tiempo t .
- m es la masa del carbón activado (g).

4. Cinética de Adsorción

El estudio cinético permite determinar la velocidad de la adsorción del adsorbato y debe proporcionar una idea sobre el mecanismo de la adsorción. Según Adamson [18], la etapa en que se forma enlace entre el adsorbato y el adsorbente es muy rápida cuando se trata de una adsorción física, en cuyo caso la velocidad de la adsorción viene controlada por la difusión previa. Si la adsorción está acompañada por una reacción química, la adsorción es más lenta debido a que la reacción química es más lenta que la etapa de difusión. Además esta reacción controlara la velocidad de eliminación del adsorbato.

Existen varios modelos citados en la literatura que describen el proceso de adsorción y que tienen limitaciones a la hora de su aplicación. En lo que sigue se van a abordar dos modelos matemáticos citados en la bibliografía para el ajuste de los resultados experimentales y la determinación de los parámetros cinéticos que caracterizan cada modelo. Estos modelos se denominan de pseudo primer orden y de pseudo segundo orden.

El estudio de la cinética de adsorción es importante porque permite entender mejor la ruta de reacción y el mecanismo de la reacción. Además, es importante para predecir el tiempo en que el adsorbato será eliminado de la disolución acuosa y así poder diseñar una planta de tratamiento adecuada. Cualquier proceso de adsorción es controlado por las siguientes etapas [19].

Transporte externo: El transporte de masa por difusión de las moléculas del adsorbato desde la fase fluida hasta la superficie del sólido ó adsorbente.

Transporte interno: El transporte del adsorbato en el interior de la partícula por migración de las moléculas de la superficie externa del adsorbente hacia la superficie interna es decir, en los poros y/o por difusión de las moléculas del adsorbato a través de los poros del adsorbente.

Proceso de adsorción: Las moléculas en los poros son adsorbidas de la solución a la fase sólida. Esta etapa es relativamente rápida, comparada con los dos primeros pasos; por lo tanto, se asume el equilibrio local entre las dos fases.

En el modelado cinético estos tres pasos se encuentran agrupados. La aplicación del modelo cinético solo depende de la concentración inicial y final de la disolución a diferentes intervalos de tiempo. Actualmente, existen ciertos modelos matemáticos empíricos que se utilizan en la obtención de parámetros cinéticos que pueden ser útiles en cálculos posteriores.

4.1. Modelo de pseudo primer orden

Lagergren (1898) [20] propuso esta ecuación cinética para la adsorción en sistemas líquido-sólido, la cual se deriva a partir de la capacidad de adsorción del sólido. Es una de las ecuaciones de velocidad más usadas para la adsorción de un soluto en una disolución acuosa. De acuerdo con diversos autores, la velocidad de adsorción es directamente proporcional a la diferencia entre la concentración superficial del adsorbato en un instante dado y la concentración superficial en equilibrio del adsorbato ($q_e - q_t$). Por lo tanto, la ecuación cinética de pseudo primer orden puede ser expresada como:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad \text{Ecuación V.12}$$

Donde:

q_e : Cantidad adsorbida en el equilibrio por gramo de adsorbente (mg/g).

q_t : Cantidad adsorbida a cualquier tiempo t por gramo de adsorbente (mg/g).

k_1 : Constante de velocidad de pseudo-primer orden, h^{-1} .

Reordenando la ecuación integrando para las condiciones iniciales de $q = 0$ para $t=0$ (ecuación V.12), se encuentra la siguiente ecuación, de la que se puede calcular la constante de velocidad k_1 .

$$\ln (q_e - q_t) = -k_1 t + \ln (q_e) \quad \text{Ecuación V.13}$$

4.2. Modelo de pseudo segundo orden.

Ho y McKay [21] utilizaron un modelo basado en una ecuación de pseudo-segundo orden para describir la cinética. Para derivar la ecuación de este modelo se tomaron en cuenta las siguientes reacciones:



Donde, M es un ion metálico, $\equiv \text{SOH}$ son sitios en el adsorbente.

La ecuación de velocidad para este modelo de reacción está representada por la ecuación V.15

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{Ecuación V.15}$$

Y al integrar y reordenar se obtiene:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 * q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{Ecuación V.16}$$

Donde k_2 es la constante de velocidad de pseudo segundo orden ($\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$).

Se define h ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1}$) como velocidad inicial de adsorción) y se calcula como:

$$h = k_2 * q_e^2 \quad \text{Ecuación V.17}$$

III. Resultados y discusión

1. Isotermas de adsorción

1.1. Isotermas de Adsorción de Pb(II) a pH 2

Los resultados de la adsorción de Pb (II) sobre los diferentes carbones activados utilizados en este trabajo se muestran en la Figura V.2. Se puede observar primero que la forma de las curvas según la clasificación de Giles, corresponde a la isoterma tipo L o isoterma Langmuir y además se puede observar que para concentraciones de equilibrio inferiores a 380 mg/L el proceso de adsorción es muy rápido, pero a partir de este valor aumenta en menor grado y de forma más lenta, acercándose a un valor constante de saturación a 18.4, 19.2, 17.2 y 14.5 mg/g para W, EX27, EX20 y HST07 respectivamente. A partir de estos datos experimentales se aplicaron los modelos de Langmuir y Freundlich.

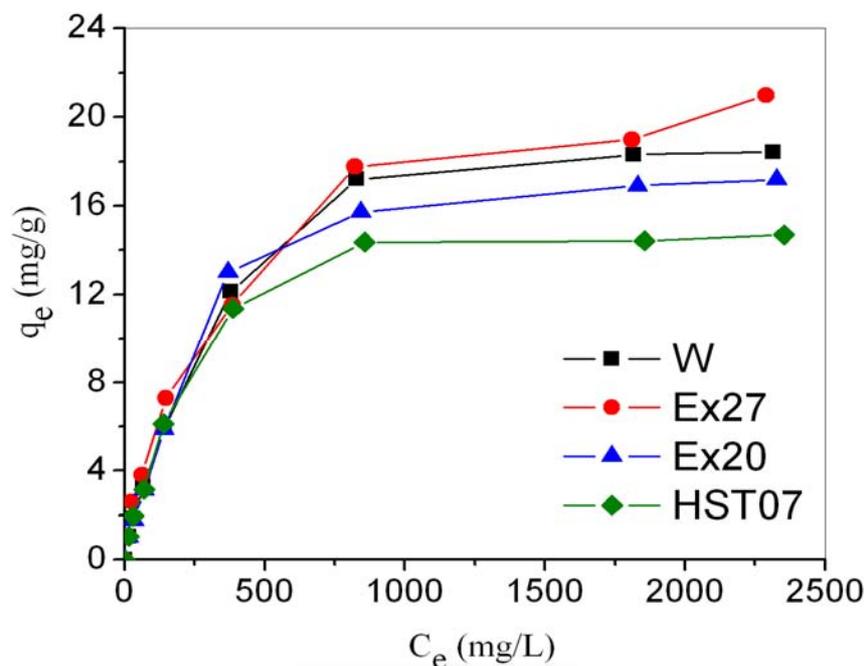


Figura.V.2. Isotermas de adsorción de Pb (II) sobre los diferentes carbones activados a 25°C y pH = 2.

1.1.1. Modelo de Langmuir

Con el fin de comprobar qué modelo de adsorción es el que describe mejor la adsorción del plomo sobre los diferentes carbones activados a pH 2, se han tratado los datos para verificar si se ajustan al modelo propuesto por Langmuir.

La representación de la aplicación de la ecuación de Langmuir (Ecuación IV.7) a las isotermas de adsorción del Pb^{2+} a pH 2, se recoge en la FiguraV.3. Los resultados obtenidos de la aplicación de esta ecuación a la isoterma de adsorción se incluyen en la Tabla V.1. La ecuación de Langmuir se ajusta muy bien a los resultados experimentales obtenidos.

Si se comparan los cuatro carbones activados se observa que el EX27 presenta el mayor valor de la capacidad de adsorción de plomo con una capacidad máxima de 22.7 mg/g, mientras que el menor valor se ha obtenido usando el carbón HST07 con una capacidad máxima de 16.2 mg/g, este resultado está de acuerdo con la menor área específica del carbón HST07. El resto de carbones presentan valores de la capacidad máxima de adsorción entre estos dos valores.

Con respecto al parámetro que relaciona la afinidad del adsorbente por el adsorbato, K_L , se observa que los cuatro carbones activados presentan valores similares, siendo mayor para la tela de carbón activado HST07.

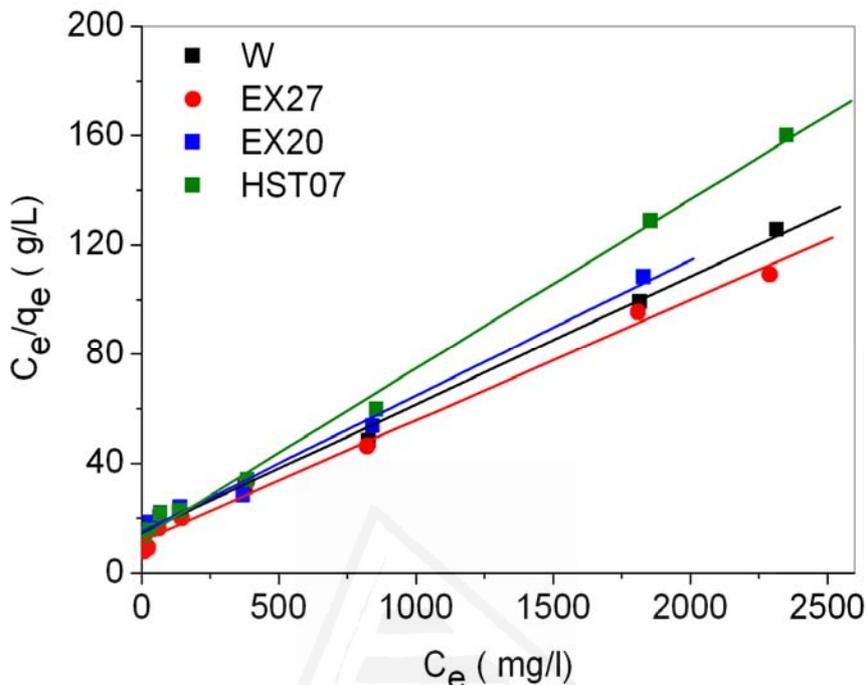


Figura V.3. Representación de la isoterma de Langmuir. Adsorción de Pb (II) sobre los diferentes carbones activados a pH 2 y a 25 °C.

Tabla V.1. Resultados de la aplicación de la ecuación de Langmuir a las isothermas de adsorción de Pb(II) sobre diferentes carbones activados a pH 2 y a 25 °C.

Muestra	K_L (L/mg)	q_{max} (mg/g)	R_L	R^2
W	0.0031	21.8	0.13-0.94	0.9932
EX27	0.0038	22.7	0.09-0.91	0.9904
EX20	0.0033	19.7	0.11-0.92	0.9934
HST07	0.0046	16.2	0.08-0.90	0.9961

Las características esenciales de una isoterma de Langmuir pueden ser expresadas de términos de un factor de separación constante adimensional o parámetro de equilibrio R_L , definido por la siguiente expresión [22]:

$$R_L = \frac{1}{(1+K_L C_i)} \quad \text{Ecuación V.25}$$

Donde K_L es la constante de Langmuir y C_i es la concentración inicial de plomo en $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. El parámetro R_L expresa la forma de la isoterma de adsorción de acuerdo a:

Valor de R_L	Tipo de isoterma
$R_L > 1$	Desfavorable
$R_L = 1$	Lineal
$0 < R_L < 1$	Favorable
$R_L = 0$	Irreversible

De la constante R_L se puede inferir si la adsorción es favorable sobre superficies homogéneas de forma que valores comprendido entre 0 y 1 determina que la adsorción en monocapa es favorable [23,24]. Los valores encontrados para este parámetro (Tabla V.1) para los diferentes carbones activados estudiados en este trabajo a pH 2 y a las concentraciones del plomo estudiadas están entre 0 y 1, de lo cual se deduce que la adsorción es favorable en una monocapa y es adecuado utilizar el modelo de Langmuir. En la Figura V.4 se puede observar como ejemplo el resultado obtenido con el carbón activado granular, todos los valores encontrados de R_L se encuentran entre 0 y 1 [25,26].

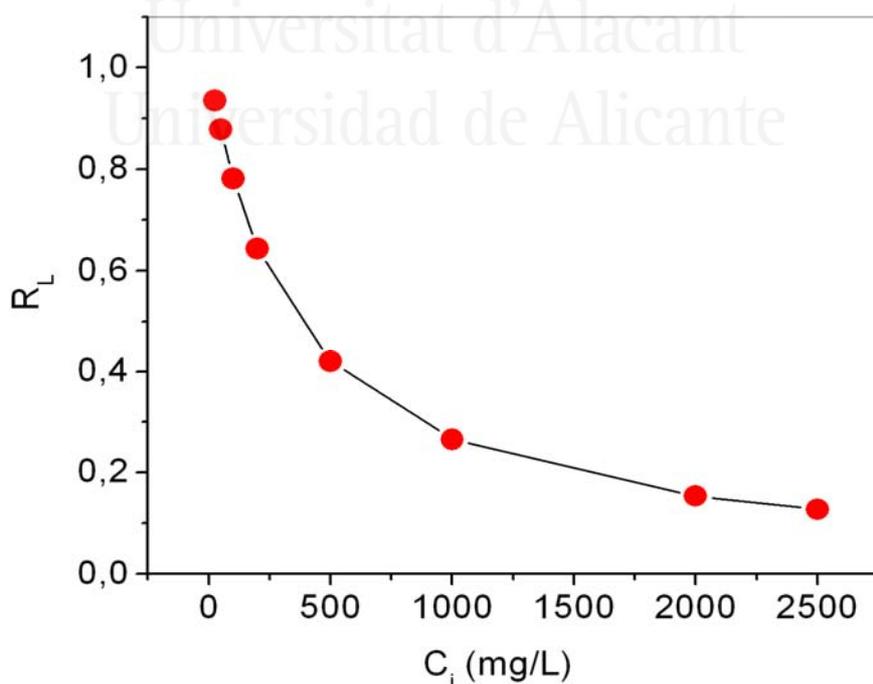


Figura V.4. Valores del factor de separación R_L frente a la concentración inicial de plomo para el CAG (W).

1.1.2. Modelo de Freundlich

La representación de la aplicación de la ecuación de Freundlich (Ecuación V.11) a las isotermas de adsorción del Pb^{2+} sobre diferentes carbones activados a pH 2, se recoge en la Figuras V.5. La Tabla V.2 resume los parámetros obtenidos para esta isoterma.

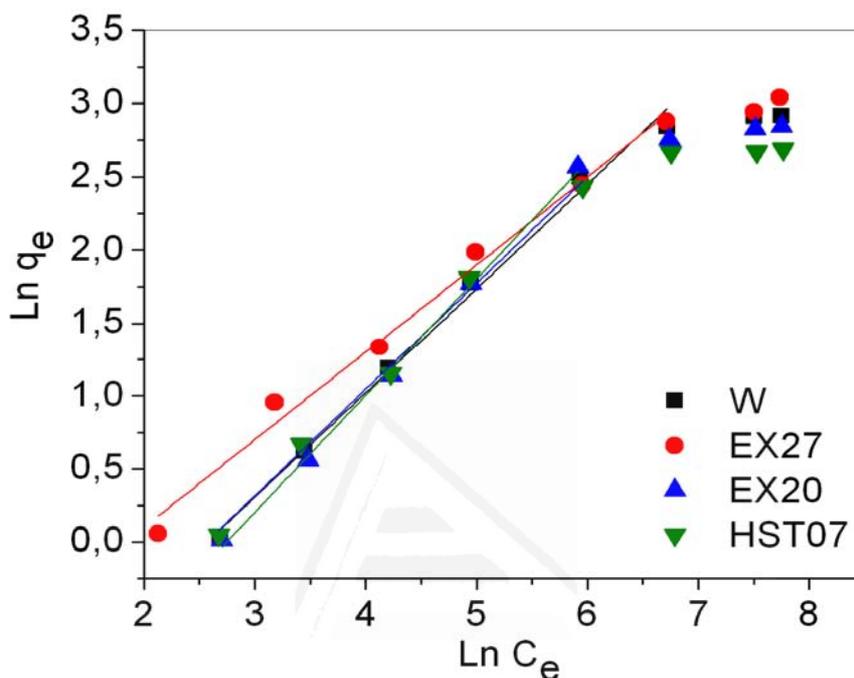


Figura V.5. Representación de la isoterma de Freundlich en la adsorción de Pb(II) sobre los diferentes carbones activados a pH 2 y a 25 °C.

Tabla V.2. Parámetros de la isoterma de Freundlich a la adsorción de Pb(II) sobre diferentes carbones activados a pH 2 y a 25 °C.

Muestra	K_F	n	R^2
W	0.159	1.38	0.9932
EX27	0.333	1.66	0.9885
EX20	0.111	1.25	0.9979
HST07	0.154	1.36	0.9939

Aunque se ajusta bien a bajas concentraciones, este modelo, no es mejor que el modelo de Langmuir para esta adsorción, porque falla a altas concentraciones de adsorbato [27]. Esto se debe a que el modelo de Freundlich es utilizado usualmente para procesos en los

que el fenómeno de adsorción es físico, mientras que Langmuir es utilizado para procesos con adsorción química. Debido a la naturaleza de los carbones activados con la gran cantidad de grupos funcionales, se puede afirmar que el proceso de adsorción en los diferentes carbones activados es predominantemente químico [28] y debido a ello Langmuir ajusta mejor los datos experimentales que Freundlich. Estos resultados están de acuerdo con otros trabajos que trabajan sobre adsorción de plomo sobre diferentes carbones activados que obtienen una buena correlación utilizando el modelo de Langmuir [29-32].

El parámetro K_F puede considerarse como la cantidad adsorbida para la concentración unidad. Puede observarse que este valor es mayor para el carbón activado EX27.

1.2. Isotermas de Adsorción de Pb(II) a pH 5

Los resultados de la adsorción de Pb (II) a pH 5 sobre los diferentes carbones activados utilizados en este trabajo se muestran en la Figura V.6.

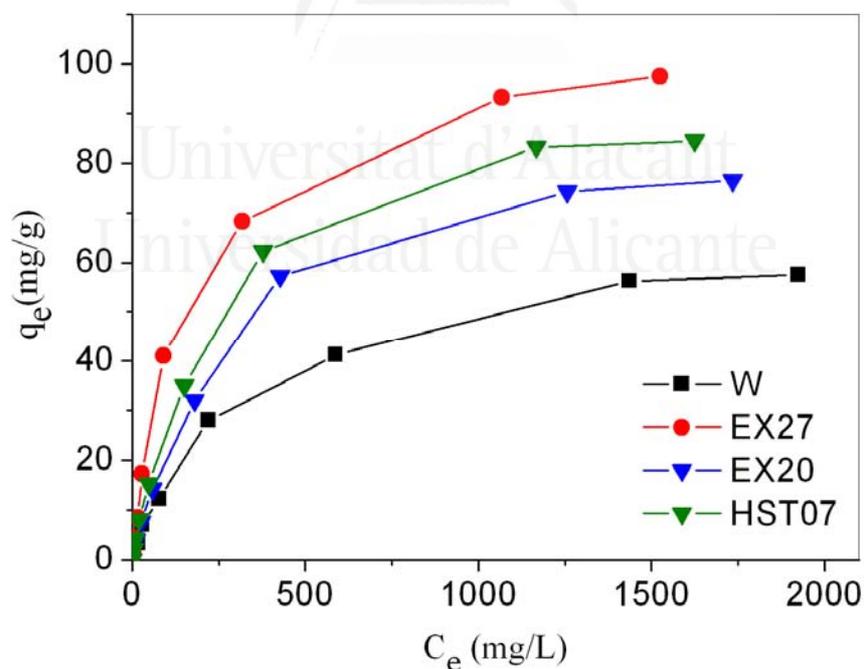


Figura.V.6. Isotermas de adsorción de Pb (II) sobre los diferentes carbones activados a 25°C y pH = 5.

Se puede observar primero que la forma de las curvas según la clasificación de Giles, corresponde a la isoterma tipo L o isoterma Langmuir y además se puede observar que para concentraciones de equilibrio inferiores a 587; 317; 377 y 427 mg/L para W, EX27, EX20 y HST07 respectivamente, el proceso de adsorción es muy rápido, pero a partir de este valor aumenta en menor grado y de forma más lenta, acercándose a un valor constante de saturación a 57, 97, 76 y 84 mg/g para W, EX27, EX20 y HST07 respectivamente. A partir de estos datos experimentales se aplicaron los modelos de Langmuir y Freundlich.

1.2.1. Modelo de Langmuir

En la Figura V.7 se ha representado el ajuste de los datos experimentales a la aplicación de la ecuación de Langmuir (Ecuación IV.7) a las isotermas de adsorción del Pb^{2+} sobre diferentes carbones activados a pH.

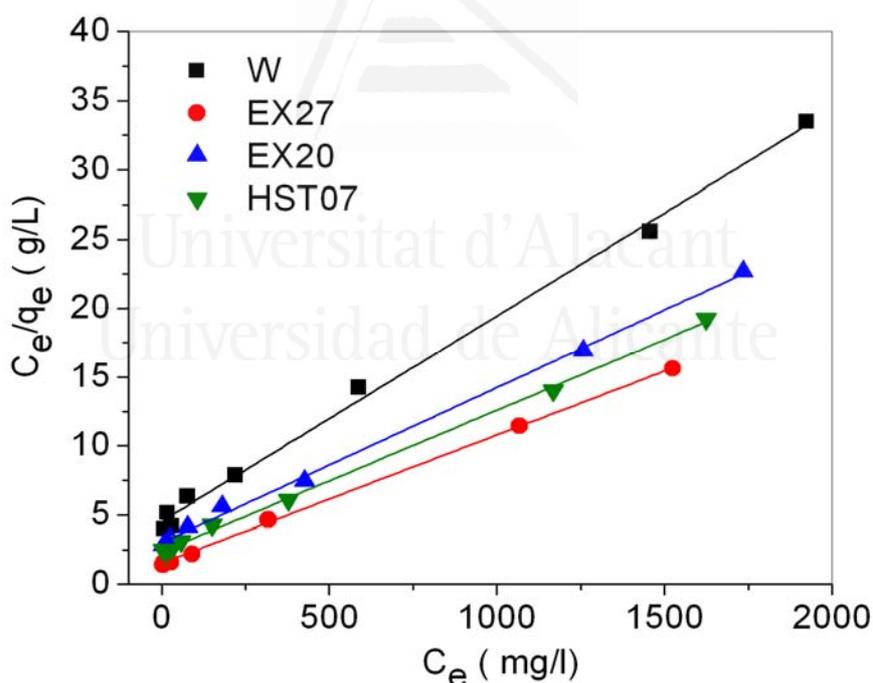


Figura V.7. Representación de la ecuación de Langmuir a las isotermas de adsorción de Pb (II) sobre los diferentes carbones activados a pH 5 y a 25 °C.

Los resultados obtenidos de la aplicación de esta ecuación a las isotermas de adsorción sobre diferentes carbones activados a pH 5 se incluyen en la Tabla V.3. Estos resultados

muestran que la adsorción de Pb(II) sobre los diferentes carbones activados correlaciona bien los datos experimentales ($R^2 > 0.99$), lo cual sugiere que el modelo de Langmuir interpreta los resultados razonablemente bien. Esto implica que la adsorción de Pb(II) en el adsorbente se limita a una adsorción en monocapa.

Tabla V.3. Parámetros de la isoterma de Langmuir obtenidos en la adsorción de Pb(II) sobre diferentes carbones activados a pH 5 y a 25 °C.

Muestra	K_L (L/mg)	q_{max} (mg/g)	R_L	R^2
W	0.0033	67	0.92-0.10	0.9960
EX27	0.0059	111	0.87-0.06	0.9990
EX20	0.0035	90.1	0.90-0.08	0.9981
HST07	0.0041	100	0.91-0.08	0.9980

Con respecto al parámetro que relaciona la afinidad del adsorbente por el adsorbato, K_L , se observa que EX27 es el carbón que más afinidad presenta por el plomo (mayor valor de K_L), mientras que el resto de los carbones presentan valores similares de este parámetro. Si se compara estos valores con los obtenidos a pH 2 se observa que este parámetro, solo ha cambiado significativamente para carbón EX27.

Los valores encontrados del parámetro R_L (Tabla V.3) a pH 5 están también entre 0 y 1, de lo cual se deduce que la adsorción es favorable en una monocapa y que es correcta la aplicación del modelo de Langmuir.

También se puede observar desde los resultados presentados en la Tabla V.1 que, la capacidad de adsorción máxima que hemos sacado a partir de la aplicación del modelo de Langmuir sobre los cuatro carbones es considerablemente elevada; así, los valores de q_{max} están 111; 90.1; 100 y 67 mg/g para los carbones activados EX27; EX20; HST07 y W, respectivamente.

Estos valores son entre 3 y 5,5 veces mayores a los obtenidos a pH 2 lo cual indica la importancia de la química superficial en la adsorción del plomo sobre los carbones activados. Así, a pH 5 los grupos oxigenados superficiales se encuentran desprotonados

y por tanto predominan las interacciones electrostáticas dado que el Pb se encuentra a ambos pHs de forma catiónica. Este tipo de interacciones se han observado por otros autores y con otros cationes como el Cd(II), Hg(II) y Cr(III) [33,34]. Este efecto se analizará más adelante.

1.2.2. Modelo de Freundlich

La representación de la aplicación de la isoterma de Freundlich (Ecuación IV.11) a las isotermas de adsorción del Pb^{2+} sobre diferentes carbones activados a pH 5, se recoge en la Figuras V.8.

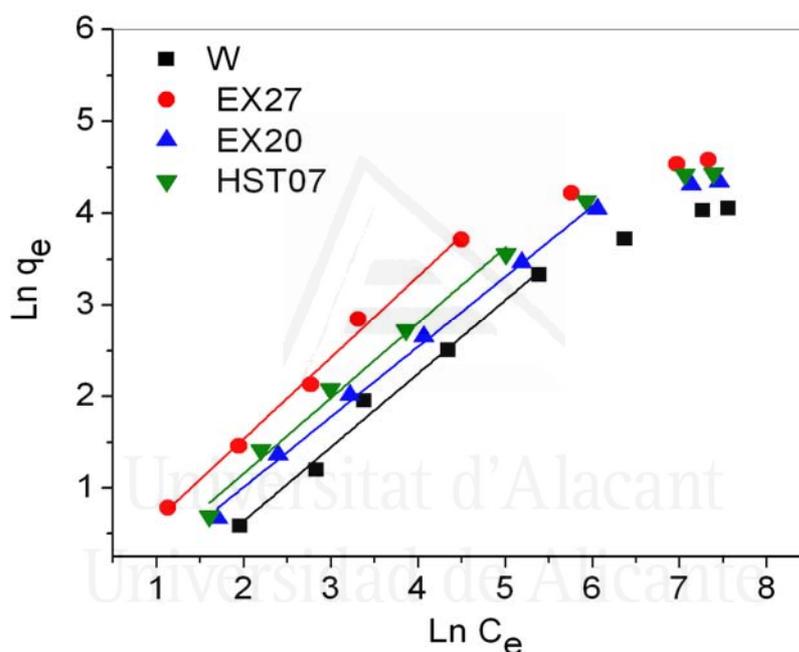


Figura V.8. Representación de la ecuación de Freundlich a las isotermas de adsorción de Pb(II) sobre los diferentes carbones activados a pH 5 y a 25 °C.

Se ve que el modelo de Freundlich se ajusta bien a los datos obtenidos a bajas concentraciones y falla a altas concentraciones de adsorbato de forma similar a la que se obtuvo a pH 2.

Tabla V.4. Parámetros obtenidos en la isoterma de Freundlichen la adsorción de Pb(II) sobre diferentes carbones activados a pH 5 y a 25 °C.

Muestra	K_F	n	R^2
W	0.379	1.24	0.9839
EX27	0.787	1.13	0.9917
EX20	0.695	1.36	0.9955
HST07	0.692	1.28	0.9874

De nuevo podemos observar que la cantidad adsorbida para una concentración en el equilibrio igual a la unidad (K_F) aumenta considerablemente respecto a los valores obtenidos a pH 2, sin embargo el parámetro n no sufre una variación importante, salvo para el carbón activado EX27.

Los valores encontrados por otros investigadores para la capacidad máxima de adsorción de iones plomo sobre carbón activado son muy diversos, dependiendo principalmente del tipo de precursor utilizado en la obtención del carbón activado y las condiciones de operación. En la Tabla V.5 se recogen algunos de los resultados encontrados en la bibliografía para la eliminación de iones plomo sobre carbones activados. Se observa que los valores de la capacidad máxima de adsorción del plomo sobre los diferentes carbones activados estudiados en este capítulo están en buen acuerdo con los valores encontrados por otros investigadores.

Tabla V.5. Comparación de las capacidades de adsorción de Pb(II) obtenidos por otros autores y con diferentes carbones activados para varios precursores del Carbón activado.

Fuente del carbón	Condiciones experimentales			q _{max} (mg/g)	Ref.
	Concentración mg/L	pH	Temperatura (°C)		
Madera del árbol de tamarindo	10-50	6.5	30	43.85	[35]
Cascaras de avellanas	5-200	6.7	18	13.05	[36]
Residuos de café	10-90	2-7	50-60	63	[37]
Molocanna baccifera Roxburgh (Bamboo)	50-90	2-6	29	53.76	[38]
Cascara de coco	20-60	-	30	26.5	[39]
Cáscara de coco	5-70	5.0	37	29.4	[40]
hueso de albaricoque	-	6.5	25	22.85	[41]
cascarilla de soja	518	5.0	23	39.37	[42]
cáscara de nuez	104	4.8	-	64.2	[43]
cáscara de coco	-	5.6	25	76.66	[44]
cáscara de palma	100-700	3.0 5.0	27.15	95.20	[45]
W (Estetrabajo)	25-2500	2.0 5.0	25	21.8 67.0	-
Ex27 (Este trabajo)	25-2500	2.0 5.0	25	22.7 111.0	-
Ex20 (Este trabajo)	25-2500	2.0 5.0	25	19.7 90.1	-
HST07 (Este trabajo)	25-2500	2.0 5.0	25	16.2 100.0	-

2. Influencia del pH en la adsorción de plomo

La capacidad de adsorción de un carbón activado no depende únicamente de la textura porosa sino también de su química superficial, la cual se determina por la presencia de heteroátomos que forman distintos grupos superficiales de carácter ácido y básico en la superficie del carbón activado modificando el carácter hidrofóbico de la superficie [46].

El pH de la disolución es uno de los factores más importantes que afectan a la adsorción debido a su efecto no solo en la carga de la superficie del adsorbente, sino también en el grado de ionización y especiación de adsorbato [47]. En la Figura V.9 se muestra la influencia del pH de la disolución en el proceso de adsorción de plomo sobre los diferentes carbones activados estudiados en esta tesis. Se puede observar que, a pH 2 se produce una menor adsorción en los cuatro carbones (EX27, EX20, HST07 y W). Podemos explicar este resultado considerando que los sitios ácidos del carbón activado se encuentran protonados disminuyendo la interacción con el Pb^{2+} . A pH 5, se observa que la capacidad de adsorción aumenta de una manera significativa. Este aumento se explica porque a pH 5 los grupos carboxílicos del carbón activado se encuentran desprotonados favoreciendo la interacción electrostática entre el Pb^{2+} y estos grupos ácidos.

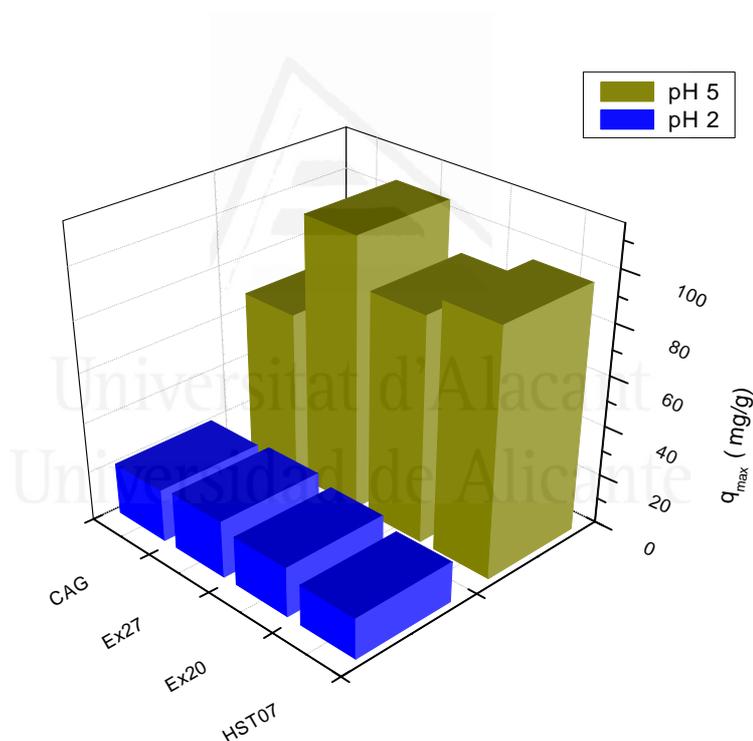


Figura. V.9. Efecto del pH sobre la capacidad máxima de adsorción de plomo en los cuatro carbones activados estudiados.

En la Figura.V.10 se muestra el diagrama de especiación del Pb^{2+} en el que se ve claramente que la precipitación de plomo en forma hidróxidos empieza a pH 9 lo que nos indica que a pH 5 el plomo se adsorbe en forma de Pb^{2+} .

Varios estudios han demostrado que los grupos funcionales de la superficie del carbón activado juegan un papel importante en la adsorción de cationes metálicos en disolución acuosa [48]. Por ejemplo, es bien reconocido el papel fundamental que juegan los grupos funcionales oxigenados ácidos en dicha adsorción [33,34,49].

Así, se ha observado que cuanto mayor es el contenido en grupos oxigenados superficiales mayor es el grado de adsorción del catión metálico. Estos grupos oxigenados superficiales incluyen: carbonilos, fenoles, lactonas y ácidos carboxílicos [49]. También, se ha visto, que la presencia de grupos funcionales con azufre favorece la eliminación de algunos metales pesados como el cadmio [50].

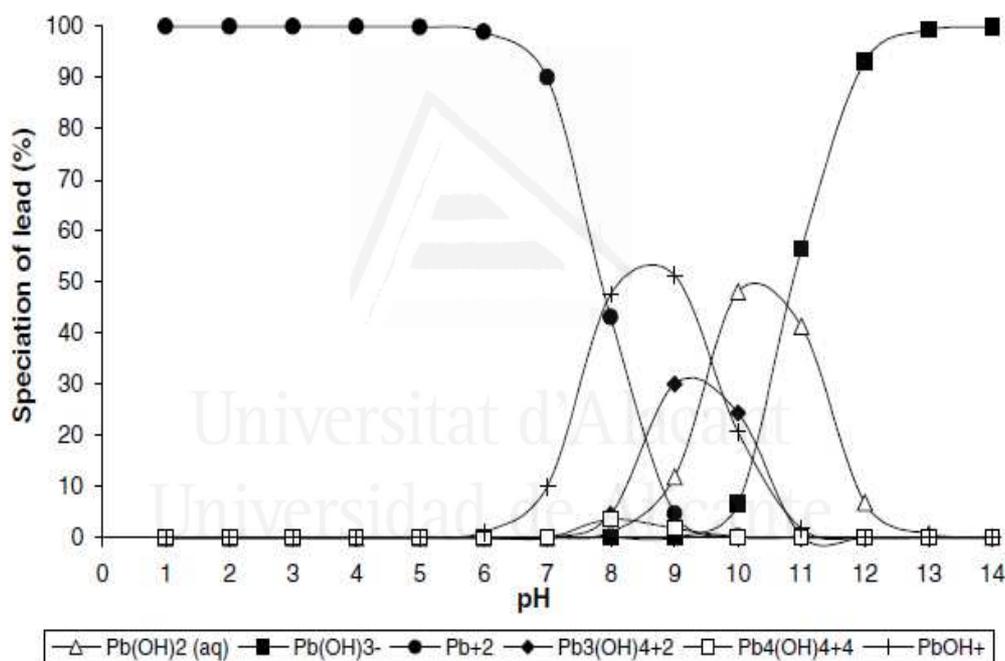


Figura. V.10. Diagrama de especiación de plomo en función del pH en disolución acuosa [1]

En general, la adsorción de iones metálicos está atribuida a dos factores fundamentales: a las interacciones electrostáticas entre los iones y la superficie del carbón activado y a las interacciones químicas específicas entre los iones y los complejos superficiales [51] [52]. Una de las interacciones químicas más importantes para la eliminación de metales pesados mediante el proceso de adsorción con carbón activado es la debida a la

formación de un complejo sobre la superficie entre los iones metálicos y los grupos superficiales ácidos con el grupo carboxilo-COOH.

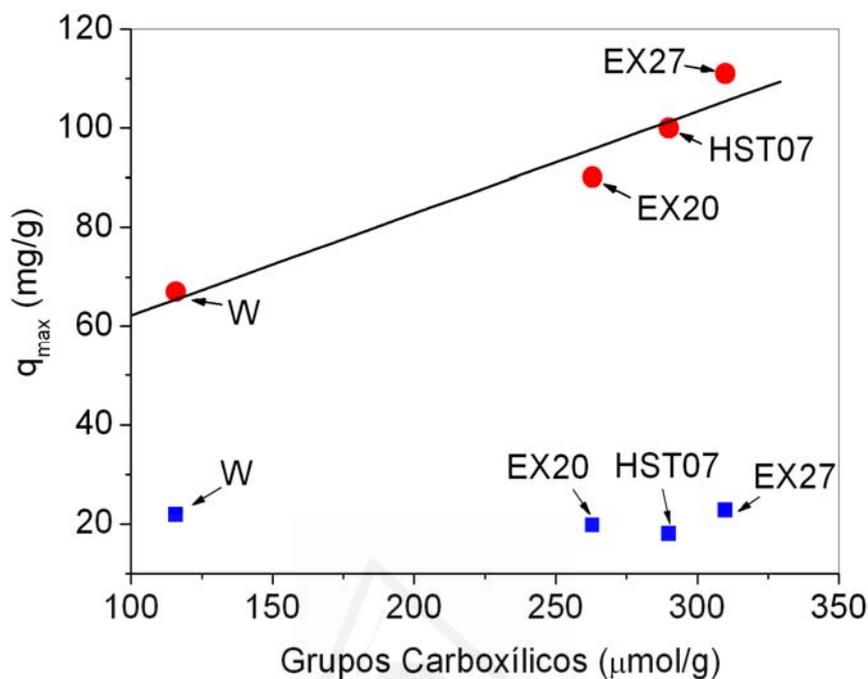


Figura V.11. Relación de la capacidad de adsorción máxima (q_{max}) a pH 5 y 2 frente al contenido de grupos carboxílicos de los carbones activados estudiados.

La Figura V.11 muestra la relación entre la capacidad máxima de adsorción (q_{max}) del plomo a pH 5 y 2 frente al contenido en grupos carboxílicos de los carbones activados estudiados. Se puede observar a pH 5 una buena correlación, es decir, cuando aumenta la cantidad de grupos carboxílicos aumenta la capacidad de adsorción de plomo. Podemos explicar este resultado afirmando que, la adsorción de iones metálicos divalentes se debe a un mecanismo de intercambio catiónico debido a la interacción electrostática entre el Pb^{2+} y los grupos carboxílicos en la superficie de los carbones activados, formándose en la superficie un complejo representado como $[\text{COOPb}^{2+}]$ [53] [54-56]. A pH 2 no se obtiene una buena correlación como consecuencia de que los grupos carboxílicos están protonados y dicha interacción adsorbato-adsorbente es menor.

3. Estudio cinético

A continuación vamos a estudiar la cinética de adsorción de plomo sobre dos carbones activados con dos conformaciones diferentes. En este caso hemos elegido el carbón activado granular (W) y la tela EX27, debido a presentar la mayor capacidad de adsorción de plomo en los dos pHs en comparación con las otras telas y también por el hecho de tener mayor área superficial y mayor contenido en grupos oxigenados, especialmente grupos que desorben como CO_2 (Capítulo II).

3.1. Estudio cinético a pH 2.

3.1.1. Cinética de adsorción de plomo sobre el carbón activado granular (W)

En la Figura V.12 se muestran los resultados obtenidos de la cinética de adsorción del plomo sobre el carbón activado granular (W) a diferentes tiempo de contacto (20, 40, 80, 100, 120, 160, 180, 300, 600, 1440 min) y a diferentes concentraciones iniciales (25, 50, 100, 200, 500, 1000, 2000, 2500 ppm).

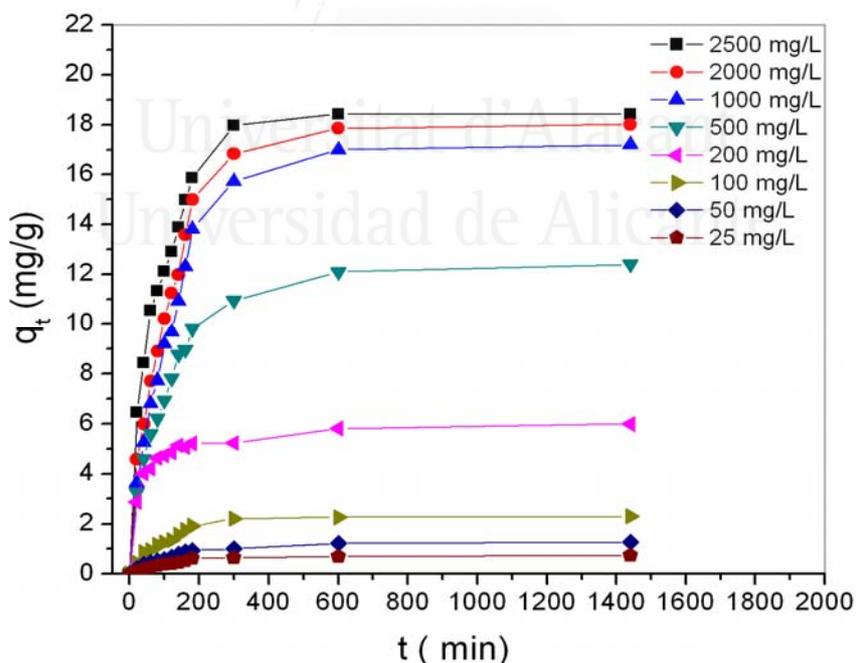


Figura V.12. Cantidad adsorbida de Pb(II) sobre el carbón activado granular W en función del tiempo a diferentes concentraciones iniciales a pH 2.

Se puede observar en la Figura V.12 que la capacidad de adsorción a un tiempo determinado (q_t) aumenta con el incremento del tiempo de contacto. El valor de q_t muestra un ascenso hasta llegar a un máximo en el que se alcanza el equilibrio, luego del cual se mantiene constante. Comparando las curvas presentadas a diferentes concentraciones iniciales, se observa que el proceso de adsorción se produce de forma mayoritaria en los primeros 180 minutos, a partir del cual no aumenta significativamente la cantidad adsorbida, alcanzándose por tanto el equilibrio.

A continuación se analizaron los datos experimentales para identificar el modelo cinético que mejor describa el proceso de adsorción.

a) Modelo cinético de pseudo primer orden

Con el objeto de comprobar si el proceso de adsorción de iones del plomo sobre el carbón activado, cumple con la expresión matemática correspondiente a la cinética de primer orden, la cual se basa en la hipótesis de que a cada ion metálico se le asigna un sitio de adsorción del material adsorbente, se realizó el ajuste lineal de los datos experimentales.

Las gráficas de $\ln(q_e - q_t)$ en función del tiempo se presentan en la Figura V.13 para algunas concentraciones iniciales representativas. Los valores de k_1 y el coeficiente de correlación R^2 se presentan en la Tabla V.6 para todas las concentraciones estudiadas. Los valores de R^2 varían de 0,94 a 0,98 para concentraciones iniciales de 25 a 2500 mg L⁻¹. Además, se observa que los valores experimentales $q_e(\text{exp})$ no concuerdan con los valores calculados a partir del modelo cuando la concentración aumenta. Esto muestra que la adsorción del plomo en el W no se ajusta a este modelo cinético.

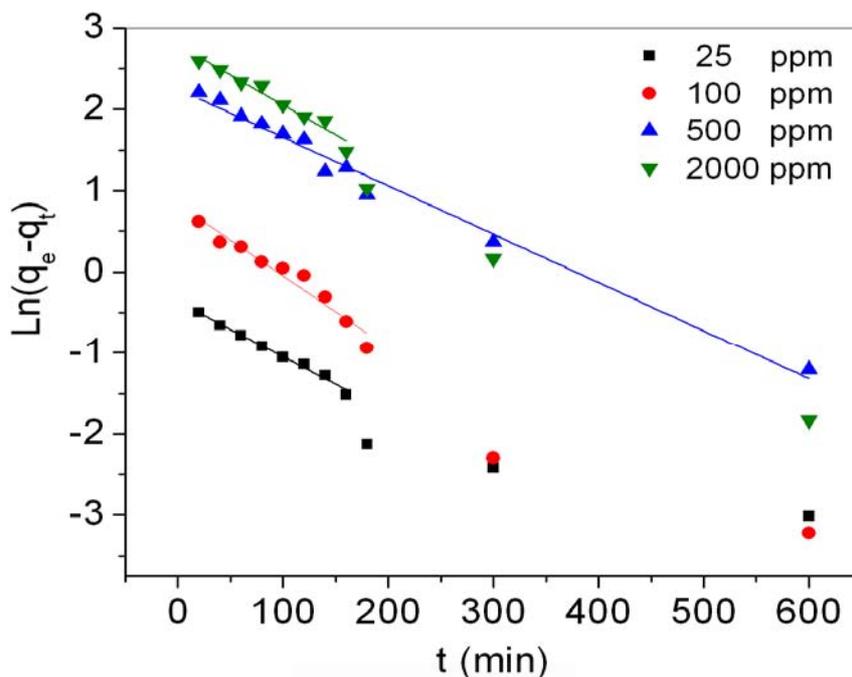


Figura V.13. Representación de los datos según un modelo de pseudo primer al orden a diferentes concentraciones iniciales sobre el carbón activado granular W a pH 2.

Tabla V.6. Parámetros cinéticos del modelo de pseudo primer orden a las diferentes concentraciones iniciales de plomo sobre el carbón activado granular W a pH 2.

C_0 (mg/L)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	k_1 (h^{-1})	$q_{e,cal}$ (mg/g)	R^2
25	0.73	0.408	0.7	0.9883
50	1.3	0.414	1.2	0.9686
100	2.3	0.528	2.3	0.9405
200	6.0	0.372	2.3	0.9352
500	12.4	0.354	9.5	0.9841
1000	17.2	0.522	14.6	0.9473
2000	18.0	0.474	16.3	0.9836
2500	18.4	0.522	14.8	0.9473

b. Modelo cinético de pseudo segundo orden

Los datos experimentales se ajustaron al modelo cinético de pseudo segundo orden. La Figura V.14 muestra las gráficas de t/q_t en función del tiempo para

algunas concentraciones iniciales representativas. A partir de la pendiente se obtiene q_e y de la ordenada en el origen k_2 .

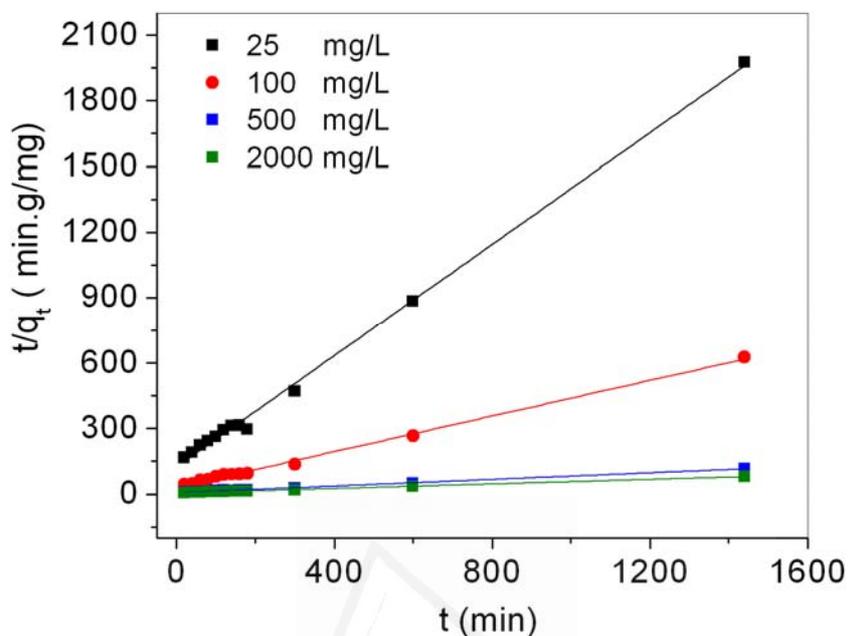


Figura V.14. Representación de los datos según un modelo cinético de pseudo segundo orden a diferentes concentraciones iniciales sobre el carbón activado granular W a pH 2.

En la Tabla V.7 muestra los valores de las constantes obtenidas por el modelo cinético de pseudo segundo orden. A partir de este constante podemos calcular la velocidad de adsorción inicial h desde la Ecuación V.23. Los coeficientes de correlación para el modelo cinético de segundo están superiores de 0.9960, lo que indica la aplicabilidad del modelo para describir la cinética de adsorción del plomo sobre el W.

Tabla V.7. Parámetros cinéticos del modelo de pseudo segundo orden de diferentes concentraciones iniciales de adsorción del plomo sobre el W a pH 2.

C_0 (mg/L)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	k_2 ($g \cdot mg^{-1} \cdot h^{-1}$)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	h ($mg \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$)	R^2
25	0.73	0.786	0.78	0.48	0.9973
50	1.3	0.408	1.3	0.69	0.9977
100	2.3	0.782	2.4	4.51	0.9967
200	6.0	0.319	6.1	11.90	0.9996
500	12.4	0.059	13.2	10.30	0.9984
1000	17.2	0.036	18.5	12.50	0.9966
2000	18.0	0.041	19.0	14.70	0.9966
2500	18.4	0.065	19.0	23.61	0.9986

Si se compara las velocidades iniciales de adsorción (h) a las diferentes concentraciones, se observa que la velocidad aumenta al aumentar la concentración de plomo.

De los dos modelos cinéticos ensayados, el de pseudo segundo orden se ajusta mejor a los datos experimentales, tanto por ofrecer mejores valores para R^2 , como por que las cantidades adsorbidas de equilibrio calculadas son muy próximas a las experimentales para todas las concentraciones. Las cantidades adsorbidas (Tabla V.7) calculadas con este modelo presentan menos desviaciones respecto a los datos experimentales. Por tanto, la cinética de adsorción del plomo sigue un modelo de pseudo-segundo orden.

3.1.2. Cinética de la adsorción de plomo sobre la tela de carbón activado EX27

En la Figura V.15 se muestran los resultados obtenidos de la cinética de adsorción del plomo sobre tela del carbón activado (EX27) a diferentes tiempo de contacto (20, 40, 80, 100, 120, 160, 180, 300, 600, 1440 min) y a diferentes concentraciones iniciales (25, 50, 100, 200, 500, 1000, 2000, 2500 ppm).

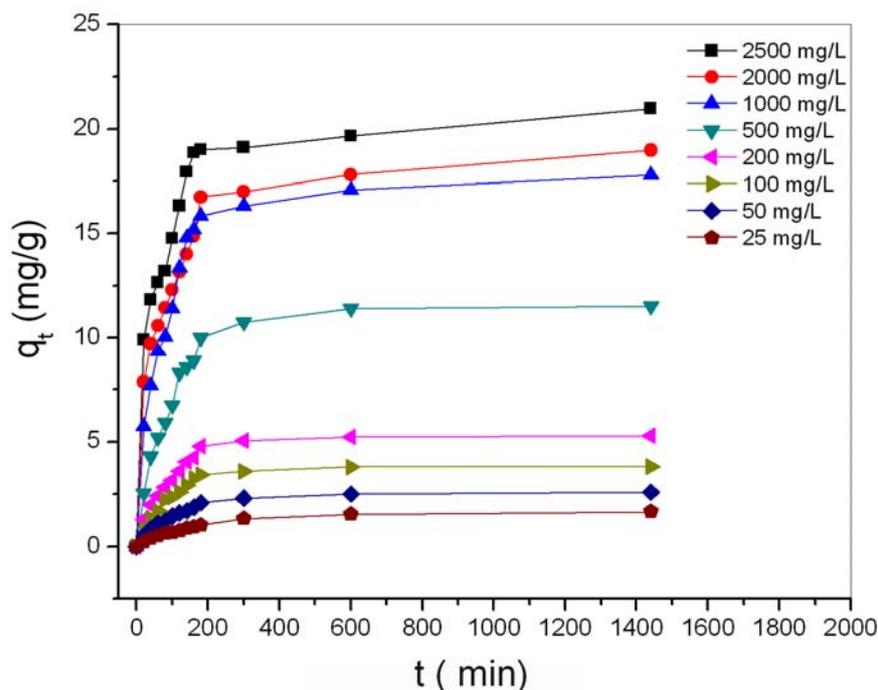


Figura V.15. Cantidad adsorbida en función del tiempo de contacto a diferentes concentraciones iniciales de Pb(II) sobre la tela de carbón activado EX27 a pH 2.

a. Modelo cinético de pseudo primer orden

La Figura V.16 muestra las gráficas obtenidas en el ajuste de los datos experimentales al modelo de pseudo-segundo orden. Puede observarse que los datos experimentales no se ajustan bien en todo el rango de tiempos a este modelo. La Tabla V.8 resumen los parámetros obtenidos para este modelo de pseudo primer orden.

Podemos ver que, al igual que ocurría con el carbón activado granular W, el coeficiente de regresión no es muy bueno. Además, hay una discrepancia importante entre los valores calculados de q_e y las experimentales, principalmente a concentraciones elevadas.

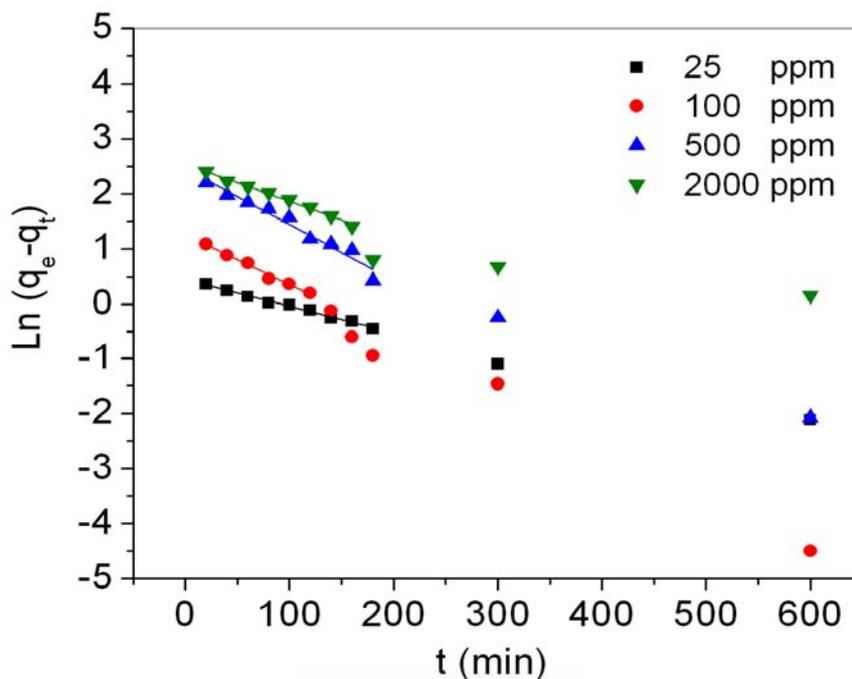


Figura V.16. Representación de los datos según un pseudo primer al orden a diferentes concentraciones iniciales sobre la tela de carbón activado EX27 a pH 2.

Tabla V.8. Parámetros cinéticos según el modelo de pseudo primer orden para todas las concentraciones iniciales de adsorción del plomo sobre la tela de carbón activado EX27 a pH 2.

C_0 (mg/L)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	k_1 (h^{-1})	$q_{e,cal}$ (mg/g)	R^2
25	1.66	0.260	1.46	0.9876
50	2.6	0.342	1.90	0.9528
100	3.8	0.576	3.38	0.9842
200	5.3	0.456	3.80	0.9307
500	11.54	0.444	8.94	0.9757
1000	17.78	0.552	14.88	0.9513
2000	18.98	0.402	12.67	0.9893
2500	20.98	0.432	13.21	0.9370

b. Modelo cinético de pseudo segundo orden

En este apartado se realiza un estudio cinético de la adsorción del EX27 siguiendo un modelo cinético de pseudo-segundo orden. La Figura V.17 muestra las representaciones graficas de t/q_t frente a la inversa del tiempo para las concentraciones ejemplo.

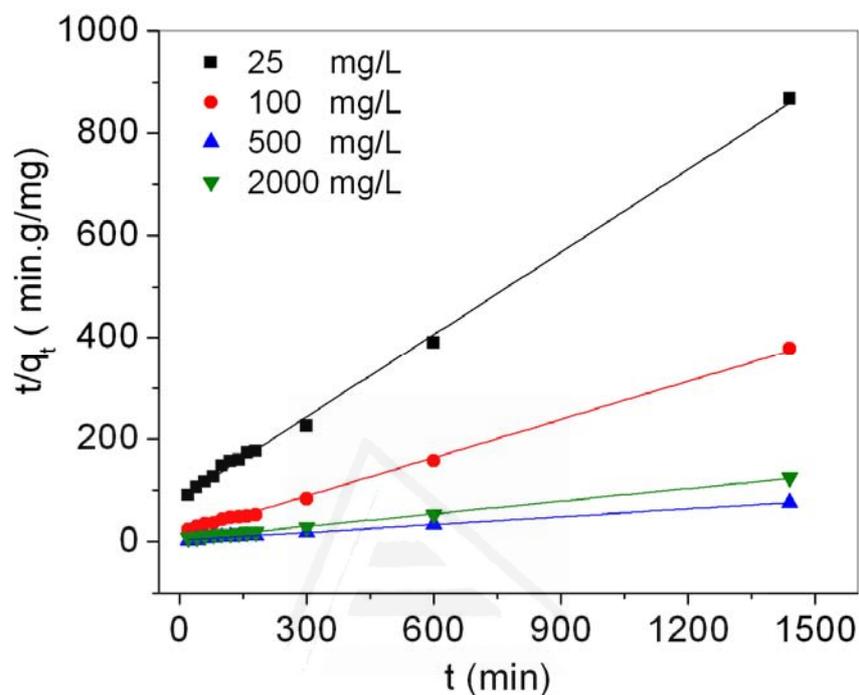


Figura V.17. Ajuste al modelo cinético de pseudo segundo orden de diferentes concentraciones iniciales de adsorción del plomo sobre la tela de carbón activado EX27 a pH2.

Como se puede observar en la Figura V.17 los puntos experimentales de la aplicación del modelo cinético de pseudo segundo orden se ajustan a líneas rectas de pendiente y ordenada en el origen positivas, confirmando la validez de la aplicación de este modelo cinético. De la pendiente de cada una de las rectas se obtiene el valor de la constante cinética de pseudo segundo orden. La Tabla V.9 resume los valores obtenidos para los parámetros cinéticos de pseudo segundo orden.

Tabla V.9. Parámetros cinéticos según el modelo de pseudo segundo orden para las diferentes concentraciones iniciales de plomo sobre la tela de carbón activado EX27 a pH2.

C_0 (mg/L)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	k_2 (g.mg ⁻¹ . h ⁻¹)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	h (mg.g ⁻¹ h ⁻¹)	R^2
25	1.66	0.212	1.85	0.73	0.9979
50	2.6	0.263	2.8	2.01	0.9987
100	3.8	0.256	4.0	4.12	0.9974
200	5.3	0.182	5.6	5.65	0.9977
500	11.5	0.076	12.2	11.36	0.9978
1000	17.8	0.069	18.4	23.42	0.9990
2000	18.9	0.064	19.6	24.30	0.9992
2500	20.9	0.080	21.4	36.88	0.9991

De nuevo, de los dos modelos cinéticos ensayados, el de pseudo segundo orden se ajusta mejor a los datos experimentales, tanto por ofrecer mejores valores para R^2 , como por que las cantidades adsorbidas de equilibrio calculadas son muy próximas a las experimentales. Por tanto, la cinética de adsorción del plomo sigue un modelo de pseudo-segundo orden.

3.2. Estudio cinético a pH 5

3.2.1. Cinética de adsorción de plomo sobre el carbón activado granular W

En la Figura V.18. se muestran los resultados obtenidos de la cinética de adsorción del plomo sobre el carbón activado granular (W).

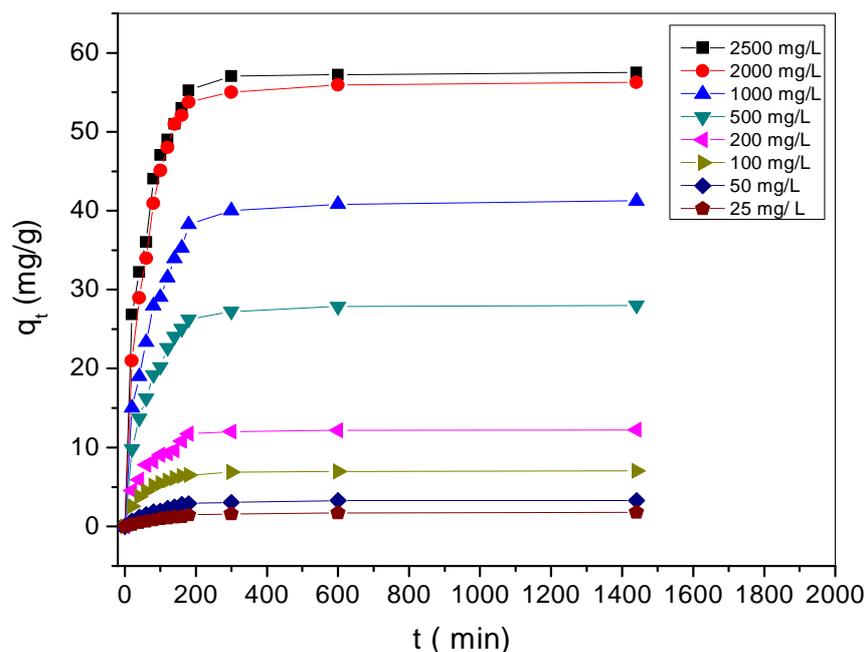


Figura V.18. Cantidad adsorbida de Pb(II) en función del tiempo de contacto a diferentes concentraciones iniciales de Pb(II) a pH5. Carbón activado granular W.

Se observó que el proceso de adsorción es muy rápido en los primeros 180 min. La capacidad de adsorción (q) a un tiempo t , se estabiliza y se mantiene constante después de 180 min. Estos valores de q se incrementan a medida que la concentración de la disolución de plomo es mayor. Los datos experimentales obtenidos de q y el tiempo de contacto fueron correlacionados en base los dos modelos cinéticos estudiados.

a. Modelo cinético Pseudo primer orden

La Figura V.19 muestra las gráficas de $\ln(q_e - q_t)$ en función del tiempo en el caso de la adsorción del plomo sobre el carbón activado granular (W) a pH 5.

Los valores de los parámetros de este modelo, se presentan en la Tabla V.10. Los valores de R^2 varían de 0,9372 a 0,9960 para concentraciones iniciales de 25 a 2500 mg L⁻¹. Además, se observa que los valores experimentales $q_e(\text{exp})$ no concuerdan con los valores calculados a partir del modelo en altas concentraciones iniciales. También se puede señalar que para obtener una mejor regresión se han tenido que excluir algunos puntos del ajuste. En este caso se han descartado los puntos más alejados en el tiempo.

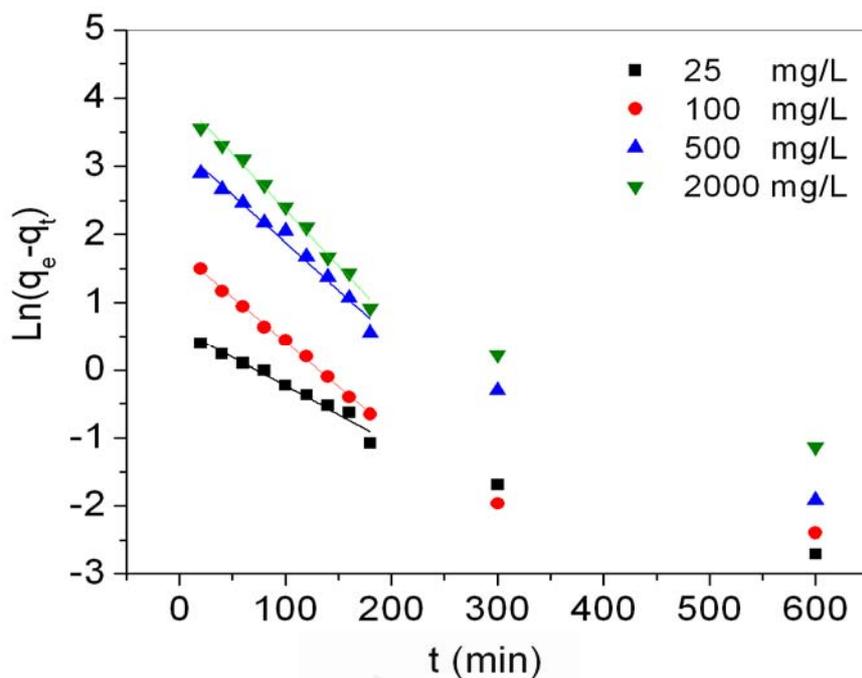


Figura V.19. Modelo cinético de pseudo primer orden para diferentes concentraciones iniciales de plomo sobre carbón activado granular W a pH5.

Tabla V.10. Parámetros cinéticos según el modelo de pseudo primer orden para las diferentes concentraciones iniciales de plomo sobre el carbón activado granular W a pH5.

C_0 (mg/L)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	k_1 (h^{-1})	$q_{e,cal}$ (mg/g)	R^2
25	1.8	0.450	1.7	0.9655
50	3.3	0.576	3.1	0.9892
100	7.1	0.744	5.3	0.9960
200	12.3	0.630	9.3	0.9372
500	28.0	0.840	26.6	0.9772
1000	41.3	0.636	33.2	0.9921
2000	56.3	0.984	54.6	0.9907
2500	57.5	0.828	43.3	0.9884

b. Modelo cinético de pseudo segundo orden

La Figura V.20 muestran las gráficas de t/q_t en función del tiempo para el carbón activado granular (W) a pH 5.

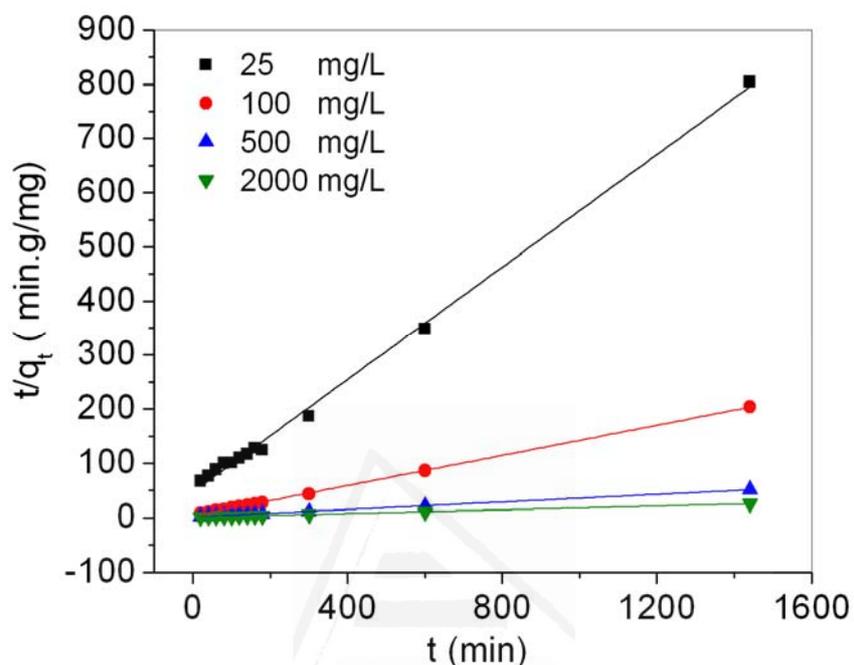


Figura V.20. Ajuste al modelo cinético de pseudo segundo orden de diferentes concentraciones iniciales de adsorción del plomo sobre el carbón activado granular W a pH 5.

En la Tabla V.11 se observa una correlación entre el q_e experimental y los valores calculados con el modelo. Además, los coeficientes de correlación para el modelo cinético de segundo orden son superiores a 0.9973, lo que indica la aplicabilidad del modelo para describir la cinética de adsorción del plomo sobre el W.

Tabla V.11. Parámetros cinéticos según el modelo de pseudo primer orden para las diferentes concentraciones iniciales de plomo sobre W a pH5.

C_0 (mg/L)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	k_2 (g.mg ⁻¹ . h ⁻¹)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	h (mg.g ⁻¹ h ⁻¹)	R^2
25	1.79	0.343	1.92	1.26	0.9973
50	3.3	0.298	3.5	3.65	0.9975
100	7.1	0.312	7.2	16.17	0.9996
200	12.3	0.142	12.5	22.19	0.9990
500	28	0.063	28.2	50.10	0.9992
1000	41.3	0.038	42.6	68.96	0.9992
2000	56.3	0.040	57.0	129.96	0.9993
2500	57.5	0.045	58.7	155.06	0.9995

Si se compara las velocidades iniciales de adsorción (h) de diferentes concentraciones iniciales, se observa que la velocidad aumenta al aumentar la concentración del plomo, y este valor es mayor al obtenido a pH 2. El modelo de pseudo segundo orden es el que mejor predice el comportamiento de los datos experimentales, por lo que éste podría ser aplicable para todo el proceso de adsorción.

3.2.2. Cinética de adsorción de plomo sobre tela de carbón activado EX27

En la Figura V.21 se muestran los resultados obtenidos de la cinética de adsorción del plomo a pH5 sobre la tela de carbón activado (EX27).

Se observó que el proceso de adsorción es muy rápido en los primeros 180 min. La capacidad de adsorción (q) a un tiempo t , se estabiliza y se mantiene constante después de 180 min. Estos valores de q se incrementan a medida que la concentración de la disolución de plomo es mayor.

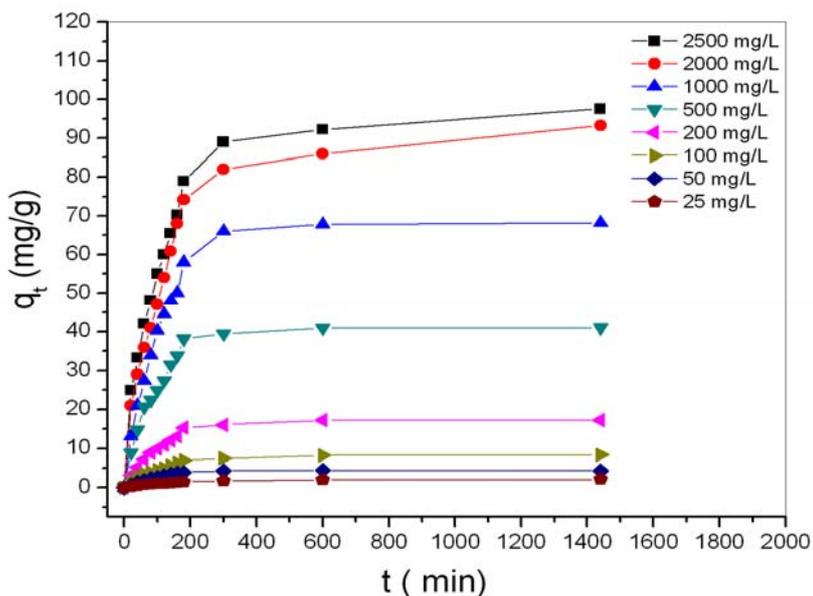


Figura V.21. Cantidad adsorbida frente al tiempo a diferentes concentraciones iniciales de Pb(II) sobre la tela de carbón activado EX27 a pH 5.

a. Modelo cinético de pseudo primer orden

La Figura V.22 muestra los graficas de los datos experimentales según un modelo de pseudo primer orden.

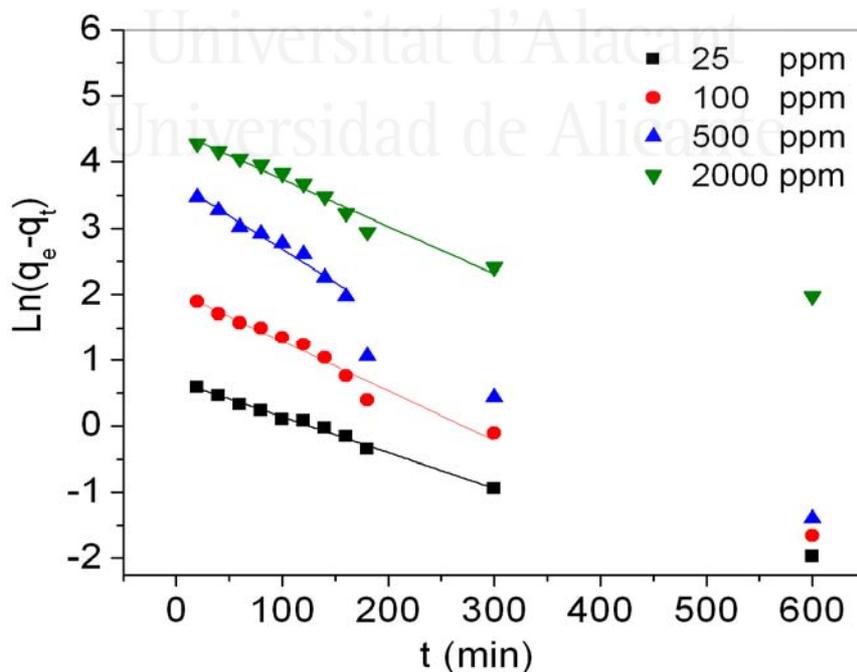


Figura V.22. Ajuste al modelo cinético de pseudo primer orden para diferentes concentraciones iniciales de plomo sobre la tela de carbón activado EX27 a pH5.

Como en los casos precedentes, puede observarse que los datos experimentales no se ajustan bien a este modelo (Tabla V.12).

Tabla V.12. Parámetros cinéticos según el modelo de pseudo primer orden para las diferentes concentraciones iniciales de plomo sobre la tela de carbón activado EX27 a pH5.

C_0 (mg/L)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	k_1 (h ⁻¹)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	R^2
25	2.2	0.264	1.8	0.9825
50	4.3	0.668	4.6	0.9774
100	8.4	0.396	7.4	0.9869
200	17.3	0.454	14.3	0.9638
500	41	0.522	31.8	0.9389
1000	68.3	0.528	63.9	0.9645
2000	93.3	0.432	88.1	0.9673
2500	97.5	0.468	90.0	0.9864

b. Modelo cinético de pseudo segundo orden

La Figura V.23 muestra los graficas de los datos experimentales según un modelo de pseudo segundo orden. Puede observarse que los datos experimentales se ajustan bien a este modelo. En la Tabla V.13 se resumen los valores de los parámetros obtenidos para este modelo.

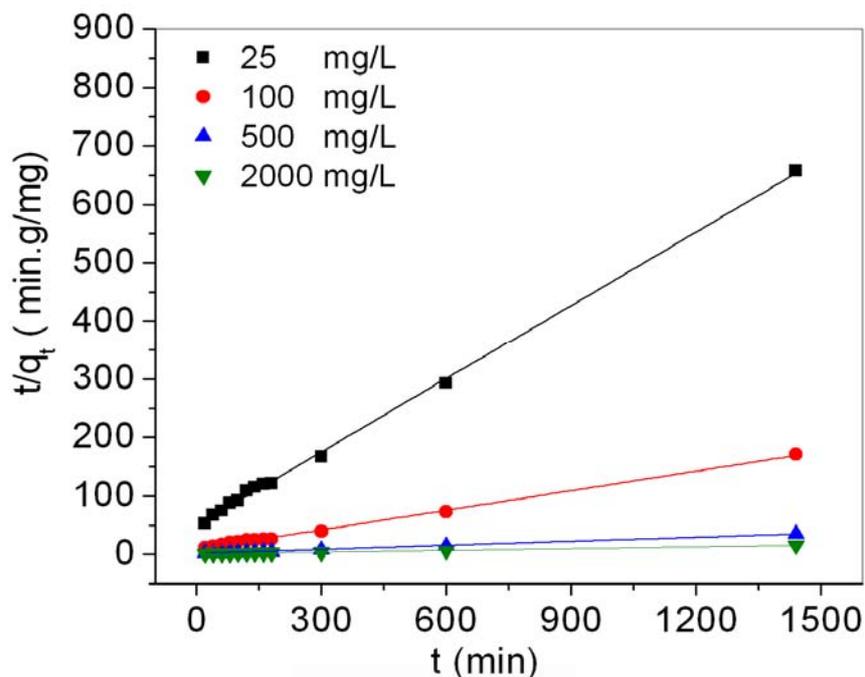


Figura V.23. Ajuste al modelo cinético de pseudo segundo orden de diferentes concentraciones iniciales de adsorción del plomo sobre la tela de carbón activado EX27 a pH5.

Tabla V.13. Parámetros cinéticos del modelo de pseudo segundo orden de diferentes concentraciones iniciales de adsorción del plomo sobre la tela de carbón activado EX27 a pH5.

C_0 (mg/L)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	k_2 ($g \cdot mg^{-1} \cdot h^{-1}$)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	h ($mg \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$)	R^2
25	2.2	0.212	2.3	1.12	0.9987
50	4.3	0.220	4.6	4.66	0.9936
100	8.4	0.082	8.9	6.50	0.9979
200	17.3	0.044	18.4	14.90	0.9964
500	41	0.024	43.3	45.00	0.9971
1000	68.3	0.011	71.9	56.87	0.9963
2000	93.3	0.006	96.2	55.53	0.9978
2500	97.5	0.007	100.2	70.28	0.9986

3.3. Análisis de los resultados

El estudio cinético se ha realizado con dos tipos de carbones activados (EX27 y W) que tienen conformaciones diferentes. El modelo cinético que describió mejor el proceso de adsorción sobre los dos carbones y los dos pHs fue el de pseudo segundo orden. Estos resultados concuerdan con otros trabajos realizados por otros autores [29] [32] [57] [58].

Cabría esperar que la cinética de adsorción fuera mayor sobre la tela de carbón activado, sin embargo, esto no se observa. La Tabla V.14 muestra los datos cinéticos para estos dos carbones activados y a los dos pHs estudiados para la concentración de 50 mg/L

Se observa en esta Tabla V.14 que a pH 2 en el que los grupos carboxílicos están protonados, la constante cinética es mayor en el CAG debido a que sus poros son de mayor tamaño (Figura III.5). A pH 5 la constante cinética es similar debido a que el mecanismo de adsorción se debe principalmente a de interacción iónica.

La Tabla V.14. Datos cinéticos del modelo de pseudo segundo orden de adsorción de plomo sobre dos carbones activados (W;EX27) y a los dos pHs estudiados para la concentración de 50 mg/L.

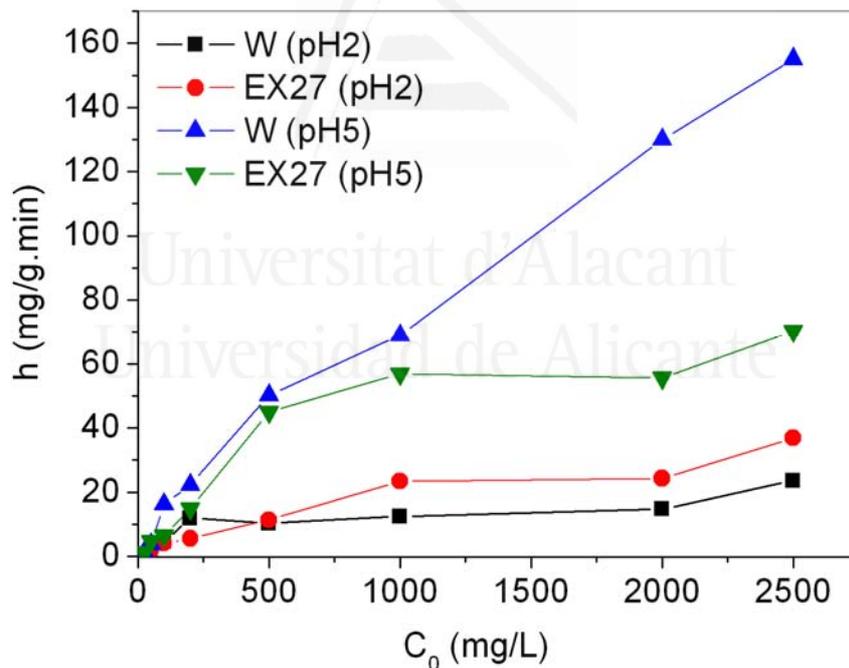
Modelo de pseudo segundo orden						
	Carbón	$q_{e,exp}$ (mg/g)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	k_2 ($g \cdot mg^{-1} \cdot h^{-1}$)	h ($mg \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$)	R^2
pH = 2	W	1.3	1.3	0.408	0.69	0.9977
	EX27	2.6	2.8	0.263	2.01	0.9987
pH = 5	W	3.3	3.5	0.298	3.65	0.9975
	EX27	4.3	4.6	0.220	4.66	0.9936

La Figura V.24 muestra los valores de velocidad inicial de adsorción (h) en función de la concentración inicial de la disolución para los dos carbones activados y a los dos pHs estudiados. Se comprueba que a pH 5 esta velocidad inicial (h) es más rápida que a pH 2 para los dos carbones activados. Esto puede ser debido a que los grupos oxigenados, en

especial los grupos carboxílicos, se encuentran desprotonados a pH 5, mientras dichos grupos se encuentran protonados a pH 2 y casi no participan en la adsorción del plomo.

A pH5 se observa que en el caso del CAG (W), la velocidad de adsorción (h) se incrementa al aumentar la concentración del metal y presenta una velocidad más alta que la tela de carbón activado EX27. Este último presenta un aumento de la velocidad en bajas concentraciones de plomo, y luego se mantiene casi constante a concentraciones altas, esto debido que el W presenta una mayor tamaño de poro como se ha mostrado en la Figura III.5 en el capítulo III.

A pH 2 se observa que a partir de una concentración de 200 mg/l el carbón activado granular (W) muestra una velocidad de adsorción inicial constante que en la tela EX27 mientras el carbón EX27 se alcanza una velocidad constante a 1000 mg/L.



La Figura V.24. El estudio del efecto del pH de la disolución sobre la velocidad de adsorción (h) de los dos carbones activados estudiados.

IV. Conclusiones

Los carbones activados estudiados en este trabajo presentan una elevada capacidad de adsorción de plomo. La variable de mayor influencia sobre la capacidad de adsorción del plomo fue el pH. Se obtuvo la mayor adsorción a un pH=5.

Con los carbones activados comerciales estudiados en este trabajo se lograron capacidades de adsorción a pH 5 bastante altas 111 mg/g; 100 mg/g; 90.1 mg/g y 67 mg/g para los carbones EX27; HST07; EX20 y W, respectivamente. La mayor capacidad de adsorción de plomo se obtiene con la tela del carbón activado EX27, lo que estaría asociada a la mayor área superficial y a la presencia de mayores grupos oxigenados ácidos en su superficie en comparación con el resto de carbones.

Los resultados experimentales de las isotermas se correlacionaron mejor con el modelo de Langmuir, el cual representa una adsorción en monocapa, y permite establecer que el proceso de adsorción del plomo se realiza en centros activos, energéticamente homogéneos.

Además, el estudio de la cinética del proceso de adsorción del plomo sobre dos tipos o formas del carbón activado (granular y tela), se realizó mediante dos modelos cinéticos diferentes. El modelo cinético que describió mejor el proceso de adsorción fue el de pseudo segundo orden. El carbón activado que presentó una mayor velocidad de adsorción inicial fue el granular a pH 2, debido a que sus poros son de mayor tamaño. A pH5 no se observa una diferencia importancia en la velocidad de adsorción con ambos tipos de carbones lo que puede deberse a que, a este pH, predomina el mecanismo de intercambio iónico.

V. Referencias

- [1] Aroua MK, Leong S, Teo L, Yin CY, Daud, Wan Mohd Ashri Wan. Real-time determination of kinetics of adsorption of lead (II) onto palm shell-based activated carbon using ion selective electrode. *Bioresour Technol* 2008;99:5786-92.
- [2] Ma QY, Logan TJ, Traina SJ. Lead immobilization from aqueous solutions and contaminated soils using phosphate rocks. *Environ Sci Technol* 1995;29:1118-26.
- [3] Martins BL, Cruz CCV, Luna AS, Henriques CA. Sorption and desorption of Pb²⁺ ions by dead *Sargassum* sp. biomass. *Biochem Eng J* 2006;27:310-4.
- [4] Bhattacharjee S, Chakrabarty S, Maity S, Kar S, Thakur P, Bhattacharyya G. Removal of lead from contaminated water bodies using sea nodule as an adsorbent. *Water Res* 2003;37:3954-66.
- [5] Balaria A, Schiewer S. Assessment of biosorption mechanism for Pb binding by citrus pectin. *Separation and Purification Technology* 2008;63:577-81.
- [6] Sulaymon AH, Abid BA, Al-Najar JA. Removal of lead copper chromium and cobalt ions onto granular activated carbon in batch and fixed-bed adsorbers. *Chem Eng J* 2009;155:647-53.
- [7] Sreejalekshmi K, Krishnan KA, Anirudhan T. Adsorption of Pb (II) and Pb (II)-citric acid on sawdust activated carbon: Kinetic and equilibrium isotherm studies. *J Hazard Mater* 2009;161:1506-13.
- [8] Aygün A, Yenisoy-Karakaş S, Duman I. Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. *Microporous and Mesoporous Materials* 2003;66:189-95.
- [9] Yin CY, Aroua MK, Daud, Wan Mohd Ashri Wan. Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions. *Separation and Purification Technology* 2007;52:403-15.

- [10] Giles CH, MacEwan T, Nakhwa S, Smith D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* 1960:3973-93.
- [11] West W, Carroll B, Whitcomb D. The adsorption of sensitizing dyes in photographic emulsions. *J Phys Chem* 1952;56:1054-67.
- [12] Serarols J. Adsorción de cobre y zinc con resinas impregnadas XAD-2. Superficie de equilibrio un nuevo concepto para la adsorción. Tesis doctoral. Universitat de Girona 2000.
- [13] Fiol N. Adsorció de Cu(II) i Pb(II) de dissolucions aquoses de residus de pinyold'oliva. Treball de recerca. Programa de doctorat de Medi Ambient de la Universitat de Girona. Girona 2001.
- [14] Davis TA, Volesky B, Mucci A. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water Res* 2003;37:4311-30.
- [15] Díaz-Peña M, Roig-Muntaner A. *Química Física*, vol. Alhambra, Madrid 1988.
- [16] Dąbrowski A. Adsorption—from theory to practice. *Adv Colloid Interface Sci* 2001;93:135-224.
- [17] Freundlich H, Hatfield HS. *Colloid and capillary chemistry*. 1926.
- [18] Adamson MA, *Physical and Chemistry of Surface*, New York, 1982.
- [19] Noll KE. *Adsorption technology for air and water pollution control*. : CRC Press, 1991.
- [20] Lagergren S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar* 1898;24:1-39.
- [21] Ho YS, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry* 1999;34:451-65.

- [22] Wang L, Zhang J, Zhao R, Li Y, Li C, Zhang C. Adsorption of Pb(II) on activated carbon prepared from *Polygonum orientale* Linn.: Kinetics, isotherms, pH, and ionic strength studies. *Bioresour Technol* 2010;101:5808-14.
- [23] Rivas GT. Caracterización de la bioadsorción de cromo con hueso de aceituna, Tesis de Doctorado, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada 2006.
- [24] Aravindhana R, Madhan B, Rao JR, Nair BU. Recovery and reuse of chromium from tannery wastewaters using *Turbinaria ornata* seaweed. *Journal of chemical technology and biotechnology* 2004;79:1251-8.
- [25] Erentürk S, Malkoç E. Removal of lead(II) by adsorption onto *Viscum album* L: Effect of temperature and equilibrium isotherm analyses. *Appl Surf Sci* 2007;253:4727-33.
- [26] Başar CA. Applicability of the various adsorption models of three dyes adsorption onto activated carbon prepared waste apricot. *J Hazard Mater* 2006;135:232-41.
- [27] Thomas WJ, Crittenden BD. *Adsorption technology and design*. : Butterworth-Heinemann, 1998.
- [28] Pérez N, Sánchez M, Rincón G, Delgado L. Study of behavior of metal adsorption in acid solutions on lignin using a comparison of different adsorption isotherms. *Latin American Applied Research* 2007;37:157-62.
- [29] Sekar M, Sakthi V, Rengaraj S. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell. *J Colloid Interface Sci* 2004;279:307-13.
- [30] Patnukao P, Kongsuwan A, Pavasant P. Batch studies of adsorption of copper and lead on activated carbon from *Eucalyptus camaldulensis* Dehn. bark. *Journal of Environmental Sciences* 2008;20:1028-34.
- [31] Feng Q, Lin Q, Gong F, Sugita S, Shoya M. Adsorption of lead and mercury by rice husk ash. *J Colloid Interface Sci* 2004;278:1-8.

- [32] Singh CK, Sahu JN, Mahalik KK, Mohanty CR, Mohan BR, Meikap BC. Studies on the removal of Pb(II) from wastewater by activated carbon developed from Tamarind wood activated with sulphuric acid. *J Hazard Mater* 2008;153:221-8.
- [33] Rivera-Utrilla J, Sánchez-Polo M. Adsorption of Cr(III) on ozonised activated carbon. Importance of C π —cation interactions. *Water Res* 2003;37:3335-40.
- [34] Sanchez-Polo M, Rivera-Utrilla J. Adsorbent-adsorbate interactions in the adsorption of Cd (II) and Hg (II) on ozonized activated carbons. *Environ Sci Technol* 2002;36:3850-4.
- [35] Acharya J, Sahu JN, Mohanty CR, Meikap BC. Removal of lead(II) from wastewater by activated carbon developed from Tamarind wood by zinc chloride activation. *Chem Eng J* 2009;149:249-62.
- [36] Imamoglu M, Tekir O. Removal of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon from a new precursor hazelnut husks. *Desalination* 2008;228:108-13.
- [37] Boudrahem F, Aissani-Benissad F, Aït-Amar H. Batch sorption dynamics and equilibrium for the removal of lead ions from aqueous phase using activated carbon developed from coffee residue activated with zinc chloride. *J Environ Manage* 2009;90:3031-9.
- [38] Lalhruaitluanga H, Jayaram K, Prasad MNV, Kumar KK. Lead(II) adsorption from aqueous solutions by raw and activated charcoals of *Melocanna baccifera* Roxburgh (bamboo) A comparative study. *J Hazard Mater* 2010;175:311-8.
- [39] Dwivedi CP, Sahu J, Mohanty C, Mohan BR, Meikap B. Column performance of granular activated carbon packed bed for Pb (II) removal. *J Hazard Mater* 2008;156:596-603.
- [40] Goel J, Kadirvelu K, Rajagopal C, Kumar Garg V. Removal of lead (II) by adsorption using treated granular activated carbon: batch and column studies. *J Hazard Mater* 2005;125:211-20.

- [41] Kobya M, Demirbas E, Senturk E, Ince M. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone. *Bioresour Technol* 2005;96:1518-21.
- [42] Johns MM, Marshall WE, Toles CA. Agricultural by-products as granular activated carbons for adsorbing dissolved metals and organics. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 1998;71:131-40.
- [43] Bansode R, Losso J, Marshall W, Rao R, Portier R. Adsorption of metal ions by pecan shell-based granular activated carbons. *Bioresour Technol* 2003;89:115-9.
- [44] Kikuchi Y, Qian Q, Machida M, Tatsumoto H. Effect of ZnO loading to activated carbon on Pb (II) adsorption from aqueous solution. *Carbon* 2006;44:195-202.
- [45] Issabayeva G, Aroua MK, Sulaiman NMN. Removal of lead from aqueous solutions on palm shell activated carbon. *Bioresour Technol* 2006;97:2350-5.
- [46] Lim S, Schoenung JM. Human health and ecological toxicity potentials due to heavy metal content in waste electronic devices with flat panel displays. *J Hazard Mater* 2010;177:251-9.
- [47] Leyva R, Moreno-Piraján J. Importancia y aplicaciones de la adsorción en fase líquida. Sólidos porosos. Preparación, caracterización y aplicaciones. Bogotá: Uniandes 2007:197.
- [48] Ould-Idriss A, Stitou M, Cuerda-Correa E, Fernández-González C, Macías-García A, Alexandre-Franco M et al. Preparation of activated carbons from olive-tree wood revisited. II. Physical activation with air. *Fuel Process Technol* 2011;92:266-70.
- [49] Basso M, Cerrella E, Cukierman A. Activated carbons developed from a rapidly renewable biosource for removal of cadmium (II) and nickel (II) ions from dilute aqueous solutions. *Ind Eng Chem Res* 2002;41:180-9.
- [50] Fouladi Tajar A, Kaghazchi T, Soleimani M. Adsorption of cadmium from aqueous solutions on sulfurized activated carbon prepared from nut shells. *J Hazard Mater* 2009;165:1159-64.

- [51] Ko K, Ryu S, Park S. Effect of ozone treatment on Cr (VI) and Cu (II) adsorption behaviors of activated carbon fibers. *Carbon* 2004;42:1864-7.
- [52] Hanzlík J, Jehlička J, Šebek O, Weishauptová Z, Machovič V. Multi-component adsorption of Ag (I), Cd (II) and Cu (II) by natural carbonaceous materials. *Water Res* 2004;38:2178-84.
- [53] Radovic LR, Moreno-Castilla C, Rivera-Utrilla J. Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions. *Chemistry and physics of carbon* 2001:227-406.
- [54] Moreno-Castilla C, Álvarez-Merino M, Pastrana-Martínez L, López-Ramón M. Adsorption mechanisms of metal cations from water on an oxidized carbon surface. *J Colloid Interface Sci* 2010;345:461-6.
- [55] Álvarez-Merino MA, López-Ramón V, Moreno-Castilla C. A study of the static and dynamic adsorption of Zn (II) ions on carbon materials from aqueous solutions. *J Colloid Interface Sci* 2005;288:335-41.
- [56] Swiatkowski A, Pakula M, Biniak S, Walczyk M. Influence of the surface chemistry of modified activated carbon on its electrochemical behaviour in the presence of lead (II) ions. *Carbon* 2004;42:3057-69.
- [57] Krishnan KA, Anirudhan T. Uptake of heavy metals in batch systems by sulfurized steam activated carbon prepared from sugarcane bagasse pith. *Ind Eng Chem Res* 2002;41:5085-93.
- [58] Wang L, Zhang J, Zhao R, Li Y, Li C, Zhang C. Adsorption of Pb(II) on activated carbon prepared from *Polygonum orientale* Linn.: Kinetics, isotherms, pH, and ionic strength studies. *Bioresour Technol* 2010;101:5808-14.

Capítulo VI:
Electroadsorción del plomo sobre
carbones activados

Universidad de Alicante

Índice

I.	Introducción	179
II.	Experimental.....	180
III.	Resultados y discusión.....	181
1.	Tratamiento electroquímico de plomo en ausencia de carbón activado	181
2.	Electroadsorción de plomo a pH 2.....	184
2.1.	Estudio cinético	186
3.	Electroadsorción a pH 5	188
4.	Adsorción/Electroadsorción de plomo sobre el carbón activado modificado electroquímicamente.....	191
4.1.	Adsorción sobre carbones activados modificados	191
4.2.	Electroadsorción sobre carbones activados modificados	192
IV.	Conclusiones	195
V.	Referencias	196

Capítulo VI: Electroadsorción del plomo sobre carbones activados

I. Introducción

Los riesgos para la salud humana debido al progresivo incremento de los niveles de contaminación del agua hacen necesario el desarrollo de nuevas tecnologías para su tratamiento. En concreto, los metales pesados como el plomo, son considerados como uno de los grupos más peligrosos debido a su alta toxicidad a bajas concentraciones y su capacidad de bioacumularse en los organismos al no ser biodegradables [1]. Su elevada dispersión en el medio es debido a la existencia de múltiples fuentes de contaminación, ya sea de origen industrial o por su uso extensivo en objetos cotidianos, como pinturas, fotografías, baterías o cerámicas entre otras muchas [2]. La electroadsorción es una de las técnicas de eliminación de metales pesados más prometedoras, ya que mejora la capacidad de adsorción del material al aplicar un potencial eléctrico controlado, y posibilita la subsiguiente regeneración del adsorbente usando el mismo principio [3].

Este capítulo propone el uso de electroadsorción sobre diferentes tipos de carbón activado, granular o en tela, para eliminar plomo de disoluciones acuosas. Se ha analizado y estudiado el efecto del campo eléctrico en la capacidad de adsorción del plomo. También se ha estudiado la influencia de los parámetros electroquímicos en dichos fenómenos, así como la influencia de la configuración del tipo de carbón activado en dicho tratamiento electroquímico, el cambio de potencial aplicado y el efecto del pH. También vamos a estudiar la adsorción y la electroadsorción sobre algunos carbones activados modificados electroquímicamente y comparar los resultados obtenidos sobre los carbones originales.

II. Experimental

Los experimentos de electroadsorción se han llevado a cabo en una célula electrolítica tipo filtro prensa, sin separación de compartimentos. Como cátodo y ánodo se emplearon un electrodo de acero inoxidable y un electrodo de titanio platinizado respectivamente, colocándose los diferentes carbones activados sobre el cátodo. Asimismo se tomaron alícuotas de 0.5 ml de disolución de plomo en intervalos de tiempo durante 40 horas, para obtener la concentración de plomo por ICP. En estos experimentos, 200 mL de una disolución de 50 mg/L de plomo se introducen en un depósito encamisado y se hacen circular a través de la celda electroquímica mediante una bomba centrífuga. La temperatura de trabajo se mantuvo constante en todo momento a 25 °C. La masa de carbón activado utilizada en estos experimentos es 2g. Se realizaron ensayos a pH 5 (0.5 M KNO₃) y a pH 2 (0.01M HNO₃/ 0.5M KNO₃).

Se controló el pH con un controlador automático del pH. Los potenciales del ánodo y del cátodo se midieron respecto a un electrodo de referencia de Ag/AgCl (KCl 3M), aunque los valores de potencial que aparecen en el texto están referidos a un electrodo normal de hidrógeno (ENH).

Los experimentos se realizaron en cuatro etapas:

- La primera etapa consiste en una adsorción a circuito abierto (CA) durante 10 horas.
- Tres etapas sucesivas de electroadsorción, a diferentes potenciales de célula (1.0; 1.5 y 2 V) durante 10 horas en cada proceso.

Antes de hacer los experimentos, los carbones activados han sido sometidos a un proceso de limpieza previo, consistente en el enjuague con agua destilada varias veces, las necesarias hasta que se estabiliza el pH del agua de lavado. Luego se ha introducido en una estufa a una temperatura de 80°C para su desecación durante un periodo mínimo de 24 horas.

Para la determinación de las capacidades de adsorción del plomo de los diferentes carbones activados modificados (Sección III.4), se procede a la preparación de diversas disoluciones de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (grado analítico, marca Merck) de concentración 50 mg/L a un pH de 2 con HNO_3 10^{-2} M + KNO_3 0,5 M y un pH de 5 con KNO_3 0.5M. Se pone en contacto una cantidad de 0.05 mg de carbón activado en un volumen de 5 ml de disolución. Las disoluciones se colocaron en el agitador mecánico durante 24h.

En todos los experimentos de este capítulo el contenido del Pb^{2+} se determinó mediante Espectroscopia de emisión por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES).

III. Resultados y discusión

1. Tratamiento electroquímico de plomo en ausencia de carbón activado

Con el objetivo de estudiar el comportamiento de las disoluciones de plomo en ausencia de carbón activado cuando se aplicaron diferentes potenciales de célula (1.0; 1.5 y 2 V) durante 10 horas en cada proceso.

La Figura VI.1 muestra los resultados de concentración de plomo frente al tiempo en un proceso de tratamiento electroquímico potencioestático en ausencia de carbón activado a pH 2 y 5. El procedimiento utilizado ha sido el mismo que el usado en presencia de carbón activado que se estudiará a continuación. Este procedimiento consiste en realizar, una primera etapa sin aplicar potencial durante 10 horas; a continuación se aplica una diferencia de potencial de 1 V entre ánodo y cátodo, posteriormente de 1.5 V y finalmente 2 V durante 10 h en cada etapa. Se observa que a pH 2, La concentración de plomo empieza a decrecer de manera significativa en la última etapa a 2 V, produciéndose una disminución de la concentración de Pb^{2+} a 4.8 mg/L, Sin embargo, a pH 5 la disminución de la concentración de plomo se produce cuando se aplica un potencial de 1.5 V hasta llegar una concentración de 1.2 mg/L. Este comportamiento se debe a los procesos electroquímicos importantes sobre el ánodo empleado y el cátodo

empleados. Las reacciones redox principales que se desarrollan en el proceso son las siguientes [4]:

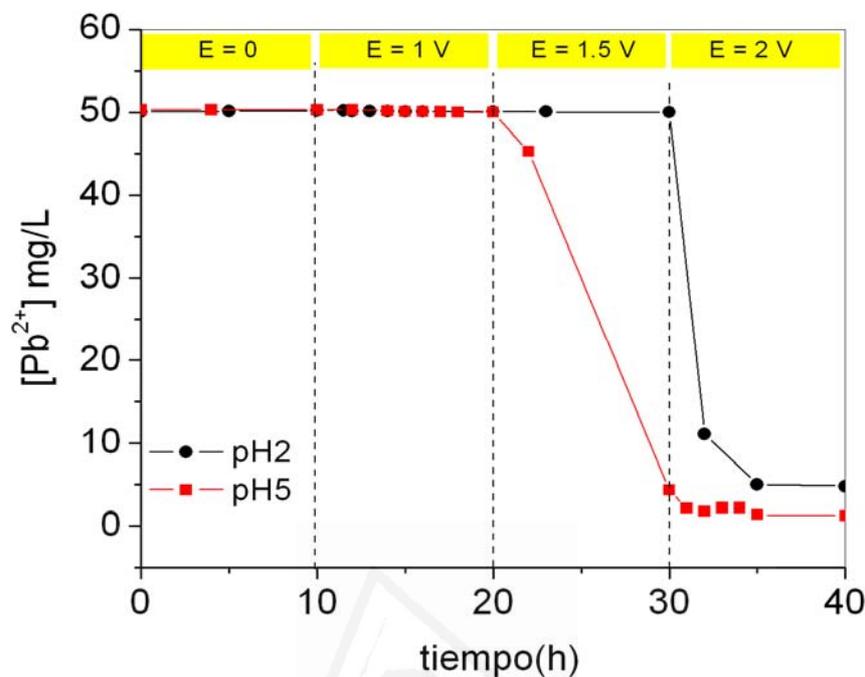


Figura VI.1. Concentración de plomo frente el tiempo durante un tratamiento potenciostático en ausencia de carbón activado a pH 2 y 5. $C_0 = 50$ mg/L.



El potencial de equilibrio de la semi-reacción (1) es independiente del pH, mientras que el de la semi-reacción (2) disminuye al aumentar el pH. Los potenciales de equilibrio estimados para cada semi-reacción a los dos pHs de trabajo se resumen en la Tabla VI.1 y se comparan con los potenciales anódico y catódico experimentales medidos durante los experimentos electrolíticos a los diferentes voltajes de celda aplicados.

Tabla VI.1. Potenciales de equilibrio estimados de las reacciones que puede sufrir el Pb (II) y potenciales de electrodo experimentales.

	E_{eq} (V/ENH)			
	pH = 2		pH = 5	
	Semi-reacción (1)	-0.23		-0.23
Semi-reacción (2)	1.33		0.97	

	$E_{electrodo}$ (V/ENH)			
	pH=2		pH=5	
	$E_{celda}=1.5$ V	$E_{celda}=2.0$ V	$E_{celda}=1.0$ V	$E_{celda}=1.5$ V
Cátodo	-0.16	-0.60	-0.11	-0.03
Ánodo	1.34	1.40	0.89	1.47

Atendiendo a los valores teóricos y experimentales de potencial anódico y catódico se comprueba que, a pH 2, tan sólo cuando el voltaje de celda es de 2 V los potenciales anódico y catódico son lo suficientemente positivo y negativo respectivamente para que las semi-reacciones de depósito de Pb y PbO₂ sean termodinámicamente posibles. Cuando el voltaje aplicado es de 1.5 V, el potencial anódico medido es muy próximo al potencial termodinámico para la semi-reacción de formación de PbO₂, pero dado que dicho proceso debe estar afectado por un sobrepotencial anódico de cristalizaciones, es improbable que la semi-reacción ocurra a una velocidad lo suficientemente grande como para que el proceso de depósito anódico se desarrolle de forma significativa. De ahí que solo se observa disminución de plomo a 2V (Figura VI.1).

A pH 5, en cambio, se observa que solamente con un voltaje de celda 1.5 V, el potencial anódico alcanza un valor lo suficientemente positivo como para que la semi-reacción de depósito anódico de PbO₂ proceda de forma apreciable. Sin embargo, el potencial catódico es menos negativo que el potencial teórico necesario para el depósito catódico de Pb. Esto implica que a pH 5 y 1.5 V la pérdida de Pb²⁺ en la disolución es debida exclusivamente a su oxidación y formación de PbO₂ sobre el ánodo de Ti/Pt.

2. Electroadsorción de plomo a pH 2

La Figura VI.2 muestra los resultados obtenidos en un proceso de electroadsorción de plomo sobre diferentes carbones activados estudiados en este trabajo (W; EX27; EX20 y HST07) y se representa la concentración en disolución mg/L en función del tiempo. El procedimiento consiste en realizar, al principio, la adsorción sin aplicar de potencial durante 10 horas; a continuación se ha aplicado una diferencia de potencial de célula de 1 V, 1.5 V y 2 V sucesivamente 10 h en cada etapa. La Tabla IV.2 presenta los resultados de cantidad adsorbida al final de cada etapa; la concentración de Pb (II) en la disolución y el porcentaje de eliminación obtenidos en las cuatro etapas de electroadsorción de plomo sin y aplicando diferentes potenciales partiendo de una concentración inicial de 50 mg/L de plomo.

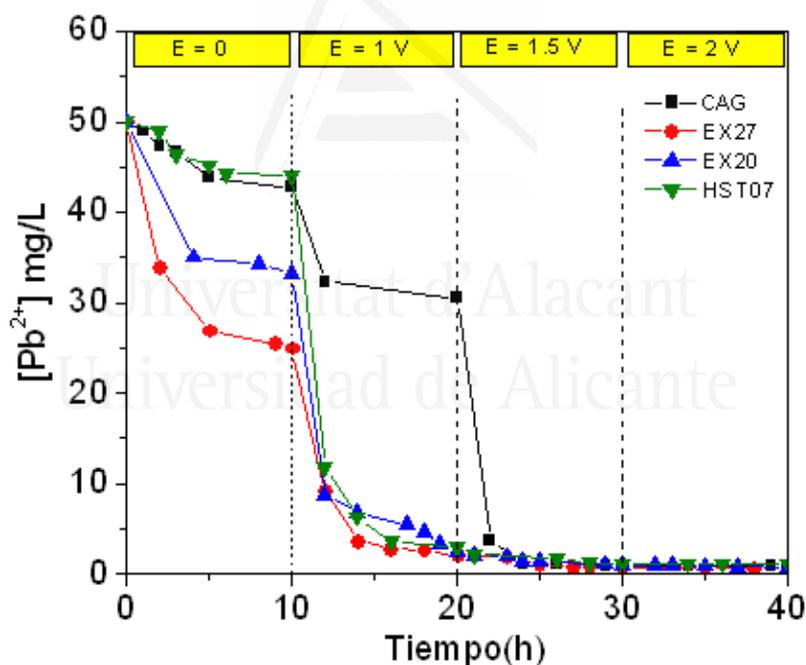


Figura VI.2. Concentración de plomo frente el tiempo sobre los diferentes carbones activados a pH 2. $C_0 = 50$ mg/L.

En el caso del carbón activado granular (W) se observa que la cantidad de plomo adsorbido sobre el W en la primera etapa sin potencial, es aproximadamente de 0.72 mg/g y la concentración de plomo en la disolución es alrededor de 42.7 mg/L. En la

segunda etapa tras aplicar un potencial de 1 V durante diez horas la cantidad de plomo adsorbido se ha incrementado en 1.95 mg/g y el porcentaje de eliminación en la disolución pasa de 14.4 % a 39 %. En la tercera etapa, donde se ha subido el potencial de célula a 1.5 V, la cantidad de plomo eliminado aumenta al 98 %, lo que implica una reducción adicional del 59 % en la concentración comparando con la segunda etapa. En la última etapa a 2 V, no se observa cambios significativos puesto que la concentración del Pb^{2+} es muy pequeña.

Tabla IV.2. Resultados obtenidos para los procesos de electroadsorción en ausencia y con potencial para una concentración inicial de 50 mg/g de plomo.

Procedimiento	Tiempo (h)	CAs	q (mg/g)	[Pb ²⁺] (mg/L)	% eliminación
Adsorción en ausencia de potencial	10	W	0.72	42.7	14.4
		EX27	2.50	24.9	50.0
		EX20	1.68	33.2	33.6
		HST07	0.60	43.9	12
Electroadsorción a 1 V	20	W	1.95	30.5	39.0
		EX27	4.78	2.17	95.6
		EX20	4.74	2.56	94.8
		HST07	4.69	3.00	94.0
Electroadsorción a 1.5 V	30	W	4.89	1.03	98.0
		EX27	4.92	0.70	98.6
		EX20	4.89	1.01	97.9
		HST07	4.88	1.19	97.6
Electroadsorción a 2 V	40	W	4.91	0.88	98.2
		EX27	4.93	0.67	98.6
		EX20	4.92	0.78	98.4
		HST07	4.89	1.17	97.6

En el caso de la tela de carbón activado (EX27) se observa que la cantidad de plomo adsorbido en la primera etapa sin potencial, es aproximadamente de 2.50 mg/g siendo este carbón activado más efectivo para la eliminación del Pb^{2+} (ya visto en capítulo V).

En la segunda etapa tras aplicar un potencial de célula de 1V la cantidad de plomo adsorbido se ha incrementado en 4.78 mg/g y la concentración del plomo en la disolución ha disminuido a 2.17 mg/L, lo que implica una reducción adicional del 45.6 % con respecto a la obtenida en ausencia de potencial. En la tercera etapa, a 1.5 V, la concentración del plomo en la disolución pasa de 2.17mg/L a 0.70mg/L, lo que implica una reducción adicional del 3% en la concentración del plomo comparando con la segunda etapa alcanzándose una eliminación del plomo del 98.6%. En la última etapa a 2 V durante diez horas, se observa que no hay un cambio sobre la concentración del plomo comparando con la tercera etapa. Podemos entonces concluir que la aplicación de un potencial de 1.5 V es suficiente para eliminar el plomo que existe en la disolución.

En el caso de las telas de carbón activado EX20 y HST07 se observa un comportamiento similar al observado con los otros dos carbones, alcanzándose una reducción de la concentración de Pb^{2+} del 98% en la tercera etapa del proceso.

En definitiva, al cabo de 40 horas de tratamiento, se ha alcanzado una reducción notable de la concentración de plomo en la disolución para los cuatro carbones ensayados y que alcanza el 98% en todos los casos. Podemos observar que durante la primera etapa de adsorción el carbón activado EX27 presenta el mejor porcentaje de eliminación de plomo. Este resultado concuerda con la obtenido en el capítulo V y como ya se indica, puede explicarse por su mayor contenido en grupos oxigenados superficiales especialmente grupos tipo CO_2 (Tabla III.3). Estos grupos oxigenados superficiales, se ha visto que mejoran la interacción entre el Pb^{2+} y el carbón activado favoreciendo la adsorción. Como conclusión que podemos sacar a partir de estos resultados es que la electroadsorción mejora la capacidad de adsorción del material carbonoso al aplicar un potencial eléctrico controlado [1,5-16], obteniéndose una capacidad de adsorción similar independientemente de las características del carbón activado en las condiciones experimentales utilizados.

2.1.Estudio cinético

Con el fin de determinar la velocidad del proceso de electroadsorción del plomo sobre los cuatro carbones activados a pH 2 y en las condiciones de recirculación en la célula electroquímica, ha hecho un estudio cinético de los datos experimentales a los modelos

de pseudo-primero orden y pseudo-segundo orden [17,18]. Los resultados obtenidos para el modelo de pseudo-segundo orden se muestran en la Tabla VI.3.

Tabla VI.3. Los parámetros cinéticos pseudo-primero orden y pseudo segundo orden de adsorción /electroadsorción de plomo a pH 2. $C_0=50$ mg/L.

Tipo de carbón activado	potencial aplicado	pseudo-segundo orden				R^2
		$q_e(\text{exp})$ (mg/g)	$q_e(\text{cal})$ mg/g	k_2 ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\text{h}^{-1}$)	h $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	
W	0 V	0.72	1.33	0.288	0.509	0.9700
	1V	1.94	2.31	0.115	0.617	0.9995
	1.5 V	4.89	5.25	0.047	1.29	0.9774
EX27	0 V	2.51	2.86	0.243	1.99	0.9973
	1V	4.88	5.12	0.134	3.52	0.9995
EX20	0 V	1.68	2.33	0.119	0.648	0.9394
	1V	4.84	5.36	0.049	1.40	0.9918
HST07	0 V	0.60	0.82	0.342	0.230	0.9575
	1V	4.82	5.25	0.038	1.06	0.9919

El modelo pseudo-segundo orden se ajusta mejor que el pseudo primero- orden en todo el rango de datos experimentales. Además, las cantidades adsorbidas calculadas con el modelo pseudo-segundo orden presentan menos desviaciones respecto a los datos experimentales. Hay que tener en cuenta, sin embargo, que no se puede realizar la comparación directa de los datos cinéticos entre la adsorción y electroadsorción puesto que el carbón activado en la etapa de electroadsorción ya está con el Pb^{2+} adsorbido y la concentración es menor a la inicial. No obstante, si se compara la velocidad inicial (h) de adsorción con la de electroadsorción, se observa un aumento al aplicar un campo eléctrico. Por lo tanto, se concluyó que la electroadsorción podría mejorar no sólo capacidad de adsorción, sino también la velocidad de adsorción.

3. Electroadsorción a pH 5

La Figura VI.3 ilustra los resultados obtenidos en un experimento de electroadsorción de Pb^{2+} en concentración 50 mg/L a pH 5 siguiendo el mismo procedimiento que a pH 2. La Tabla VI.4 presenta los resultados obtenidos en las cuatro etapas de electroadsorción de plomo sin y aplicando diferentes potenciales de célula.

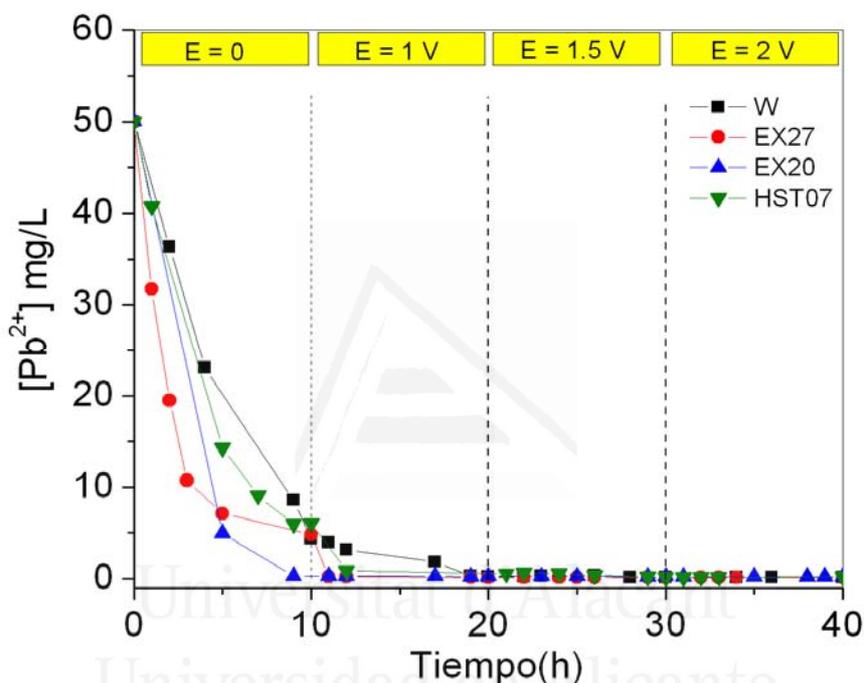


Figura VI.3. Concentración de plomo adsorbida frente el tiempo sobre los diferentes carbones activados a pH 5. $C_0 = 50$ mg/L.

Cuando se trabajó a pH 5, la concentración del plomo sobre los cuatro carbones activados disminuyó por encima del 88% en todos los carbones activados en ausencia de potencial. En el caso de la tela de carbón activado EX20 se alcanza la eliminación total del Pb^{2+} 99.4%. Cuando aplicamos un potencial de célula de 1 V y 1.5 V se observa que el porcentaje de eliminación de plomo para los cuatro diferentes carbones ha llegado un valor del 99%. A este pH el efecto del potencial es menos acusado puesto que la adsorción está ya muy favorecida en ausencia de campo eléctrico.

Tabla IV.4. Resultados obtenidos en la adsorción y electroadsorción para una concentración inicial de 50 mg/L de plomo.

Procedimiento	Tiempo (h)	CAs	q (mg/g)	[Pb] (mg/L)	% eliminación
Adsorción en ausencia de potencial	10	W	4.56	4.37	91.3
		EX27	4.52	4.85	90.3
		EX20	4.97	0.30	99.4
		HST07	4.40	6.04	87.9
Electroadsorción a 1 V	20	W	4.98	0.21	99.6
		EX27	4.98	0.17	99.7
		EX20	4.97	0.27	99.5
		HST07	4.95	0.54	98.9
Electroadsorción a 1.5 V	30	W	4.98	0.17	99.7
		EX27	4.99	0.15	99.7
		EX20	4.97	0.26	99.5
		HST07	4.98	0.20	99.6
Electroadsorción a 2 V	40	W	4.98	0.16	99.6
		EX27	4.99	0.13	99.7
		EX20	4.98	0.23	99.5
		HST07	4.98	0.17	99.7

La Figura VI.4 muestra la concentración de plomo frente el potencial aplicado sobre el proceso de adsorción sobre los cuatro carbones activados a pH 2. En estas condiciones se observa que hay un importante efecto del potencial aplicado sobre el proceso de adsorción de plomo. En el caso del carbón activado granular (W) se observa que cuando aplicamos un potencial de 1 V la concentración de plomo ha bajado hasta 30 mg/L y posteriormente tras aplicar un potencial de 1.5V la concentración de plomo ha disminuido hasta concentración cercana a 1 mg/L. Por otro lado, el comportamiento de las telas es similar, sin embargo, para un potencial aplicado menor que para el carbón activado granular (1 V), se consigue disminuir la concentración de plomo hasta valores similares. Se puede atribuir esta diferencia del comportamiento a que la telas del carbón

activado tienen más grupos oxigenados superficiales especialmente los grupos tipo CO_2 que el caso del carbón granular que favorecen la adsorción del plomo.

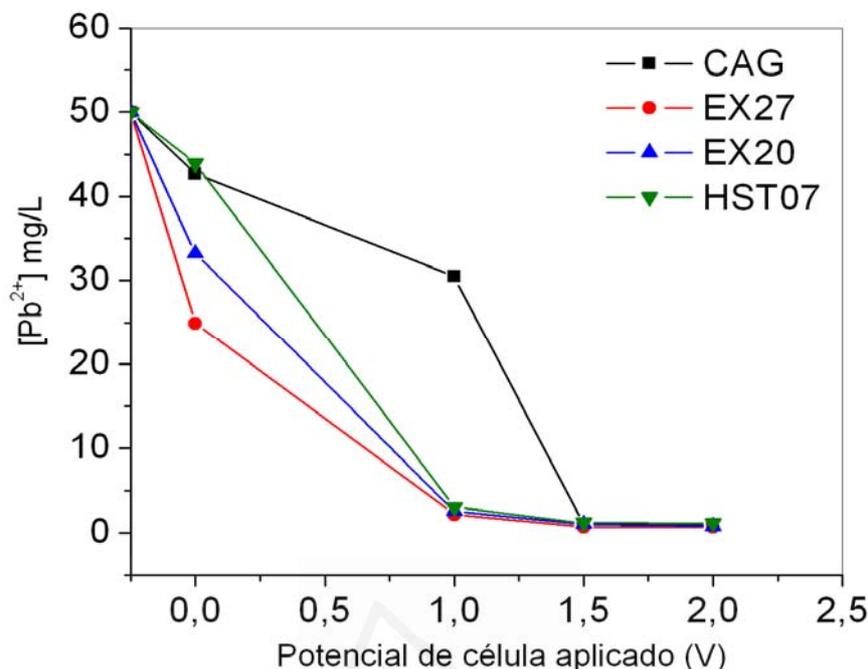


Figura VI.4. Concentración de plomo frente el potencial aplicado sobre los diferentes carbones activados a pH 2.

En el caso del pH 5, no se observa casi ningún efecto de potencial aplicado sobre los carbones estudiados. Se ve que la concentración del plomo disminuye de una manera aguda a circuito abierto. Este resultado contrasta con el obtenido a pH 2, debido a la presencia de los grupos carboxílicos que se encuentran desprotonados a este pH y pueden participar más fácilmente en el intercambio con el Pb^{2+} [19,20].

En la Figura VI.1 se observaba que la concentración de plomo disminuía drásticamente a partir de un potencial aplicado de célula de 2 V a pH 2 y 1.5 V a pH 5 en ausencia de carbón activado como consecuencia de las reacciones que se produciendo en los electrodos. Podemos confirmar que en los procesos de electroadsorción no hay efecto de estas reacciones puesto que existe un efecto favorable a potenciales más bajos.

4. Adsorción/Electroadsorción de plomo sobre el carbón activado modificado electroquímicamente

En el capítulo IV, hemos estudiado la modificación electroquímica de los diferentes carbones activados originales estudiados en esta tesis. Una de las conclusiones fue que el tratamiento anódico produce un incremento de los grupos oxigenados superficiales en los diferentes carbones activados, es decir que la aplicación de una corriente anódica incrementa la cantidad de grupos oxigenados superficiales y, por lo tanto, la cantidad total de oxígeno, especialmente los grupos carboxílicos que participan en la adsorción de plomo. Como se ha mostrado en la Figura V.11 (capítulo V), existe una relación entre la capacidad de adsorción máxima (q_{max}) y los grupos carboxílicos superficiales.

En este sentido, resulta muy interesante estudiar la adsorción de plomo sobre los carbones modificados anódicamente y comparar las capacidades de adsorción obtenidas con los carbones originales. Para este estudio se ha utilizado los carbones activados tratados anódicamente a 1A en los dos medios NaCl y HNO₃ que tienen mayor cantidad de grupos carboxílicos y comparar las capacidades de estas últimas con el carbón activado granular original.

Hemos estudiado la electroadsorción sobre dos muestras modificadas del carbón activado granular W (Wa1.0Cl⁻ y Wa1.0H⁺). Hay que señalar que hemos probado la electroadsorción solo sobre el carbón activado granular modificado, debido a la poca masa utilizada en la modificación electroquímica en el caso de las telas de carbón activado, que no ha sido suficiente para hacer el experimento de electroadsorción.

4.1. Adsorción sobre carbones activados modificados

La Tabla IV.5 muestra los resultados de cantidad adsorbida en equilibrio de Pb²⁺ junto con los valores de contenido en grupos oxigenados superficiales a los dos pHs estudiados en esta tesis y utilizando una concentración de Pb²⁺ inicial de 50 mg/L.

Se observa que, a pH 5 cuando se aumentan los grupos oxigenados, especialmente los grupos carboxílicos en todos los carbones de los diferentes carbones activados aumenta entre 5% y 30 % la capacidad de adsorción de plomo. Por el contrario a pH 2 no se

observa una modificación significativa sobre las capacidades de adsorción, debido que los sitios ácidos del carbón activado se encuentran protonados, disminuyendo la interacción con el Pb^{2+} . A pH 5 los grupos carboxílicos del carbón activado se encuentran desprotonados favoreciendo la interacción entre el Pb^{2+} . Podemos decir que la modificación electroquímica genera grupos carboxílicos sobre la superficie de los carbones activados originales y como consecuencia es mejor la eliminación del plomo. Un resultado sorprendente es el obtenido con la tela de carbón activado EX27 que no se observa el mismo efecto que con los otros carbones activados.

Tabla V1.5. Contenido en grupos oxigenados superficiales y capacidades de adsorción de Pb^{2+} sobre diferentes carbones activados modificados electroquímicamente a diferentes pHs. $C_0=50$ mg/L.

Muestra	CO $\mu\text{mol/g}$	CO ₂ $\mu\text{mol/g}$	O $\mu\text{mol/g}$	Carboxílicos $\mu\text{mol/g}$	q (pH5) mg/g	q (pH2) mg/g
W	617	257	1131	115	3.3	1.26
Wa1.0H ⁺	2870	1560	5990	626	3.9	1.49
Wa1.0Cl ⁻	3340	1440	6220	641	4.3	1.84
EX27	1370	665	2700	272	4.3	2.60
Ex27a1.0H ⁺	3450	2470	8390	998	3.9	2.79
EX27a1.0Cl ⁻	4560	2630	9820	1172	4.5	2.85
EX20	1420	536	2492	263	3.6	1.75
EX20a1.0H ⁺	3090	1760	6610	950	4.2	1.32
EX20a1.0Cl ⁻	4280	2230	8740	1300	4.7	1.62
HST07	1490	595	2680	219	3.7	1.05
HST07a1.0H ⁺	3190	1560	6310	701	3.9	0.98
HST07a1.0Cl ⁻	3930	2480	8890	700	4.0	0.92

4.2. Electroadsorción sobre carbones activados modificados

En el caso de los experimentos de electroadsorción sobre los carbones activados granulares modificados (Wa1.0Cl⁻ y Wa1.0H⁺) hemos seguido el mismo procedimiento utilizado en los experimentos realizados sobre carbones activados originales. Este estudio se ha realizado a pH 2, ya que a pH 5 solo la adsorción produce prácticamente la

eliminación del plomo en la disolución, y por tanto, no tiene sentido estudiar la electroadsorción a este pH. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura VI.5.

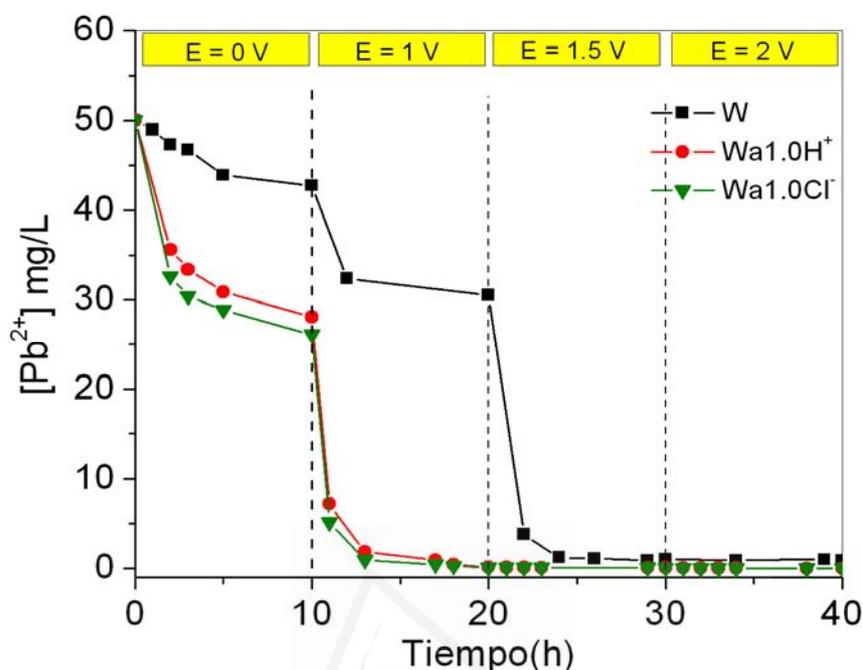


Figura VI.5. Concentración de plomo frente el tiempo en un proceso de adsorción seguido de electroadsorción a pH 2 sobre el carbón activado granular con W original y modificados electroquímicamente. $C_0 = 50$ mg/L.

En la figura VI.5 se muestra la concentración del plomo frente el tiempo en un proceso de adsorción seguido de electroadsorción sobre el carbón activado granular original (W) y tratado anódicamente (Wa1.0Cl⁻ y Wa1.0H⁺). Se observa una disminución importante de la concentración de plomo cuando se utiliza un carbón activado modificado electroquímicamente comparando con el carbón activado original (W). Los resultados sacados a partir de esta Figura VI.5 se resumen en la Tabla V1.6.

La Tabla V1.6 muestra, que en la primera etapa (ausencia del potencial) hay una disminución de la concentración del plomo en los carbones modificados comparando con el carbón original lo que corrobora el efecto de los grupos carboxílicos como responsable de la mayor interacción del Pb²⁺. Tras aplicar un potencial de 1V se ve que la concentración en disolución sigue disminuyendo siendo muy importante en el caso de los carbones modificados alcanzándose la eliminación total del plomo. El efecto del

potencial se puede explicar considerando que el carbón activado se pone en la proximidad del cátodo y por tanto, la densidad de carga negativa de la superficie del carbón activado es mejor en las condiciones de electroadsorción. Podemos explicar este resultado que cuando se introducen una mayor cantidad de grupos oxigenados superficiales hace que se mejore la capacidad de intercambio con el plomo.

Tabla VI.6. Resultados obtenidos para los procesos de adsorción y electroadsorción de plomo sobre un carbón activado granular original (W) y tratado anódicamente (Wa1.0Cl⁻ y Wa1.0H⁺) para una concentración inicial de 50 mg/L de plomo.

Procedimiento	Tiempo (h)	CAs	q (mg/g)	[Pb] (mg/L)	% eliminación
Adsorción en ausencia de potencial	10	W	0.72	42.7	14.6
		Wa1.0H ⁺	2.18	28.1	43.8
		Wa1.0Cl ⁻	2.38	26.1	47.8
Electroadsorción a 1 V	20	W	1.95	30.5	39.0
		Wa1.0H ⁺	4.98	0.13	99.7
		Wa1.0Cl ⁻	4.99	0.10	99.8
Electroadsorción a 1.5 V	30	W	4.89	1.03	98
		Wa1.0H ⁺	4.99	0.07	99.8
		Wa1.0Cl ⁻	4.996	0.04	99.9
Electroadsorción a 2 V	40	W	4.91	0.88	98.2
		Wa1.0H ⁺	4.997	0.03	99.9
		Wa1.0Cl ⁻	4.998	0.02	99.98

IV. Conclusiones

- El plomo sufre reacciones electroquímicas a potenciales de célula de 2 V a pH 2 y 1.5 V A pH 5 en ausencia de carbón activado.
- La electroadsorción mejora la capacidad de adsorción de plomo en todos los carbones activados, obteniéndose porcentajes de eliminación muy importantes próximas al 99% comparando con la adsorción.
- El modelo cinético de pseudo-segundo orden presenta un mejor ajuste de los datos experimentales que el modelo de pseudo-primero orden para el proceso de electroadsorción del plomo a pH 2. La velocidad inicial de adsorción se ve fuertemente incrementada por aplicación de un campo eléctrico adecuado.
- La presencia de grupos oxigenados superficiales obtenidos electroquímicamente mejora la capacidad de adsorción del carbón activado y está se mejora en presencia de un campo eléctrico. Además, los grupos ácidos introducidos electroquímicamente mejoran la capacidad de intercambio con el Pb^{2+} .

Universidad de Alicante

V.Referencias

- [1] Sekar M, Sakthi V, Rengaraj S. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell. *J Colloid Interface Sci* 2004;279:307-13.
- [2] Dwivedi CP, Sahu J, Mohanty C, Mohan BR, Meikap B. Column performance of granular activated carbon packed bed for Pb (II) removal. *J Hazard Mater* 2008;156:596-603.
- [3] Bain EJ, Calo JM, Spitz-Steinberg R, Kirchner J, Axén J. Electrosorption/Electrodesorption of Arsenic on a Granular Activated Carbon in the Presence of Other Heavy Metals†. *Energy Fuels* 2010;24:3415-21.
- [4] Li X, Pletcher D, Walsh FC. Electrodeposited lead dioxide coatings. *Chem Soc Rev* 2011;40:3879-94.
- [5] Han Y, Quan X, Ruan X, Zhang W. Integrated electrochemically enhanced adsorption with electrochemical regeneration for removal of acid orange 7 using activated carbon fibers. *Separation and Purification Technology* 2008;59:43-9.
- [6] Yang J, Zhao Y, Zhang C, Hu Y, Zhou M. Electrosorption driven by microbial fuel cells without electric grid energy consumption for simultaneous phenol removal and wastewater treatment. *Electrochemistry Communications* 2013;34:121-4.
- [7] Ban A, Schafer A, Wendt H. Fundamentals of electrosorption on activated carbon for wastewater treatment of industrial effluents. *J Appl Electrochem* 1998;28:227-36.
- [8] Ania CO, Béguin F. Mechanism of adsorption and electrosorption of bentazone on activated carbon cloth in aqueous solutions. *Water Res* 2007;41:3372-80.

- [9] Afkhami A, Conway BE. Investigation of removal of Cr (VI), Mo (VI), W (VI), V (IV), and V (V) oxy-ions from industrial waste-waters by adsorption and electrosorption at high-area carbon cloth. *J Colloid Interface Sci* 2002;251:248-55.
- [10] Xu Y, Zondlo JW, Finklea HO, Brenneister A. Electrosorption of uranium on carbon fibers as a means of environmental remediation. *Fuel Process Technol* 2000;68:189-208.
- [11] Han Y, Quan X, Chen S, Zhao H, Cui C, Zhao Y. Electrochemically enhanced adsorption of aniline on activated carbon fibers. *Separation and purification technology* 2006;50:365-72.
- [12] Han Y, Quan X, Chen S, Wang S, Zhang Y. Electrochemical enhancement of adsorption capacity of activated carbon fibers and their surface physicochemical characterizations. *Electrochim Acta* 2007;52:3075-81.
- [13] Kitous O, Cheikh A, Lounici H, Grib H, Pauss A, Mameri N. Application of the electrosorption technique to remove Metribuzin pesticide. *J Hazard Mater* 2009;161:1035-9.
- [14] Afkhami A. Adsorption and electrosorption of nitrate and nitrite on high-area carbon cloth: an approach to purification of water and waste-water samples. *Carbon* 2003;41:1320-2.
- [15] McGuire J, Dwiggin CF, Fedkiw PS. The electrosorption of phenol onto activated carbon. *J Appl Electrochem* 1985;15:53-62.
- [16] Ayranci E, Conway BE. Adsorption and electrosorption of ethyl xanthate and thiocyanate anions at high-area carbon-cloth electrodes studied by in situ UV spectroscopy: development of procedures for wastewater purification. *Anal Chem* 2001;73:1181-9.
- [17] Kalavathy MH, Karthikeyan T, Rajgopal S, Miranda LR. Kinetic and isotherm studies of Cu(II) adsorption onto H₃PO₄-activated rubber wood sawdust. *J Colloid Interface Sci* 2005;292:354-62.

[18] Li Y, Di Z, Ding J, Wu D, Luan Z, Zhu Y. Adsorption thermodynamic, kinetic and desorption studies of Pb^{2+} on carbon nanotubes. *Water Res* 2005;39:605-9.

[19] Rivera-Utrilla J, Sánchez-Polo M. Adsorption of Cr(III) on ozonised activated carbon. Importance of $C\pi$ —cation interactions. *Water Res* 2003;37:3335-40.

[20] Sanchez-Polo M, Rivera-Utrilla J. Adsorbent-adsorbate interactions in the adsorption of Cd (II) and Hg (II) on ozonized activated carbons. *Environ Sci Technol* 2002;36:3850-4.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Capítulo VII:
Conclusiones generales

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Capítulo VII: Conclusiones generales

A continuación, se van a presentar las conclusiones generales obtenidas de esta memoria de tesis, los cuales han sido discutidos en los capítulos anteriores.

1. A partir del estudio de la caracterización de la textura porosa y de la química superficial de los materiales carbonosos seleccionados en este trabajo (W; EX27; EX20; HST07) se puede destacar las siguientes conclusiones:

Las telas de carbón activado (EX27; EX20; HST07) presentan isothermas de tipo I que corresponden a materiales con una gran contribución de microporosidad, mientras que el carbón activado granular (W) presenta isoterma con cierto carácter de isothermas de tipo IV, lo cual indica la presencia de mesoporos. Se concluye también que la tela de carbón activado EX27 tiene una mayor área específica y mayor cantidad de los grupos oxigenados superficiales comparando con los otros carbones activados.

Las telas de carbón activado presentan una elevada microporosidad con un tamaño de poro alrededor de 4 Å, mientras el carbón activado granular W muestra el mayor tamaño de poro de alrededor 10 Å.

Los valores de pH_{PZC} de carbones activados estudiados ponen de manifiesto una naturaleza predominantemente básica, excepto la tela de carbón activado EX27 que presenta un pH ligeramente ácido.

2. Se ha realizado un estudio de la modificación electroquímica de los diferentes carbones activados donde se ha mostrado lo siguiente:

El tratamiento anódico produce un incremento de los grupos oxigenados superficiales, tanto los que se desprenden dando CO_2 como los que lo hacen dando CO , y, por tanto, la cantidad total de oxígeno superficial (O). El grado de

oxidación observado para el tratamiento anódico es mayor en el caso de las telas de carbón activado que el carbón activado granular como consecuencia de la mayor carga por unidad de masa utilizada (o densidad de corriente). Dicha oxidación anódica es el resultado de la combinación de las oxidaciones directa e indirecta, por las especies oxidantes electrogeneradas.

El tratamiento catódico produce un aumento del contenido en grupos oxigenados superficiales en el caso del carbón activado granular, y una ligera modificación en el caso de las telas del carbón activado en la evolución observada de los grupos oxigenados como CO_2 y CO . En este último caso, se puede concluir que el tratamiento catódico no es adecuado para la modificación electroquímica de estos materiales en las condiciones experimentales realizadas en este trabajo.

El método electroquímico permite la modificación selectiva tanto de la naturaleza como de la cantidad de los grupos oxigenados superficiales, sin modificar sensiblemente la textura porosa del carbón activado, además de poder generar mayores cantidades de grupos oxigenados, ha mostrado de ser más eficiente, progresivo y controlado que la oxidación química convencional (con HNO_3 y $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ y H_2O_2).

Del estudio voltamétrico, se ha probado que la modificación anódica en filtro prensa de los diferentes carbones activados estudiados en este trabajo, es un método efectivo para la generación de pseudocapacidad, produciendo un aumento de la capacidad específica de los materiales carbonosos.

3. Se ha realizado el estudio de la adsorción de plomo sobre los diferentes carbones activados donde se han presentado una elevada capacidad para adsorber el plomo, influenciada por el pH.

Se lograron capacidades de adsorción de plomo bastantes altas a pH 5, de todos los carbones estudiados, la tela de carbón activado EX27, es el que ha mostrado una mayor capacidad de adsorción, debido a su elevada área superficial y a la presencia de mayores grupos ácidos en su superficie.

Los resultados experimentales de las isothermas se correlacionaron mejor con el modelo de Langmuir, en el cual representa una adsorción en monocapa, y permite establecer que el proceso de adsorción del plomo se realiza en centros activos, energéticamente homogéneos.

Además, el estudio de la cinética del proceso de adsorción del plomo sobre dos carbones activados con conformaciones distintas (EX27 y W), se realizó analizando los datos obtenidos mediante dos modelos cinéticos diferentes. El pseudo segundo orden fue el mejor modelo cinético que describió el proceso de adsorción. El carbón activado que presentó una mayor velocidad de adsorción a pH 2 fue el granular como consecuencia del mayor tamaño de poros. A pH 5 no se observan diferencias significativas en la velocidad de adsorción en ambos tipos de carbones activados, lo que puede deberse a que, a este pH, predomina el mecanismo de intercambio iónico.

4. El plomo sufre reacciones electroquímicas en ausencia de carbón activado al aplicar una diferencia de potencial, mostrando valores diferentes dependiendo del pH de trabajo. Del estudio de la electroadsorción del plomo sobre los carbones activados se deduce que la presencia de un campo mejora la capacidad de adsorción de plomo, obteniéndose porcentajes de eliminación próximos al 99%. Por otro lado, la presencia de grupos oxigenados superficiales especialmente los grupos ácidos obtenidos de la modificación electroquímica mejora la capacidad de adsorción del carbón activado granular, dicha capacidad, se mejora aun en presencia de un campo eléctrico (electroadsorción).