



UNIVERSIDAD DE OVIEDO

Programa de Doctorado de Ciencia y Tecnología
de Materiales

UNA NUEVA GENERACIÓN DE CARBONES ACTIVADOS
DE ALTAS PRESTACIONES PARA APLICACIONES
MEDIOAMBIENTALES

TESIS DOCTORAL

NATALIA GARCÍA ASENJO

JUNIO 2014



UNIVERSIDAD DE OVIEDO

Programa de Doctorado de Ciencia y Tecnología
de Materiales

UNA NUEVA GENERACIÓN DE CARBONES ACTIVADOS
DE ALTAS PRESTACIONES PARA APLICACIONES
MEDIOAMBIENTALES

TESIS DOCTORAL

Rosa Menéndez
Ricardo Santamaría



Vicerrectorado de Internacionalización
y Postgrado
Universidad de Oviedo





RESUMEN DEL CONTENIDO DE TESIS DOCTORAL

1.- Título de la Tesis	
Español: Una nueva generación de carbones activados de altas prestaciones para aplicaciones medioambientales.	Inglés: A new generation of high-performance activated carbons for environmental applications

2.- Autora	
Nombre: Virginia Natalia García Asenjo	DNI:
Programa de Doctorado: Ciencia y Tecnología de Materiales (Interdepartamental)	
Órgano responsable: Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica	

RESUMEN (en español)

En esta Tesis Doctoral se empleó como material precursor de carbón activado la brea de aceite de antraceno. Los carbones activados resultantes presentaron unas características texturales sorprendentes, elevadas áreas superficiales y un buen desarrollo de porosidad. A continuación se probaron como adsorbentes en procesos de adsorción en fase líquida para la eliminación de compuestos orgánicos (benceno y tolueno) y se encontró que su capacidad de adsorción estaba entre las más altas descritas en la literatura alcanzando valores de 860 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ y 1200 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ para benceno y tolueno, respectivamente y de 1200 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ para la adsorción conjunta de benceno y tolueno en aguas residuales industriales. También se observó que la cinética de adsorción de estos experimentos realizados en discontinuo ("batch") era extraordinariamente rápida y que se ajustaba a un modelo de pseudosegundo orden. Este alto rendimiento cinético se atribuyó a la presencia combinada de microporos y mesoporos en los carbones activados. Por último, se analizó el potencial de estos carbones activados en la degradación fotocatalítica de fenol en disolución acuosa cuando se empleaba como fotocatalizador mezclas físicas de CA y TiO_2 . Se encontró que la aparente sinergia del CA sobre las partículas de TiO_2 procedía de una simplificación errónea de la ecuación de Langmuir-Hinshelwood a la ecuación de primer orden. Por tanto en estas mezclas físicas el CA simplemente reduce el efecto inhibitorio de la concentración de fenol por disminución de su valor inicial pero no tiene ningún efecto sinérgico.

RESUMEN (en Inglés)

In this thesis, anthracene oil was used as a precursor material of activated carbon. The resulting activated carbons showed surprising textural characteristics, such as a high surface area and a good micropore and mesopore development. The activated carbons were tested for adsorption processes in liquid phase and for the removal of organic compounds (benzene and toluene) and their adsorption capacity was found to be among the highest ever reported in the literature, reaching values of up to 860 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ and 1200 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively, and 1200 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ for the combined adsorption of benzene and toluene from an industrial wastewater. It was also observed that the adsorption kinetics in the batch experiments was extremely fast and was in accordance with the pseudo-second order kinetic model. This high kinetic performance was attributed to the combined presence of micropores and mesopores in the activated carbons. Finally, the potential of these activated carbons for the catalytic degradation of phenol in aqueous solution was analyzed when they were used as photocatalysts in physical mixtures of CA and TiO_2 . It was found that the apparent synergy between the CA and TiO_2 particles resulted from an erroneous simplification of the Langmuir-Hinshelwood equation to a first order equation. Thus in physical mixtures, the CA merely reduces the inhibitory effect of the phenol concentration by decreasing its initial value but there is no synergistic effect.

SR. DIRECTOR DE DEPARTAMENTO DE CIENCIA DE LOS MATERIALES E INGENIERIA METALURGICA



Vicerrectorado de Internacionalización
y Postgrado
Universidad de Oviedo





Vicerrectorado de Internacionalización
y Postgrado
Universidad de Oviedo





**ACEPTACIÓN COAUTORES PRESENTACIÓN TRABAJOS FORMANDO
PARTE DE TESIS DOCTORAL COMO COMPENDIO DE PUBLICACIONES**

1.- Datos personales del coautor		
Apellidos: Menéndez López	Nombre: Rosa María	
DNI/Pasaporte/NIE:	Teléfono	Correo electrónico

2.- Publicaciones que formarán parte de la tesis y de las que es coautor
"Synthesis of activated carbons by chemical activation of new anthracene oil-based pitches and their optimization by response surface methodology". <i>Fuel Processing Technology, Volume 92, Issue 10, October 2011, Pages 1987-1992</i>
"High performance activated carbon for benzene/toluene adsorption from industrial wastewater" <i>Journal of Hazardous Materials, Volume 192, Issue 3, 15 September 2011, Pages 1525-1532</i>
"Correct use of the Langmuir–Hinshelwood equation for proving the absence of a synergy effect in the photocatalytic degradation of phenol on a suspended mixture of titania and activated carbon" <i>Carbon, Volume 55, April 2013, Pages 62-69</i>

FOR - MAT - VOA - 035

ACEPTACIÓN:
Acepto que las publicaciones anteriores formen parte de la tesis doctoral titulada "Una nueva generación de carbones activados de altas prestaciones para aplicaciones medioambientales"
Y elaborada por D ^a Virginia Natalia García Asenjo
Firma
Oviedo, a 30 de mayo de 2014



Vicerrectorado de Internacionalización
y Postgrado
Universidad de Oviedo






**ACEPTACIÓN COAUTORES PRESENTACIÓN TRABAJOS FORMANDO
PARTE DE TESIS DOCTORAL COMO COMPENDIO DE PUBLICACIONES**

1.- Datos personales del coautor		
Apellidos: Santamaría Ramírez	Nombre: Ricardo	
DNI/Pasaporte/NIE:	Teléfono	Correo electrónico

2.- Publicaciones que formarán parte de la tesis y de las que es coautor
"Synthesis of activated carbons by chemical activation of new anthracene oil-based pitches and their optimization by response surface methodology". <i>Fuel Processing Technology</i> , Volume 92, Issue 10, October 2011, Pages 1987-1992
"High performance activated carbon for benzene/toluene adsorption from industrial wastewater" <i>Journal of Hazardous Materials</i> , Volume 192, Issue 3, 15 September 2011, Pages 1525-1532
"Correct use of the Langmuir-Hinshelwood equation for proving the absence of a synergy effect in the photocatalytic degradation of phenol on a suspended mixture of titania and activated carbon" <i>Carbon</i> , Volume 55, April 2013, Pages 62-69

FOR-MAT-VOA-035

ACEPTACIÓN:	
Acepto que las publicaciones anteriores formen parte de la tesis doctoral titulada "Una nueva generación de carbones activados de altas prestaciones para aplicaciones medioambientales"	
Y elaborada por D ^a Virginia Natalia García Asenjo	
<p style="text-align: center;">Firma </p>	Oviedo, a 30 de mayo de 2014



Vicerrectorado de Internacionalización
y Postgrado
Universidad de Oviedo





**ACEPTACIÓN COAUTORES PRESENTACIÓN TRABAJOS FORMANDO
PARTE DE TESIS DOCTORAL COMO COMPENDIO DE PUBLICACIONES**

1.- Datos personales del coautor		
Apellidos: Blanco Rodríguez	Nombre: Clara	
DNI/Pasaporte/NIE:	Teléfono	Correo electrónico

2.- Publicaciones que formarán parte de la tesis y de las que es coautor
"Synthesis of activated carbons by chemical activation of new anthracene oil-based pitches and their optimization by response surface methodology". <i>Fuel Processing Technology</i> , Volume 92, Issue 10, October 2011, Pages 1987-1992
"High performance activated carbon for benzene/toluene adsorption from industrial wastewater" <i>Journal of Hazardous Materials</i> , Volume 192, Issue 3, 15 September 2011, Pages 1525-1532
"Correct use of the Langmuir-Hinshelwood equation for proving the absence of a synergy effect in the photocatalytic degradation of phenol on a suspended mixture of titania and activated carbon" <i>Carbon</i> , Volume 55, April 2013, Pages 62-69

ACEPTACIÓN:	
Acepto que las publicaciones anteriores formen parte de la tesis doctoral titulada "Una nueva generación de carbones activados de altas prestaciones para aplicaciones medioambientales"	
Y elaborada por D ^a Virginia Natalia García Asenjo	
Firma	Oviedo, a 30 de mayo de 2014

FOR- MAT-VOA-035



Vicerrectorado de Internacionalización
y Postgrado
Universidad de Oviedo





**ACEPTACIÓN COAUTORES PRESENTACIÓN TRABAJOS FORMANDO
PARTE DE TESIS DOCTORAL COMO COMPENDIO DE PUBLICACIONES**

1.- Datos personales del coautor		
Apellidos: Granda Ferreira	Nombre: Marcos	
DNI/Pasaporte/NIE:	Teléfono	Correo electrónico

2.- Publicaciones que formarán parte de la tesis y de las que es coautor
"Synthesis of activated carbons by chemical activation of new anthracene oil-based pitches and their optimization by response surface methodology". <i>Fuel Processing Technology</i> , Volume 92, Issue 10, October 2011, Pages 1987-1992
"High performance activated carbon for benzene/toluene adsorption from industrial wastewater" <i>Journal of Hazardous Materials</i> , Volume 192, Issue 3, 15 September 2011, Pages 1525-1532
"Correct use of the Langmuir-Hinshelwood equation for proving the absence of a synergy effect in the photocatalytic degradation of phenol on a suspended mixture of titania and activated carbon" <i>Carbon</i> , Volume 55, April 2013, Pages 62-69

ACEPTACIÓN:
Acepto que las publicaciones anteriores formen parte de la tesis doctoral titulada "Una nueva generación de carbones activados de altas prestaciones para aplicaciones medioambientales"
Y elaborada por D ^a Virginia Natalia García Asenjo
Firma
Oviedo, a 30 de mayo de 2014

FOR- MAT-VOA-035



Vicerrectorado de Internacionalización
y Postgrado
Universidad de Oviedo





**ACEPTACIÓN COAUTORES PRESENTACIÓN TRABAJOS FORMANDO
PARTE DE TESIS DOCTORAL COMO COMPENDIO DE PUBLICACIONES**

1.- Datos personales del coautor		
Apellidos: Álvarez Rodríguez	Nombre: Patricia	
DNI/Pasaporte/NIE:	Teléfono	Correo electrónico

2.- Publicaciones que formarán parte de la tesis y de las que es coautor
"Synthesis of activated carbons by chemical activation of new anthracene oil-based pitches and their optimization by response surface methodology". <i>Fuel Processing Technology, Volume 92, Issue 10, October 2011, Pages 1987-1992</i>
"High performance activated carbon for benzene/toluene adsorption from industrial wastewater" <i>Journal of Hazardous Materials, Volume 192, Issue 3, 15 September 2011, Pages 1525-1532</i>
"Correct use of the Langmuir–Hinshelwood equation for proving the absence of a synergy effect in the photocatalytic degradation of phenol on a suspended mixture of titania and activated carbon" <i>Carbon, Volume 55, April 2013, Pages 62-69</i>

ACEPTACIÓN:
Acepto que las publicaciones anteriores formen parte de la tesis doctoral titulada "Una nueva generación de carbones activados de altas prestaciones para aplicaciones medioambientales"
Y elaborada por D ^a Virginia Natalia García Asenjo
Oviedo, a 30 de mayo de 2014

FOR-MAT-VOA-035



Vicerrectorado de Internacionalización
y Postgrado
Universidad de Oviedo





**ACEPTACIÓN COAUTORES PRESENTACIÓN TRABAJOS FORMANDO
PARTE DE TESIS DOCTORAL COMO COMPENDIO DE PUBLICACIONES**

1.- Datos personales del coautor		
Apellidos: Botas Velasco	Nombre: Cristina	
DNI/Pasaporte/NIE:	Teléfono	Correo electrónico

2.- Publicaciones que formarán parte de la tesis y de las que es coautor
"Synthesis of activated carbons by chemical activation of new anthracene oil-based pitches and their optimization by response surface methodology". <i>Fuel Processing Technology</i> , Volume 92, Issue 10, October 2011, Pages 1987-1992

FOR- MAT-VOA-035

ACEPTACIÓN:
Acepto que las publicaciones anteriores formen parte de la tesis doctoral titulada "Una nueva generación de carbones activados de altas prestaciones para aplicaciones medioambientales" Y elaborada por Dª Virginia Natalia García Asenjo
Firma
Oviedo, a 30 de mayo de 2014



Vicerrectorado de Internacionalización
y Postgrado
Universidad de Oviedo



*“En lo tocante a la ciencia, la autoridad de un millar no supera el
humilde razonamiento de una sola persona”*

Galileo Galilei

A mi familia

Agradecimientos

Quiero expresar mi mayor agradecimiento a los doctores *Dña. Rosa Méndez López* y *D. Ricardo Santamaría Ramírez*, bajo cuya dirección se ha llevado a cabo este trabajo, por su constante apoyo y asesoramiento a lo largo de estos años. Gracias *Rosa* por brindarme la oportunidad de trabajar en tu grupo de investigación y por combinar perfectamente la difícil labor de directora y amiga. Gracias *Ricardo* por guiarme en el mundo de la investigación y por estar siempre disponible y dispuesto a ayudar en todo lo necesario.

Al *Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)* por permitir el desarrollo de este trabajo en el *Instituto Nacional del Carbón (INCAR)* y al *Ministerio de Economía y Competitividad* por financiar el proyecto CONSOLIDER INGENIO 2010 MULTICAT (CSD 2009-00500), dentro del cual se enmarca esta Tesis así como a todos los participantes del mismo con los que he tenido el placer de colaborar.

A los doctores *Dña. Clara Blanco* y *D. Marcos Granda* por su apoyo científico y por su trato siempre amable y cercano. También quiero agradecer a la doctora *Dña. Patricia Álvarez* su inestimable ayuda en la elaboración de mi primer artículo científico.

A los doctores *D. Avelino Corma* y *D. Hermenegildo García* por permitirme realizar una estancia en su grupo, la cual fue muy enriquecedora, tanto desde el punto de vista científico como personal. A todos los miembros del Laboratorio de Fotoquímica del Instituto de Tecnología Química (ITQ) de Valencia por hacerme sentir como en casa y muy especialmente a *Abde* por

demostrarme que cuando menos te lo esperas puedes encontrar a seres excepcionales que entran en tu vida para quedarse.

Mi más sincero agradecimiento a todos los compañeros de laboratorio con los que he tenido el placer de coincidir a lo largo de estos años así como a todo el personal del INCAR (administrativos, técnicos, científicos) que de una u otra forma han hecho de mi estancia en el centro una experiencia bonita e irrepetible.

A las que ya estabais cuando comencé mi andadura en el INCAR, *Tere Isa, Silvia y Alba*, por acogerme tan afectuosamente y hacerme sentir parte integrante del grupo desde el primer día, especialmente a *Alba* que a pesar del corto tiempo que coincidimos se ha convertido en mi confidente y amiga para toda la vida.

A mis tres mosqueteros, *Cristina, Noel y David* con los que compartí mis mejores años en el INCAR. No tengo palabras para agradecer vuestra ayuda y cariño incondicional tanto dentro como fuera del laboratorio. Siempre formareis parte de mi vida.

También quiero agradecer a mis compañeros de laboratorio actuales *Zoraida, Patricia D., Uriel y Matías* su contribución al buen “rollo” general del grupo que hacen que tanto los momentos de trabajo como los de ocio sean amenos y productivos. A *Dani*, por ser una de las personas más nobles y trabajadoras que conozco ¡No cambies nunca! Tu bondad te hace único.

A mis niñas, *Patri B., Ana y Lau* por ser buenas compañeras y mejores amigas. *Patri*, eres supertrabajadora y resolutiva, gracias por estar siempre disponible para todo y por aportarme eso tan extraño que la gente llama “sentido común”. *Ana*, para mi representas la inocencia, la motivación y el entusiasmo por el trabajo, gracias por transmitirme un poquito de todo eso... y *Lau*, tú como quien dice acabas de llegar pero has sido toda una inyección de

vitalidad, positividad y optimismo. En muy poco tiempo te he cogido muchísimo cariño, gracias por darme cada día ese chute de energía.

A mi familia. A mis *padres* que lo son todo para mí, gracias por los valores que me habéis inculcado y por vuestro amor y apoyo constante. A mi hermano *Jose* que es mi tesorín y a mi compañero, amigo y pareja en la vida, *Piquín*, gracias por tu amor infinito...

Índice

Lista de Figuras.....	V
Lista de Tablas.....	VII
Resumen	IX
Abstract.....	XI
ORGANIZACIÓN DE LA MEMORIA	1
INTRODUCCIÓN.....	5
1. Adsorción en fase líquida	8
1.1 Fundamentos de la adsorción en fase líquida	8
1.2 Factores que influyen en la adsorción en fase líquida	11
1.3 Cinética de adsorción.....	13
1.3.1 Modelos cinéticos.....	14
1.4 Equilibrio de adsorción	17
1.4.1 Tipos de isothermas de adsorción.....	18
2. Material adsorbente: Carbón Activado	24
2.1 Propiedades.....	26
2.2 Preparación del carbón activado	29
2.2.1 Material precursor	29

2.2.2 Métodos de activación.....	31
3. Procesos de oxidación avanzada: Fotocatálisis	34
3.1 Fotocatálisis heterogénea.....	36
3.1.1 Parámetros de operación en los procesos fotocatalíticos.....	41
3.1.2 Dioxido de titanio	44
3.1.3 El papel de los materiales de carbono en la fotocatálisis	47
OBJETIVOS.....	53
EXPERIMENTAL	57
1. Productos de partida.....	59
1.1 Breas de aceite de antraceno.....	59
1.2 Carbones activados.....	59
2. Caracterización de las breas	60
2.1 Determinación del punto de reblandecimiento	60
2.2 Análisis Inmediato y Elemental.....	61
2.3 Determinación de la Solubilidad en N-metil-2-pirrolidona	62
2.4 Análisis Termogravimétrico	62
3. Caracterización de los carbones activados	63
3.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	63
3.2 Adsorción Física de Gases	63
3.2.1 Área superficial.....	64
3.2.2 Volumen de microporos	65

3.2.3 Volumen de mesoporos.....	66
3.2.4 desorción térmica programada (TPD)	67
4. Experimentos de adsorción y fotocátalisis	68
4.1 Compuestos orgánicos empleados	68
4.2 Experimentos de adsorción	69
4.2.1 Cinética de adsorción.....	70
4.2.2 Experimentos de adsorción en el equilibrio	72
4.2.3 Experimentos de fotocátalisis.....	72
5. Técnicas analíticas de caracterización de los compuestos orgánicos	75
5.1 Cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC)	75
5.1.1 Determinación de benceno y tolueno.....	76
5.1.2 Determinación de fenol	76
5.2 Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-VIS)	76
5.2.1 Determinación de benceno y tolueno.....	77
RESULTADOS	79
Artículo I	81
Artículo II	101
Artículo III	127
CONCLUSIONES	149
BIBLIOGRAFÍA	155
ANEXO.....	171

Lista de Figuras

	Introducción	página
Figura 1.	Etapas de adsorción desde un punto de vista cinético.	13
Figura 2.	Clasificación de Giles de las isothermas de adsorción en disolución.	19
Figura 3.	Tipos de adsorbentes.	25
Figura 4.	Esquema de la microestructura de un carbón activado.	27
Figura 5.	Clasificación de los Procesos de Oxidación Avanzada.	35
Figura 6.	Etapas del proceso de fotocatalisis heterogénea en un semiconductor tipo n.	37
Figura 7.	Posición de las bandas de conducción y de valencia de los diferentes semiconductores. Figura adaptada de [63-64].	38
Figura 8.	Efecto del apantallamiento (en gris) en función de la posición de la fuente de iluminación en reactores fotocatalíticos para tratamiento de aguas. Figura tomada de [64].	44
Figura 9.	Grupos funcionales oxigenados del carbón activado, y sus temperaturas de descomposición en TPD.	67
Figura 10.	Dispositivo de adsorción tipo jeringa para los experimentos de adsorción de benceno y tolueno con carbón activado.	71
Figura 11.	Esquema del sistema de fotocatalisis empleado en la fotodegradación del fenol.	73
Figura 12.	Variación de la concentración de fenol con el tiempo,	74

	tanto en la fase de adsorción como en la reacción de fotocatalisis.	
Figura 13	Isoterma de adsorción del fenol en el carbón activado Merck.	75
Figura 14	Esquema del proceso de obtención de las breas de aceite de antraceno tanto isotropas como de mesofase.	82
Figura 15	Isotermas de adsorción de benceno y tolueno para el carbón activado analizado en diferentes medios de adsorción. Los puntos representan los datos experimentales para un solo componente, las líneas discontinuas representan un ajuste de la ecuación BET para valores de C_s iguales a los valores de solubilidad de los componentes puros en agua a temperatura ambiente y las líneas continuas para valores de C_s que maximizan el coeficiente R^2	103
Figura 16	Variación de la constante cinética de pseudo-segundo orden (k_{SE}) con el valor de b_e calculado por medio del modelo cinético de pseudo-segundo orden para los experimentos de adsorción de tolueno llevados a cabo en este trabajo en diferentes medios de adsorción (leyenda) junto con otros datos de constantes cinéticas obtenidas de la literatura.	104
Figura 17	Cinética de desaparición del 4-clorofenol en presencia de TiO_2 y TiO_2 -carbón activado. La línea vertical a tiempo $t=0$ separa el periodo de oscuridad del irradiado con luz UV [128].	130
Figura 18	Tipos de cinética en función del orden de reacción en la ecuación (32).	131

Lista de Tablas

	Introducción	página
Tabla 1.	Industrias emisoras directas de contaminantes orgánicos en agua clasificadas por actividad.	7
Tabla 2.	Métodos de eliminación de compuestos orgánicos en aguas residuales.	8
Tabla 3.	Características principales de la adsorción física y química.	9
Tabla 4.	Materiales precursores de carbón activado.	30
Tabla 5.	Características texturales del carbón activado, obtenidas a partir de los datos de adsorción de N ₂ (77 K) y CO ₂ (273 K).	69
Tabla 6.	Capacidades de adsorción para el benceno y el tolueno.	102
Tabla 7.	Propiedades texturales y capacidad de adsorción para el benceno.	105
Tabla 8.	Detalle de las revistas científicas en las que se han publicado los artículos publicados en esta Memoria.	173

Resumen

El carbón activado es un producto muy cotizado en el mercado mundial por sus innumerables aplicaciones dentro del campo de la medicina, la industria biofarmacéutica y el medio ambiente. La búsqueda de procesos ecosostenibles y de bajo coste ha potenciado el aprovechamiento de residuos sólidos de distinta procedencia como precursores de estos materiales.

En esta Tesis Doctoral se empleó como material precursor de carbón activado un subproducto de la destilación del alquitrán que representa aproximadamente el 30% del alquitrán total, el aceite de antraceno. El aceite de antraceno se transformó en brea mediante la polimerización de sus componentes (hidrocarburos aromáticos policíclicos ligeros) a través de un tratamiento térmico asistido por oxígeno. La brea resultante se pirolizó parcialmente generando un sistema bifásico compuesto de mesofase y fase isotropa (brea polimerizada). Se separaron las dos fases y ambas se sometieron a una activación química. Los carbones activados resultantes presentaron unas características texturales sorprendentes, elevadas áreas superficiales (de hasta $3200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) y un buen desarrollo de porosidad, tanto microporos como mesoporos.

Estos carbones activados se probaron en procesos de adsorción en fase líquida para la eliminación de compuestos orgánicos (benceno y tolueno) y se encontró que su capacidad de adsorción estaba entre las más altas descritas en la literatura alcanzando valores de $860 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ y $1200 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ para benceno y tolueno, respectivamente y de $1200 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ para la adsorción conjunta de benceno y tolueno en aguas residuales industriales. También se observó que la cinética de adsorción de estos experimentos realizados en

discontinuo (“batch”) era extraordinariamente rápida y que se ajustaba a un modelo de pseudosegundo orden. Este alto rendimiento cinético se atribuyó a la presencia combinada de microporos y mesoporos en los carbones activados.

Por último, se analizó el potencial de estos carbones activados en la degradación fotocatalítica de fenol en disolución acuosa cuando se empleaba como fotocatalizador mezclas físicas de CA y TiO_2 . Se encontró que la aparente sinergia del CA sobre las partículas de TiO_2 procedía de una simplificación errónea de la ecuación de Langmuir-Hinshelwood a la ecuación de primer orden. De modo que cuando se aplicó la ecuación de Langmuir-Hinshelwood sin simplificar (la cual incluye el efecto inhibitorio de la concentración de fenol) no se encontró ningún efecto sinérgico del CA. Por tanto en estas mezclas físicas el CA simplemente reduce el efecto inhibitorio de la concentración de fenol por disminución de su valor inicial pero no tiene ningún efecto sinérgico.

Abstract

Activated carbon is a highly prized item on the world market for its numerous applications in the field of medicine, the biopharmaceutical industry and the environment. The search for environmentally sustainable and low cost processes has intensified research into the use of solid wastes from different sources as precursors of these carbon materials.

In this thesis, anthracene oil was used as a precursor material of activated carbon. It was converted into pitch by polymerization using an oxygen-assisted heat treatment. The resultant pitch was partially pyrolyzed to generate a biphasic system consisting of mesophase and an isotropic phase (polymerized pitch). The two phases were separated and both were subjected to chemical activation. The resulting activated carbons showed surprising textural characteristics, such as a high surface area (up to $3200 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) and a good micropore and mesopore development.

The activated carbons were tested for adsorption processes in liquid phase and for the removal of organic compounds (benzene and toluene) and their adsorption capacity was found to be among the highest ever reported in the literature, reaching values of up to $860 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ and $1200 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively, and $1200 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ for the combined adsorption of benzene and toluene from an industrial wastewater. It was also observed that the adsorption kinetics in the batch experiments was extremely fast and was in accordance with the pseudo-second order kinetic model. This high kinetic performance was attributed to the combined presence of micropores and mesopores in the activated carbons.

Finally, the potential of these activated carbons for the catalytic degradation of phenol in aqueous solution was analyzed when they were used as photocatalysts in physical mixtures of CA and TiO₂. It was found that the apparent synergy between the CA and TiO₂ particles resulted from an erroneous simplification of the Langmuir-Hinshelwood equation to a first order equation. When an extended form of the Langmuir-Hinshelwood equation which takes into account the inhibitory effect of the phenol concentration was applied, no synergistic effect of CA was observed. Thus in physical mixtures, the CA merely reduces the inhibitory effect of the phenol concentration by decreasing its initial value but there is no synergistic effect.

Organización de la Memoria

Organización de la Memoria

La presente Memoria describe la preparación, caracterización y aplicación de carbones activados obtenidos a partir de un nuevo precursor, la brea de aceite de antraceno. La organización de los contenidos es la siguiente:

En la **Introducción** se expone una visión general de los procesos de adsorción en fase líquida donde se emplean estos carbones activados como adsorbentes. Se analiza también su comportamiento cinético y termodinámico. Posteriormente, se hace un breve repaso de las propiedades del carbón activado, de sus precursores así como de los distintos métodos de activación y finalmente se estudia su potencial aplicación en Procesos de Oxidación Avanzada como es la Fotocatálisis Heterogénea.

Tras dar a conocer las ideas generales sobre las que versa la presente Memoria, se especifican los **Objetivos**.

En el apartado **Experimental** se resumen los procedimientos de preparación de estos carbones activados, así como las técnicas analíticas y las metodologías seguidas para su caracterización y aplicación.

La sección destinada a **Resultados** se ha dividido en tres capítulos correspondientes a los tres artículos de los que consta esta Tesis Doctoral que se presenta como “compendio de publicaciones”. Cada artículo viene precedido de un breve resumen que recoge los resultados más significativos y las conclusiones incluidas en las publicaciones.

Finalmente, en el apartado **Conclusiones** se indican las principales aportaciones del trabajo realizado y expuesto en esta Memoria.

Adicionalmente se ha añadido un **Anexo** donde se incluyen los datos correspondientes a los artículos mencionados así como las contribuciones a Congresos y otras publicaciones.

Introducción

Introducción

La depuración efectiva de las aguas residuales industriales se ha convertido en una preocupación creciente en las últimas décadas. Estos efluentes industriales contienen con frecuencia compuestos orgánicos que no se eliminan por un tratamiento convencional, bien por estar en concentraciones elevadas, o bien por su naturaleza química.

Muchos de los compuestos orgánicos que se han identificado en aguas residuales industriales son objeto de regulación especial debido a su toxicidad y efectos biológicos a largo plazo. Entre las principales sustancias contaminantes, de acuerdo a la ley 16/2002, se encuentran los hidrocarburos aromáticos como benceno, tolueno y fenol (ATSDR, 1999). En la Tabla 1 se detalla de qué tipo de industria proceden las principales emisiones de estos compuestos orgánicos.

Los tratamientos a los que se deben someter los efluentes tienen que garantizar la reducción del contaminante en el grado requerido por la

Tabla 1. Industrias emisoras directas de contaminantes orgánicos en agua clasificadas por actividad

Benceno, Tolueno	-	<i>Industria química orgánica de base (56%)</i>
	-	<i>Industrias del petróleo y del gas (17%)</i>
	-	<i>Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (11%)</i>
Fenol	-	<i>Productos químicos orgánicos de base (47%)</i>
	-	<i>Refinerías de petróleo y de gas (23%)</i>
	-	<i>Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (11%)</i>

Tabla 2. *Métodos de eliminación de compuestos orgánicos en aguas residuales*

Métodos no destructivos	Métodos destructivos
- Adsorción (<i>Carbón activo y otros adsorbentes</i>)	- <i>Procesos avanzados de oxidación (Fotocatálisis)</i>
- <i>Desorción (Stripping)</i>	- <i>Tratamiento biológico (Aerobio y anaerobio)</i>
- <i>Extracción en fase líquida con disolventes</i>	- <i>Oxidación química</i>
- <i>Tecnología de membranas (Ultrafiltración, nanofiltración)</i>	- <i>Incineración</i>
	- <i>Oxidación húmeda catalítica y no catalítica</i>
	- <i>Oxidación húmeda supercrítica</i>

legislación que regula el vertido. El nivel máximo admisible puede conseguirse mediante la utilización de diversas técnicas tanto destructivas como no destructivas (Tabla 2).

La aplicación de un método u otro depende fundamentalmente de la concentración y tipo de contaminante así como del caudal de efluente. Podemos destacar la adsorción y los procesos de oxidación avanzada como métodos útiles a la hora de depurar aguas en efluentes con baja concentración de contaminante [1].

1. ADSORCIÓN EN FASE LÍQUIDA

1.1 FUNDAMENTOS DE LA ADSORCIÓN EN FASE LÍQUIDA

La IUPAC define la adsorción como el enriquecimiento, en uno o más componentes, de la región entre dos fases, conocida como interfase o superficie interfacial (IUPAC, 1997). El compuesto que se concentra en la superficie se denomina adsorbato, mientras que la fase en la que se produce

la acumulación se denomina adsorbente. Este proceso puede tener lugar en una interfase gas-sólido o líquido-sólido.

Las fuerzas intermoleculares implicadas en el proceso de adsorción son de la misma naturaleza que las fuerzas existentes en el seno de un líquido o sólido. En el interior de una fase, las fuerzas que mantienen unidas las diferentes partes de la misma se encuentran compensadas en todas direcciones. Este equilibrio de fuerzas se altera en la superficie del adsorbente, como consecuencia del acercamiento de las moléculas de adsorbato. Cuando el balance de fuerzas en la superficie no está compensado, aparece una fuerza atractiva neta normal a la superficie, responsable del fenómeno de adsorción. La energía de adsorción determina el tiempo que permanecen en la superficie del adsorbente las distintas especies.

Atendiendo a la naturaleza de las fuerzas que provocan la adsorción, se puede distinguir entre fisisorción y quimisorción, tal y como se define a continuación:

Fisisorción (adsorción física): Se debe principalmente a las fuerzas de van der Waals. Las moléculas no comparten ni transfieren electrones, es decir, tanto las moléculas de adsorbato como las de adsorbente mantienen su individualidad. Por esta razón la adsorción física es totalmente reversible,

Tabla 3. Características principales de la adsorción física y química

Propiedad	Adsorción Física	Adsorción Química
Entalpía de adsorción	< 83 KJ mol ⁻¹	83-420 KJ mol ⁻¹
Especificidad	Baja	Alta
Tipo de interacción	Fuerzas dispersivas	Enlaces químicos
Reversibilidad	Reversible	Irreversible
Control de reacción	Difusión	Reacción química

pudiendo producirse la desorción a la misma temperatura. Este tipo de adsorción no es específica, y por lo tanto las moléculas de adsorbato pueden llegar a cubrir toda la superficie del adsorbente. El calor de adsorción es bajo, generalmente inferior a 83 KJ mol^{-1} (ver Tabla 3)

Quimisorción (adsorción química): Al contrario que en la fisisorción se producen verdaderos enlaces químicos y es un fenómeno específico. Tiene lugar sólo en determinadas zonas del sólido (los centros activos), siendo normalmente un proceso irreversible. Dado que se producen enlaces químicos, los calores de adsorción son del mismo orden de magnitud que los de las reacciones químicas, entre 83 y 420 KJ mol^{-1} (Tabla 3). Además, es un proceso activado, lo que provoca que se favorezca al aumentar la temperatura, al contrario que la fisisorción, que se produce preferentemente a temperaturas bajas.

Aunque esta clasificación está ampliamente aceptada, en la práctica existen muchos tipos de “adsorción” intermedia que no se incluyen en ninguno de los dos descritos anteriormente [2].

La adsorción sólido-líquido es más compleja que la sólido-gas, puesto que las fuerzas de interacción no son sólo adsorbente-adsorbato, sino que también intervienen fuerzas de interacción adsorbente-disolvente, adsorbato-disolvente y adsorbato-adsorbato. Este hecho motiva que la afinidad de un adsorbente por un adsorbato no dependa solamente de la naturaleza de las interacciones entre ambos, sino también de la naturaleza del disolvente en el que el adsorbato se encuentra disuelto. El carácter polar o no polar [3, 4] define la afinidad del soluto por el disolvente, de manera que la adsorción se ve favorecida cuanto menor es la afinidad del adsorbato por el disolvente y mayor lo es por el adsorbato.

1.2 FACTORES QUE INFLUYEN EN LA ADSORCIÓN EN FASE LÍQUIDA

Los factores que influyen en la adsorción en fase líquida son muy diversos. A continuación se enumeran los más significativos:

Superficie específica. Dado que la adsorción es un fenómeno superficial, cuanto mayor sea la superficie del adsorbente, mayor será la retención del adsorbato. Por ello, los sólidos que se emplean mayoritariamente son sólidos porosos (carbón activado, zeolitas, etc) y el cálculo de la superficie específica de los materiales adsorbentes es una de las características texturales más importantes a determinar.

Naturaleza del adsorbente. En la adsorción en fase líquida pueden ser tan importantes las propiedades químicas superficiales del adsorbente como sus características estructurales. Por un lado, la naturaleza química de la superficie del adsorbente influirá en los enlaces que se formen entre éste y el adsorbato y, por otro, sus propiedades texturales, como son la superficie específica, el volumen de poros y tamaño de partícula, influirán tanto en la cantidad total de adsorbato retenida en el equilibrio, como en la cinética del proceso [5].

Naturaleza del adsorbato. Factores como la solubilidad del adsorbato, su estructura química, o su naturaleza iónica son parámetros a tener en cuenta en el proceso de adsorción. Así, cuanto mayor sea la solubilidad del mismo, menor será el grado de adsorción (regla de Lundelius) [6]. La presencia de grupos funcionales es también de gran importancia ya que pueden interactuar con otros grupos polares del adsorbente dando lugar a una adsorción específica. Por otro lado, la carga superficial asociada a algunos adsorbentes (i.e., carbones activados, zeolitas) puede asimismo determinar la capacidad de retención en función del grado de ionización del adsorbato [7].

pH. El pH de la fase líquida afecta tanto al sólido adsorbente como al adsorbato. Por una parte, los iones hidroxonio e hidronio se adsorben fuertemente sobre algunos adsorbentes, estableciéndose una competencia con la retención del adsorbato. Por otra parte, el pH determina también el grado de disociación del adsorbato, de manera que se puede aumentar la solubilidad en la fase líquida (especies en forma iónica) o su retención en la fase sólida (especies en forma neutra) [8]. No obstante, este factor no afecta por igual a todos los sistemas adsorbato-adsorbente, por lo que debe determinarse experimentalmente.

Temperatura. La adsorción es un fenómeno exotérmico, por lo que un aumento en la temperatura da lugar a una disminución en la capacidad de adsorción. Sin embargo, la entalpía de adsorción suele ser muy baja, con lo que las variaciones con la temperatura no son muy significativas. Pese a que la adsorción disminuye con el aumento de la temperatura, algunos autores han observado que en algunos casos (adsorción de fenoles sobre carbones muy microporosos) se produce el fenómeno contrario [9].

Competencia entre adsorbatos. En la práctica se suele trabajar con fases líquidas multicomponentes, donde la competencia entre los distintos adsorbatos adquiere gran importancia. Esta competencia no solo puede afectar a la capacidad de adsorción, sino también a la velocidad del proceso global de adsorción [10]. Generalmente, el compuesto con mayor capacidad de retención cuando es el único adsorbato, es también el que se adsorbe con preferencia en una mezcla binaria equimolecular de dos adsorbatos. Cuando la naturaleza de los adsorbatos es similar, los efectos competitivos suelen ser mucho menores, comportándose la mezcla como un sistema de un solo componente [11, 12].

Naturaleza del disolvente. La naturaleza química del disolvente influye en las interacciones con el adsorbato. El grado de adsorción de un adsorbato variará dependiendo del disolvente en el que se encuentre disuelto.

Otro factor importante es la tensión superficial del disolvente, que influye en el contacto entre el sólido y el líquido, y determinará la superficie eficaz para la adsorción. En el caso de sólidos microporosos, la mayor parte de la superficie es interna, por lo que el líquido tiene que llenar estos poros para que el adsorbato quede retenido.

1.3 CINÉTICA DE ADSORCIÓN

Debido al carácter superficial de la adsorción, los adsorbentes utilizados en la práctica son sólidos porosos que poseen un elevado desarrollo superficial. Este hecho motiva que en el proceso global de adsorción intervengan diversas etapas además de la adsorción superficial propiamente dicha. En un proceso de adsorción de un soluto disuelto en fase líquida, se pueden distinguir las siguientes etapas consecutivas (Figura 1):

- *Difusión externa* del adsorbato desde el seno de la disolución hasta la superficie externa de las partículas de adsorbente.
- *Difusión interna*, debido a que la superficie externa expuesta por las partículas tiende a ser menor al 1% del total, el adsorbato migra

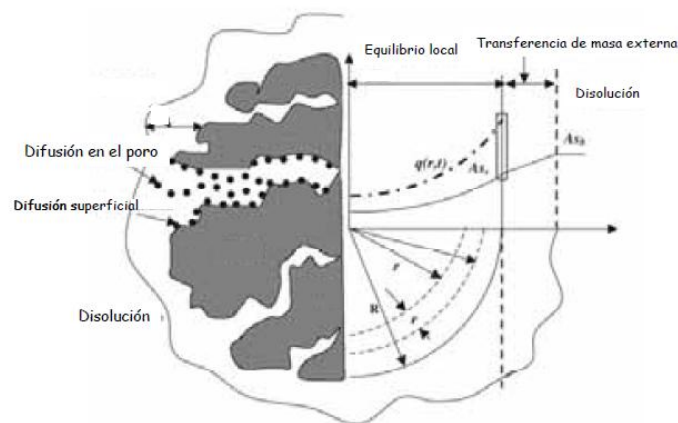


Figura 1. Etapas de adsorción desde un punto de vista cinético.

a través de la red porosa del sólido desde la superficie externa del adsorbente hasta los centros activos de adsorción.

- *Adsorción* de las moléculas sobre la superficie de los poros internos del adsorbente (etapa de adsorción).

Desde el punto de vista cinético, la etapa de adsorción es la más rápida de todas, de hecho se considera que se alcanza el equilibrio de forma instantánea, de modo que la cantidad de soluto adsorbido sobre la superficie del poro se considera en equilibrio con la concentración del soluto en disolución. En estas condiciones, el transporte externo y/o la difusión intraparticular serán los factores limitantes que condicionarán la velocidad global del proceso de adsorción.

El transporte por el interior de las partículas es tratado generalmente como un proceso de difusión. Hay que destacar la existencia de dos mecanismos de difusión del adsorbato por el interior de los poros:

- Difusión molecular ordinaria a través del fluido que llena los poros de las partículas, denominada *difusión de poro*.
- *Difusión superficial*, migración de las moléculas, previamente adsorbidas, a lo largo de las paredes del poro sin producirse una desorción completa.

La diferencia esencial entre las etapas de difusión de poro y difusión superficial es que están separadas por la etapa de adsorción propiamente dicha y por tanto ocurren en fases diferentes.

1.3.1 MODELOS CINÉTICOS

En la bibliografía existen numerosos modelos ampliamente utilizados para analizar la cinética de los procesos de adsorción, algunos de los cuales destacan por su sencillez en la aplicación y su fácil interpretación.

A continuación se hace una breve descripción de los más empleados a la hora de realizar estudios cinéticos.

1.3.1.1 Modelo de pseudo-primer orden

Este modelo considera que la fuerza impulsora es la diferencia entre la concentración del soluto adsorbido en el equilibrio y la concentración del soluto adsorbido a un tiempo determinado, de modo que la velocidad de adsorción viene determinada por la siguiente ecuación [13]:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad [\text{ec. 1}]$$

donde k_1 (min^{-1}) es la velocidad de pseudo-primer orden, q_e y q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) se corresponden con la cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio y en un tiempo t , respectivamente. Integrando la ecuación (1) entre las condiciones límites $q_t = 0$ cuando $t = 0$ y $q_t = q_t$ cuando $t = t$, se obtiene la ecuación (2):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad [\text{ec. 2}]$$

De esta forma, representando los valores de $\ln(q_e - q_t)$ frente a t , se puede obtener el valor de la constante de la velocidad del proceso de adsorción k_1 y la concentración del soluto en el equilibrio (q_e) a partir de la pendiente y la ordenada.

1.3.1.2 Modelo de pseudo-segundo orden

El modelo de pseudo-segundo orden asume que la capacidad de adsorción es proporcional al número de centros activos del adsorbente y que la velocidad de adsorción se encuentra controlada por adsorción química. La ecuación de este modelo se muestra a continuación [14]:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad [\text{ec. 3}]$$

Donde k_2 ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$) es la constante de velocidad de pseudo-segundo orden. Integrando la ecuación (3) entre las condiciones límites $q_t = 0$ cuando $t = 0$ y $q_t = q_t$ en el instante $t = t$ se obtiene la ecuación:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad [\text{ec. 4}]$$

Si se representa t/q_t frente a t se puede obtener, a partir de la pendiente y de la ordenada en el origen, los valores de q_e y k_2 , respectivamente.

1.3.1.3 Modelo de Elovich

Se utiliza generalmente para determinar cinéticas de quimisorción de gases sobre sólidos, aunque también es adecuado para describir la cinética de adsorción de contaminantes en disoluciones acuosas. La ecuación de Elovich generalmente se expresa como [15]:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta' q_t) \quad [\text{ec. 5}]$$

Donde α y β' son parámetros de la ecuación de velocidad de Elovich; α ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$) es la velocidad inicial de adsorción y β' ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$) es la constante de desorción, la cual se relaciona con el número de centros activos de adsorción disponibles. Una forma simplificada de esta ecuación se introdujo en 1980 [16], asumiendo $\alpha\beta't \gg 1$ y aplicando las condiciones $q_t = 0$ cuando $t = 0$, y $q_t = q_t$ cuando $t = t$, se puede expresar como:

$$q_t = \frac{1}{\beta'} \ln(\alpha\beta') + \frac{1}{\beta'} \ln t \quad [\text{ec. 6}]$$

Ambos parámetros se pueden obtener por regresión lineal de la representación gráfica de q_t en función del tiempo.

1.3.1.4 Modelo de difusión intraparticular

El modelo de difusión intraparticular desarrollado por Weber y Morris [17] puede ser utilizado como una primera aproximación para describir el proceso de adsorción en carbones activados granulares. Esta ecuación puede escribirse de la forma:

$$q_t = k_p t^{1/2} + B \quad [\text{ec. 7}]$$

donde k_p ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$) es la constante de velocidad de difusión intraparticular y B ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) es una constante que da una idea sobre el espesor de la película líquida ("boundary layer") que rodea al adsorbente.

1.4 EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN

Durante el proceso de adsorción se produce una acumulación del soluto en la superficie del material sólido adsorbente, que va acompañada de una disminución de la concentración del adsorbato en la disolución. Debido a este hecho, la velocidad de adsorción irá disminuyendo a medida que lo hace la diferencia de concentraciones entre ambas fases, mientras que la velocidad de desorción irá aumentando. Llegará, por tanto, un momento en que ambas velocidades se igualen y ya no se produzca más acumulación en la superficie del sólido. En ese momento se ha alcanzado el equilibrio de adsorción. Se trata pues de un equilibrio dinámico que es característico de cada sistema: adsorbente, adsorbato y disolvente. El equilibrio de adsorción suele expresarse como la cantidad de soluto adsorbido por unidad de masa de adsorbente (q), en función de la concentración de soluto en la disolución (C). Las representaciones gráficas de estas distribuciones cuando son realizadas a temperatura constante reciben el nombre de isotermas de adsorción. La forma de la isoterma de adsorción da información cualitativa sobre el proceso de adsorción y de la extensión de la superficie cubierta por el adsorbato.

1.4.1 TIPOS DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Las isothermas de adsorción 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 [18], 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 como se muestra en la Figura 2. Los tipos que se distinguen son los siguientes:

Isothermas tipo S: son cóncavas respecto al eje de ordenadas, por lo que a medida que aumenta la concentración, la adsorción se ve favorecida. Este hecho es debido a asociaciones colaterales entre las moléculas adsorbidas, lo que se conoce con el nombre de “adsorción cooperativa” [19]. Este tipo de isothermas en la práctica se da 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 las más habituales en la práctica, especialmente las del *subgrupo 1*. 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. Esto implica que la molécula de adsorbato no se dispone verticalmente sobre la superficie del adsorbente y que no existe competencia por parte del disolvente. 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 activo presenta este tipo de isothermas.

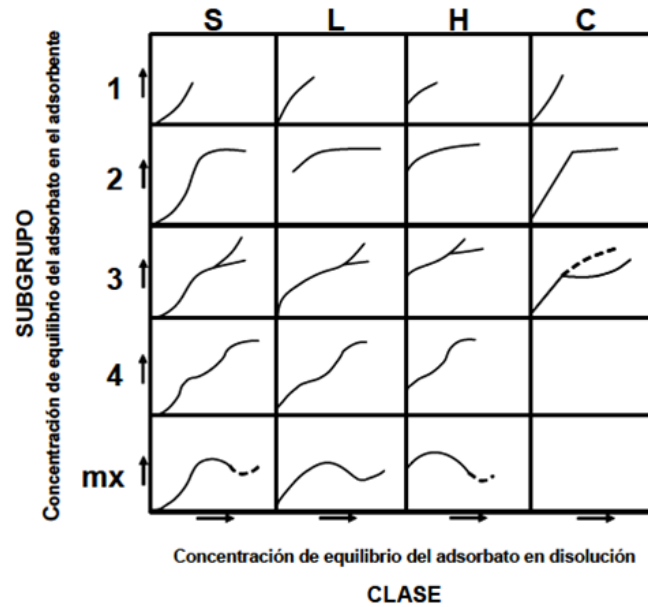


Figura 2. Clasificación de Giles de las isothermas de adsorción en disolución.

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 en la adsorción de micelas iónicas o moléculas poliméricas, aunque a veces se trata de iones simples que 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.

La segunda clasificación en subgrupos hace referencia al mecanismo de adsorción. Las curvas del *subgrupo 1* representan sistemas en los que la monocapa no ha sido completada, probablemente como consecuencia de dificultades experimentales. En el *subgrupo 2* y siguientes, se puede identificar una meseta de adsorción o “punto B”, que se corresponde con el llenado de la monocapa. El aumento posterior representa el desarrollo de la segunda capa, la cual se completa en el *subgrupo 4*. El llenado de la segunda capa puede ser tratado como la primera, con la diferencia de que el adsorbato se deposita sobre la monocapa formada por sus propias moléculas, mientras que en la primera capa se adsorbe sobre la superficie del adsorbente. Las fuerzas que generan la segunda capa y siguientes son generalmente más débiles que las de la monocapa. En el *subgrupo mx*, se alcanza un punto en el cual las interacciones tipo van der Waals adsorbato-adsorbato sobrepasan las interacciones de tipo adsorbato-adsorbente, de manera que parte del adsorbato retenido se desorbe de la superficie.

Las teorías de adsorción tradicionales, usualmente aplicadas a la adsorción de compuestos orgánicos en carbón activado, gel de sílice y zeolitas, pueden englobarse dentro de alguna de las siguientes categorías: empíricas, termodinámica clásica, mecánica estadística, llenado de poros, y multicapa. En general, las teorías de adsorción asumen un adsorbente inerte, lo que significa que las propiedades termodinámicas del adsorbente no cambian significativamente cuando se produce la adsorción de un adsorbato [20].

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. 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 [21]. No

obstante, dado que pocos microporos se conectan directamente con la superficie externa del carbón, el acceso a ellos se hace a través de los mesoporos, y por tanto, parte de la adsorción tiene lugar precisamente en ellos.

1.4.1.1 Modelos teóricos de equilibrio de adsorción de un solo componente

Existen diversos modelos teóricos para la descripción de las isothermas de adsorción, que difieren entre sí en las hipótesis de partida y en el número de parámetros característicos de cada uno de ellos. Los modelos más empleados en estudios de adsorción en sistemas sólido-líquido de un solo componente se basan tanto en modelos termodinámicos como semiempíricos. Los primeros están obtenidos a partir de modelos teóricos de adsorción en función de las propiedades termodinámicas del adsorbente y la fase fluida; los semiempíricos son el resultado de un ajuste de datos experimentales a determinadas funciones, si bien en ocasiones pueden presentar una base termodinámica. A continuación se detallan los modelos más comúnmente empleados para el ajuste e interpretación de los datos experimentales obtenidos en estudios de adsorción en sistemas sólido-líquido de un solo componente.

Isoterma de Langmuir [22]: Fue el primer modelo que se propuso. Supone que la adsorción máxima corresponde a una monocapa saturada de moléculas de adsorbato, no pudiendo migrar las moléculas adsorbidas a través de la superficie del adsorbente. Asimismo, supone que las moléculas se adsorben en lugares definidos en la superficie y que la energía de adsorción es constante (superficie homogénea). Aunque la ecuación de Langmuir fue originalmente derivada a partir de consideraciones cinéticas, posteriormente se dedujo a partir de consideraciones de tipo termodinámico y de mecánica estadística.

La expresión que adopta es la siguiente:

$$q_e = \frac{q_m C_e}{1 + K_L C_e} \quad [\text{ec. 8}]$$

En la que q_e es la cantidad de soluto adsorbido por unidad de masa de adsorbente en equilibrio con una disolución de concentración C_e , q_m es la cantidad de adsorbato por unidad de masa de adsorbente que forma una monocapa, (que por lo tanto deber ser independiente de la temperatura) y k_L es una constante de equilibrio que varía con la temperatura según la ecuación de van't Hoff:

$$k_L = k_0 \exp(-\Delta H/RT) \quad [\text{ec. 9}]$$

En la que k_0 es una constante relacionada con la entropía, ΔH es la entalpía de adsorción, R la constante universal de los gases y T la temperatura.

Isoterma de Freundlich [23]: Se trata de una ecuación empírica que se desarrolló originalmente para tener en cuenta el hecho de que la superficie no fuera homogénea como suponía la ecuación de Langmuir. Supone que la energía libre de adsorción varía de forma exponencial con el recubrimiento de la superficie y que existen fuerzas de interacción entre las moléculas de adsorbato. Esta suposición conduce a la siguiente expresión:

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad [\text{ec. 10}]$$

Donde K_F y n_F son parámetros característicos del sistema y se obtienen fácilmente de la regresión lineal del $\ln(q_e)$ frente a $\ln(C_e)$, donde q_e es la cantidad adsorbida en la superficie del sólido y C_e es la concentración en la fase líquida.

Fue la primera ecuación que se aplicó con resultados satisfactorios a sistemas sólido-líquido y es recomendable, por su sencillez, en modelos cinéticos. Sin embargo, la base para las suposiciones originales de la ecuación no es totalmente válida [24] por lo que esta ecuación es usada únicamente

como isoterma empírica para ajustar datos experimentales. Además, esta ecuación predice adsorción infinita cuando la concentración aumenta y presenta el inconveniente de que no cumple la ley de Henry a concentraciones muy bajas.

Isoterma Langmuir-Freundlich. Reconociendo el problema del aumento continuado en la cantidad adsorbida con el aumento de la concentración, como sucede en la ecuación de Freundlich, se propone una ecuación similar en forma a la de Freundlich pero que incorpora un límite finito cuando la concentración es suficientemente alta. El fundamento teórico de esta nueva ecuación fue formulado por Sips [25, 26], Crickmore y Wojciechowski [27] y Bering y Serpinsky [28]. La expresión que adopta es la siguiente:

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{(K_{LF}C_e)^{n_{LF}}}{1+(K_{LF}C_e)^{n_{LF}}} \quad [\text{ec. 11}]$$

Donde q_e es la cantidad adsorbida de soluto por unidad de masa del adsorbente en el equilibrio, q_m es la adsorción máxima por unidad de masa del adsorbente, C_e es la concentración en fase líquida, K_{LF} es una constante del tipo de la ecuación de Langmuir, definida por la ecuación de van't Hoff, y el término exponencial n_{LF} representa la heterogeneidad del sistema. Esta ecuación en la forma se asemeja a la de Langmuir, siendo la diferencia entre ambas el parámetro adicional " n_{LF} ". La heterogeneidad del sistema puede provenir tanto del sólido como del adsorbato o bien de una combinación de ambos.

Isoterma de Temkin [29] La isoterma de Temkin corresponde a una desviación de la isoterma de Langmuir, la cual se debe a las heterogeneidades de la superficie. Se expresa como:

$$q_e = RT/b \ln(K_T C_e) \quad [\text{ec. 12}]$$

Y su forma linealizada es la siguiente:

$$q_e = RT/b \ln(K_T) + RT/b \ln C_e \quad [\text{ec. 13}]$$

Siendo, R la constante de los gases ideales ($8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), T la temperatura absoluta (K), b la variación de la energía de adsorción ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) y K_T la constante de equilibrio de Temkin ($\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$).

2. MATERIAL ADSORBENTE: CARBÓN ACTIVADO

En los últimos cinco años casi un millar de trabajos están dedicados al estudio de la adsorción para el tratamiento de aguas residuales tanto de origen industrial como urbano. Existe una amplia variedad en cuanto a los contaminantes objeto de estudio, que se pueden dividir por su naturaleza en contaminantes orgánicos, entre los que destacan compuestos responsables del color de las aguas, como tintes y colorantes, compuestos farmacéuticos y sus metabolitos, y otro gran grupo de contaminantes de naturaleza inorgánica, entre los que se encuentran los metales pesados.

En lo relativo a los adsorbentes, se dividen fundamentalmente en dos grupos, los materiales carbonosos entre los que se encuentran adsorbentes convencionales como el carbón activado y materiales específicos entre los que destacan, nanotubos, nanofibras, xerogeles de carbono y carbones mesoporosos, y otro gran grupo de materiales inorgánicos integrado por zeolitas, zeotipos, silicatos mesoporosos, arcillas. (Figura 3)

En la preparación de estos materiales se pueden destacar dos grandes líneas de trabajo, la primera orientada a la preparación de materiales de bajo coste, como es el caso de los carbones activados preparados a partir de residuos de distinta procedencia, agrícolas, productos de desecho, etc. Y la segunda línea de trabajo que es la de nuestro grupo de investigación, en la que se han realizado notables esfuerzos orientados a la síntesis de materiales con propiedades texturales específicas, en la mayor parte de los casos, en el

ámbito del laboratorio, pendiente su implantación de la reducción de costes asociados al proceso de síntesis.

La IUPAC [30] define al carbón activado como un material carbonoso poroso; un carbonizado que se ha sometido a reacción con gases, a veces con la adición de productos químicos, como el $ZnCl_2$, durante (o después de) el

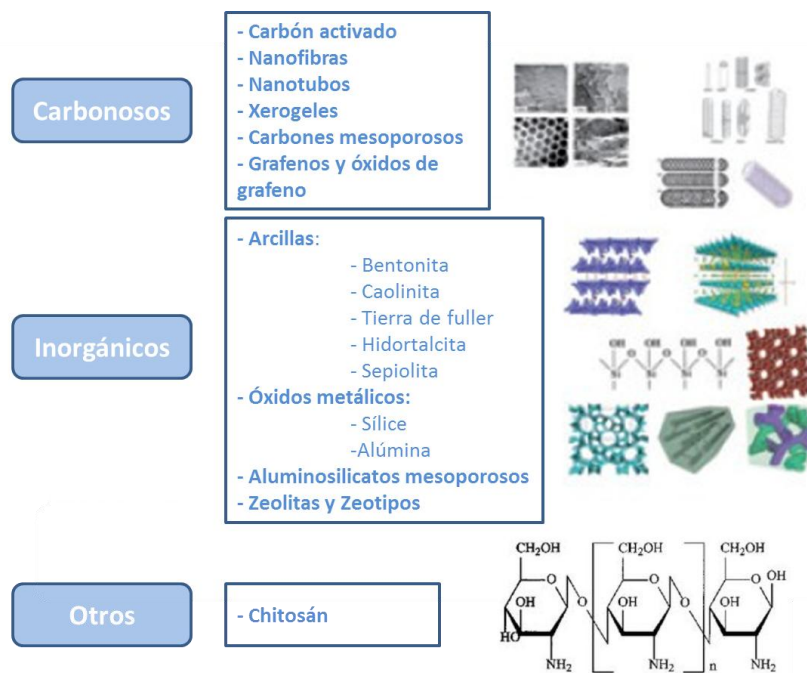


Figura 3. Tipos de adsorbentes.

proceso de carbonización con el objeto de aumentar su porosidad.

En términos generales el carbón activado puede considerarse como una disposición irregular de microcristales bidimensionales dispuestos en planos paralelos. Esta estructura microcristalina empieza a formarse durante el proceso de carbonización. Cada microcristal está formado por planos

cristalinos de átomos de carbono agrupados en anillos hexagonales aromáticos condensados, similares a los de los anillos aromáticos, constituyendo una estructura formada por entre 5 y 15 capas de planos aromáticos, también llamados planos basales o capas grafénicas. Dicha estructura difiere de la del grafito en varios aspectos: uno de ellos es el espacio interlaminar o distancia entre planos cristalinos (planos basales), el cual es 0,335 nm en el caso del grafito y del orden de 0,34-0,35 nm para el carbón activado. Otra de las diferencias es la orientación de las capas grafénicas, siendo más desordenada en el caso del carbón activado. A este tipo de estructura se le denomina estructura turbostrática (Figura 4) [31]. Esta microestructura desordenada deja entre las láminas unos huecos con forma de rendija de dimensiones moleculares, denominados microporos. Por otra parte, el carbón activado se caracteriza por tener una estructura de poros ramificada, donde los microporos (con tamaño inferior a 2 nm), los mesoporos (con tamaño comprendido entre 2 y 50 nm) y los macroporos (poros de tamaño superior a 50 nm) están interconectados.

La existencia de una estructura porosa de estas características indica que durante la carbonización el precursor no ha pasado por una etapa fluida. Sin embargo, su composición química es completamente diferente a la del carbonizado.

2.1 PROPIEDADES

De la estructura y composición del carbón activado derivan tanto sus propiedades adsorbentes como sus propiedades químicas [32, 33]. Desde el punto de vista de su reactividad, pueden considerarse dos tipos de superficie en un carbón activado:

Por un lado, una superficie plana, no polar, que comprende el seno de la superficie del carbón; es decir, de las capas grafénicas. La adsorción sobre

esta superficie se produce mediante fuerzas de van der Waals, de carácter dispersivo, y juega un papel muy importante en los procesos de adsorción.

Por otro lado, otra superficie está formada por los contornos de los planos de carbón que constituyen los cristales. Sobre estos bordes se encuentran localizados los grupos funcionales (oxigenados, nitrogenados, etc.), así como radicales libres altamente reactivos. Son precisamente estos centros reactivos los responsables de la capacidad de los carbones activados para experimentar reacciones de halogenación, hidrogenación, oxidación, y/o

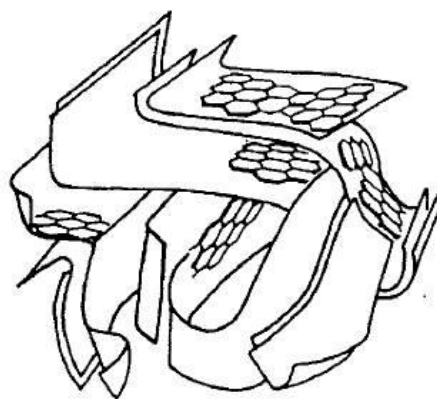


Figura 4. Esquema de la microestructura de un carbón activado.

actuar como catalizadores en muchas reacciones químicas. Al ser la estructura del carbón tan desordenada, y los tamaños de los microcristales tan pequeños, la cantidad de heteroátomos que se puede incorporar al carbón puede ser elevada, hasta el punto de modificar sus propiedades adsorbentes.

La química superficial de los materiales de carbón depende, esencialmente, de su contenido en heteroátomos, principalmente de su contenido en complejos superficiales de oxígeno. Estos determinan la carga de la superficie, su hidrofobicidad y la densidad electrónica de las capas grafénicas. Así, cuando un sólido, tal como un material de carbón, se sumerge

en agua, desarrolla sobre su superficie una carga que proviene de la disociación de grupos funcionales superficiales y/o de la adsorción de iones de la disolución. Esta carga superficial depende del pH del medio y de las características de la superficie del carbón [34, 35]. La carga superficial negativa proviene de la disociación de los grupos superficiales de carácter ácido, como los grupos carboxílicos y fenólicos. El origen de la carga superficial positiva (en carbones sin grupos nitrogenados) es más incierto, ya que pueden proceder de grupos de oxígeno de carácter básico, como las pironas o cromenos, o de la existencia de regiones ricas en electrones π dentro de las capas grafénicas que actúan como bases de Lewis [36].

Los grupos superficiales de oxígeno también afectan a la hidrofobicidad superficial del carbón activado, de tal forma que un incremento de los mismos se traduce en una disminución de la hidrofobicidad superficial; dando lugar a la posibilidad de una interacción entre las moléculas de agua de la disolución con los grupos superficiales oxigenados, especialmente con los grupos carboxílicos, mediante enlaces de hidrógeno que dan lugar a agrupaciones de moléculas de agua sobre la superficie del carbón, reduciendo la accesibilidad de las moléculas del adsorbato a la misma.

Los grupos funcionales oxigenados también afectan a la densidad electrónica de las capas grafénicas, lo que influye sobre las interacciones dispersivas entre la superficie del carbón y las moléculas de adsorbato. Así, los grupos carboxílicos unidos a los bordes de las capas grafénicas retiran densidad electrónica, mientras que los grupos fenólicos la incrementan.

La materia mineral del adsorbente tiene, por regla general, un efecto perjudicial sobre el proceso de adsorción, ya que puede bloquear la porosidad de la materia carbonosa, y, además, puede adsorber agua debido a su carácter hidrófilo, reduciendo la retención del adsorbato.

Otra característica importante de los carbones activados es que pueden ser colonizados por microorganismos muy fácilmente, de tal forma que pueden darse asociaciones sinérgicas entre los sistemas microbiológicos y los carbones activados [37]. Generalmente, la presencia de microorganismos es ventajosa en la eliminación de compuestos orgánicos en aguas, por lo que se han desarrollado sistemas de tratamiento de aguas que intensifican la velocidad de las reacciones biológicas, tales como lodos fluidizados biológicos, que usan carbones activados granulares como medio fluidizante. Sin embargo, para algunas aplicaciones de los carbones activados no es aceptable la colonización por bacterias y debe evitarse, como es el caso de la purificación de aguas para las industrias de bebidas o para uso doméstico.

2.2 PREPARACIÓN DEL CARBÓN ACTIVADO

El carbón activado es un material muy demandado debido a sus propiedades y bajo coste en comparación con otros materiales. Hay en el mundo más de 1500 patentes relacionadas con su producción [38] y se estima que el crecimiento de la demanda mundial anual será del 5,2% hasta 2016, lo que suponen 1,2 millones de toneladas métricas en ese año [39]. Alrededor del 55% de la producción total es en forma de polvo, un 35% en forma granular y el resto se produce en forma de pellets o extruido.

Prácticamente cualquier material orgánico con contenido relativamente alto de carbono es susceptible de ser transformado en carbón activado.

2.2.1 MATERIAL PRECURSOR

Prácticamente cualquier producto orgánico con proporciones relativamente altas de carbono es susceptible de ser transformado en carbón activado. Este precursor puede ser tanto de origen vegetal (madera, coco, cáscaras de frutos secos, huesos de frutas...) como mineral (carbón, turba,

lignito) [40]. No obstante, las propiedades del producto final dependerán de la naturaleza del material precursor utilizado, del agente activante y de las condiciones del proceso de activación [41]. Para la selección de la materia prima hay que tener en cuenta varios factores como buena disponibilidad y bajo coste, bajo contenido en materia mineral, buenas propiedades mecánicas del carbón resultante y alta capacidad de adsorción. Las materias primas más empleadas se muestran en la Tabla 4

Cada vez más las investigaciones se están centrando en el desarrollo de nuevos carbones activados específicos para una necesidad concreta, lo que implica no sólo modificaciones adecuadas en el proceso de activación sino también el uso de nuevos precursores.

En términos generales, e independientemente de su origen (alquitrán de hulla, petróleo, sintética o de aceite de antraceno), las breas (en fase isótropa o anisótropa) así como los coques son unos buenos precursores de carbones activados ya que generan elevadas áreas superficiales y un buen desarrollo de la porosidad.

La mayoría de los carbones activados se obtienen a partir de precursores no grafitizables por activación física. Sin embargo, cada vez hay más publicaciones científicas donde se encuentran carbones activados a partir de precursores grafitizables y no grafitizables por activación química. El primer ejemplo de activación directa de una brea de petróleo isótropa fue recientemente publicado [42, 43] y en nuestro grupo de investigación se han

Tabla 4. *Materiales precursores de carbón activado.*

<i>Precursor</i>	<i>Uso (%)</i>
Madera	35
Carbón	28
Lignito	14
Coco	10
Turba	10

empleado con éxito carbones activados a partir de brea de mesofase como material de electrodo para supercondensadores [44, 45]. Para esta última aplicación electroquímica se recomiendan estos carbones activados ya que presentan elevada conductividad eléctrica, alta densidad electrónica y estabilidad química tanto en medio ácido como básico además de elevadas áreas superficiales ($2000-3000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) y microporos del tamaño requerido para dicha aplicación.

Como ya se mencionó anteriormente las breas pueden obtenerse a partir de diversas fuentes. Por su volumen de producción, las más importantes son las procedentes del carbón (*breas de alquitrán de hulla*) y del petróleo (*breas de petróleo*), sin embargo en los últimos años hay un interés creciente por fuentes alternativas a estas breas. Un avance reciente es el desarrollo de breas de aceite de antraceno por Industrial Química del Nalón, S.A. (IQNSA) en colaboración con el INCAR-CSIC [46]. La síntesis de breas a partir de aceite de antraceno, subproducto de la destilación del alquitrán que representa el 30% del volumen total, es muy interesante porque permite de una forma sencilla, selectiva y económica obtener breas con las características adecuadas en la aplicación concreta para la que fueron diseñadas y de menor toxicidad que las breas comerciales [47, 48]. Basándonos en estos resultados, en esta Tesis se estudió el efecto de las características de estas breas isótropas de aceite de antraceno en la preparación de carbones activados altamente porosos.

2.2.2 MÉTODOS DE ACTIVACIÓN

La obtención del carbón activado se lleva a cabo sometiendo el precursor seleccionado a un tratamiento de carbonización en ausencia de aire, también denominado carbonización, y su posterior activación, puesto que normalmente la porosidad accesible de los precursores es despreciable

Durante la carbonización se produce la descomposición pirolítica del precursor, junto con la eliminación de otros elementos diferentes al carbono,

como hidrógeno, nitrógeno, oxígeno y azufre [49]. En primer lugar se eliminan los compuestos más volátiles de bajo peso molecular, seguido de los compuestos aromáticos ligeros y finalmente el hidrógeno [50]. En esta primera etapa se desarrolla una estructura porosa básica, si bien los poros creados se encuentran llenos de residuos de tipo alquitranado y requieren una activación posterior con el fin de desarrollar la superficie interna del carbón. En general, el producto de la carbonización (el carbonizado o “char”) es prácticamente un material inactivo con un área superficial específica relativamente baja ($< 500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). Esta primera etapa de carbonización se lleva a cabo mediante calentamiento controlado hasta una temperatura final comprendida, habitualmente, entre 500 y 800 °C.

La activación del material carbonizado consiste en el desarrollo de la estructura porosa antes generada, mediante la presencia de agentes oxidantes. Básicamente, hay dos procesos diferentes de activación [41, 51], denominados activación física y activación química. Las principales diferencias entre ambos métodos son la temperatura y el número de etapas. Así, la activación física es un proceso que tiene lugar en dos etapas, a temperatura elevada y con un rendimiento bajo en carbón activado; mientras que la activación química tiene lugar en una sola etapa, a temperatura generalmente más baja y con mayor rendimiento del producto final. Como contrapunto, los materiales activados físicamente presentan la ventaja de no estar contaminados por ningún tipo de reactivo, y el proceso permite un mejor diseño del producto final.

2.2.2.1 Activación física

El término activación física (también llamada térmica) o gasificación parcial, hace referencia a la reacción directa entre el material carbonoso formado durante la carbonización con un gas o vapor activante. El principal objetivo de esta etapa es la eliminación de los residuos amorfos de carbono

situados entre los planos intersticiales de la estructura carbonosa, para desarrollar la porosidad y hacer accesible el área superficial interna. Los agentes activantes comúnmente utilizados son aire, dióxido de carbono y, sobre todo, vapor de agua, a temperaturas del orden de 800-1400 °C. Durante la activación se produce una reacción entre el gas y los átomos de carbono más reactivos, es decir los más insaturados, eliminándolos como monóxido de carbono.

La pérdida selectiva de átomos de carbono da lugar a la creación de nueva porosidad, como consecuencia de la desaparición de las paredes existentes entre poros adyacentes y/o se produce un ensanchamiento de la ya existente, de forma que los microporos del carbonizado se hacen accesibles a los posibles adsorbatos, aumentando el volumen de poros tanto más cuanto más se prolongue la activación. Tanto la cinética como el mecanismo de estas reacciones es bien conocido desde hace años [52-55].

2.2.2.2 Activación química

La activación química es un proceso en el que la carbonización y la activación tienen lugar en una sola etapa, llevada a cabo por descomposición térmica del precursor de carbono previamente impregnado con ciertos agentes químicos. En un procedimiento usual, el material de partida se impregna o mezcla con el agente activante. Una vez impregnado, se piroliza en un horno en ausencia de aire, teniendo lugar así la descomposición pirolítica. El producto carbonizado se enfría y se lava para eliminar el agente activante.

Durante el proceso de pirólisis, el agente activante limita la formación de alquitranes y la cantidad de fase acuosa en el destilado (ácido acético, metanol y otros). Los agentes activantes más habituales son: $ZnCl_2$, H_3PO_4 , H_2SO_4 , KOH , K_2S , $KSCN$, $KMnO_4$ [56]. La activación química suele llevarse a cabo a temperaturas entre los 400 y 800°C, dependiendo de la distribución de

tamaño de poros y del grado de impregnación conseguido [41]. Por último, los carbones activados se lavan con agua y ácidos minerales para eliminar el exceso de agente activante, las cenizas solubles y los óxidos básicos que se forman durante la carbonización y que bloquean la estructura porosa desarrollada.

Un factor importante en la activación química es el grado o coeficiente de impregnación, es decir, la relación entre el agente activante y el precursor de partida seco. El grado de impregnación es, en principio, una medida del grado de activación química, similar a como lo es la magnitud de quemado en la activación física. La distribución del tamaño de poro en el producto final obtenido depende ampliamente de esta variable. A veces el producto obtenido en la activación química se somete a una activación posterior con vapor, para aumentar el porcentaje correspondiente a la fracción de poros más anchos.

3. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA: FOTOCATÁLISIS

Los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) fueron definidos por Glaze et al. (1987) [57] como aquellos procesos de tratamientos de aguas a presión y temperatura cercanas a las condiciones ambientales, que implican la generación de radicales hidroxilo en cantidad suficiente para interactuar con los compuestos orgánicos del medio. Se trata de una familia de métodos en los que se incluyen todos los procesos catalíticos y no catalíticos que utilizan la elevada capacidad oxidante del radical hidroxilo y que se diferencian entre sí en la forma en la que generan dicho radical. La Figura 5 recoge la clasificación de los POAs en dos grandes bloques, los procesos homogéneos y los procesos heterogéneos, distinguiéndose a su vez entre los que operan con un aporte externo de energía y los que no lo emplean.

En los últimos años se han implementado los POAs como una alternativa tecnológicamente viable y novedosa en materia de depuración y

potabilización de aguas debido a que la eliminación de compuestos orgánicos presentes a baja concentración (desde mg/L a ng/L) en el agua es un problema a resolver. Muchos de estos compuestos, como por ejemplo los fenoles, pesticidas, hidrocarburos aromáticos saturados, compuestos halogenados, etc. están desde hace tiempo catalogados como contaminantes prioritarios y tienen establecidos máximos niveles de contaminación (MCL) por las agencias oficiales.

Desde hace una década ha emergido un nuevo grupo de contaminantes cuya procedencia es principalmente la industria farmacéutica. La principal causa de este tipo de contaminación no son los vertidos de estas industrias a las aguas [58], sino más bien su extenso uso para fines medicinales. Así, una gran parte de los fármacos ingeridos (antibióticos, analgésicos, antidepresivos o estimulantes, hormonas, compuestos

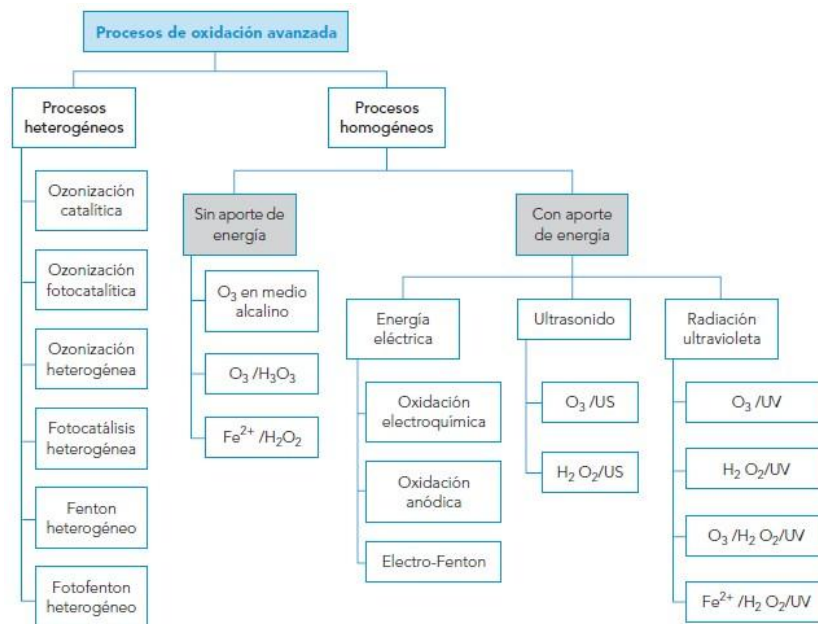


Figura 5. Clasificación de los Procesos de Oxidación Avanzada.

endocrinos disruptores, etc.) son excretados sin alterar en la orina y van a parar a las aguas residuales. En este grupo de contaminantes se encuentran también los productos de higiene personal. Estudios realizados sobre su carácter tóxico han generado informes potencialmente alarmantes sobre su carácter cancerígeno y alterador de los sistemas endocrinos de seres vivos [59]. A pesar de ello, estos contaminantes no tienen aún establecidos sus MCL y han pasado a denominarse “emergentes”.

La potencial toxicidad de los contaminantes emergentes unida a la falta de eficacia de los procesos convencionales de tratamiento de agua, han disparado la necesidad de encontrar tratamientos adecuados para su eliminación. En los últimos años los procesos de oxidación avanzada han demostrado ser de gran utilidad para el tratamiento de este tipo de aguas [60].

Los POA consisten básicamente en la formación de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) altamente oxidantes ($E^\circ = + 2,8 \text{ V}$ vs electrodo normal de hidrógeno, ENH) [61], los cuales contribuyen a la mineralización total de los compuestos contaminantes presentes en los efluentes industriales. Estos contaminantes pueden ser compuestos orgánicos e inorgánicos ya que estos procesos de oxidación no son selectivos, hecho especialmente interesante si se quiere evitar la formación de subproductos más tóxicos que los contaminantes de partida. Entre los POAs más utilizados se encuentra la fotocatalisis, que consiste en la aceleración de una fotorreacción mediante el uso de un fotocatalizador.

3.1 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

La IUPAC [62] define la fotocatalisis como “la aceleración de una reacción química por actuación de un catalizador sólido, activado mediante excitación electrónica al incidir sobre él radiación luminosa de un determinado contenido energético”. La radiación incidente pertenece a la región visible o

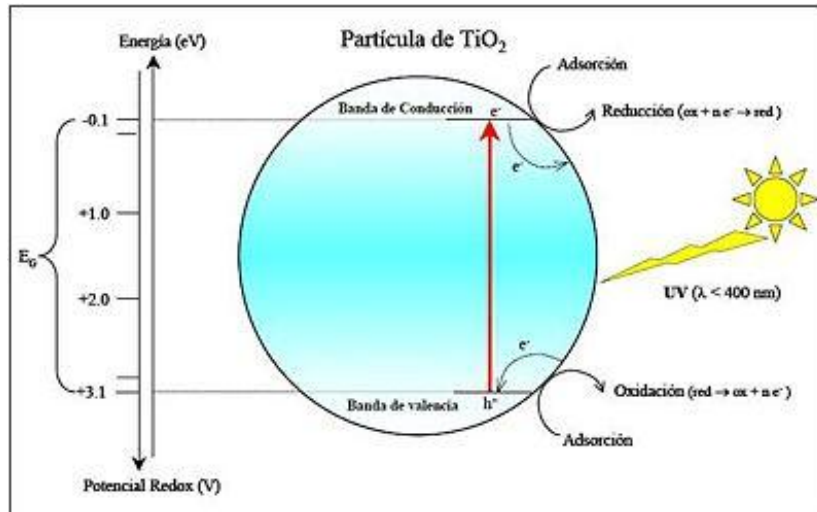


Figura 6. Etapas del proceso de fotocatalisis heterogénea en un semiconductor tipo n.

ultravioleta del espectro electromagnético, y actúa solamente como activador o inductor de la reacción y no como catalizador, pues se consume en el proceso. El material que se utiliza como fotocatalizador es un semiconductor, el cual se caracteriza por poseer una estructura electrónica de bandas adecuada que le permite generar pares electrón/hueco (excitones) al ser irradiado con luz de una longitud de onda adecuada. Estos, a su vez, favorecen la formación de otras especies altamente reactivas (radicales hidroxilo, superóxido, etc.), las cuales pueden desencadenar la reacción química deseada tal como la degradación de contaminantes.

En la Figura 6 se muestra un esquema simplificado de la etapa de excitación por transferencia de cargas al emplear como fotocatalizador un semiconductor tipo n, como es el caso del TiO_2 (óxido empleado en esta tesis doctoral). Cuando sobre un semiconductor incide un fotón con energía igual o superior a la separación energética entre las bandas de valencia y de conducción, se produce la promoción de uno de los electrones (e^-) de la banda

de valencia a la de conducción y se genera una carga formal positiva en la banda de valencia que recibe el nombre de hueco (h^+). Ambos portadores de carga pueden moverse libremente en sus respectivas bandas y migrar rápidamente hacia la superficie de la partícula, donde pueden dar lugar a reacciones químicas. Esta separación de cargas induce un potencial redox en el material, ya que los huecos tienen capacidad oxidante, mientras que los electrones pueden tomar parte en reacciones de reducción.

En materiales conductores, como es el caso de los metales, estos pares e^-/h^+ se recombinan inmediatamente. Sin embargo, en los semiconductores el tiempo de vida medio de estas entidades es del orden de nanosegundos, de manera que una fracción de los mismos puede difundir hasta la superficie de la partícula del fotocatalizador participando en reacciones de oxidación o reducción con cualquier sustancia que esté adsorbida sobre la partícula. La capacidad de un semiconductor para llevar a

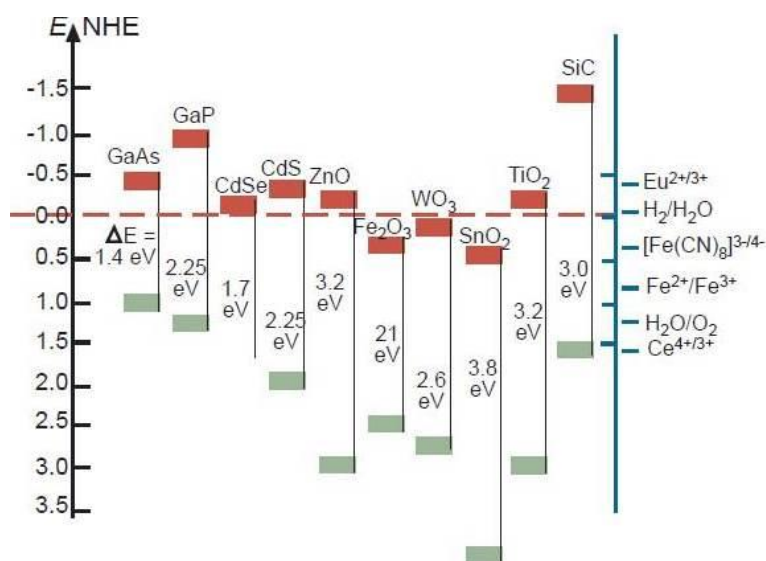


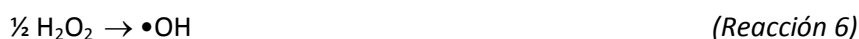
Figura 7. Posición de las bandas de conducción y de valencia de los diferentes semiconductores. Figura adaptada de [63, 64].

cabo la transferencia de un electrón o un hueco fotogenerados a una molécula adsorbida está controlada por la posición de la banda de energía del semiconductor y el potencial redox del adsorbato [65]. El nivel de energía inferior de la banda de conducción se corresponde con el potencial de reducción de los electrones fotogenerados, mientras que el nivel de energía superior de la banda de valencia determina la capacidad de oxidación de los huecos. Por tanto, desde un punto de vista termodinámico, una especie puede ser fotocatalíticamente reducida si su potencial redox está por debajo del potencial de los electrones fotogenerados en la banda de conducción, u oxidada si tiene un potencial redox por encima del que presenta el hueco generado (Figura 7).

Frecuentemente, las especies donantes de electrones capaces de reaccionar con los huecos fotogenerados son los grupos hidroxilo (OH⁻) presentes en la superficie del fotocatalizador, generando radicales •OH. La especie aceptora más habitual de los electrones excitados a la banda de conducción durante la irradiación es el O₂ (E° = - 0,52 V vs ENH) que se reduce en el anión radical superóxido •O₂⁻ (E° = + 0,89 V vs ENH).



Mediante procesos de recombinación química pueden formarse, a su vez, especies oxidantes de similar o mayor vida media, como es el caso del radical hidroperóxido (HO₂•) (E° = + 0,88 V vs ENH) y del peróxido de hidrógeno (H₂O₂) (E° = + 1,78 V vs ENH):

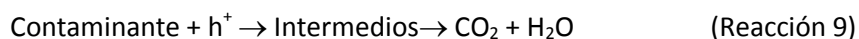




En resumen, la irradiación con un haz de luz de contenido energético apropiado sobre partículas semiconductoras es capaz de generar una serie de agentes oxidantes y reductores con suficiente vida media y reactividad para entrar en contacto con los contaminantes a través de la interfase sólido-fluido y proceder a su degradación. En el caso de contaminantes de naturaleza orgánica pueden provocar, incluso, su completa mineralización, siendo la reacción global:



Además, los huecos ($E^0 = + 2,53 \text{ V vs ENH}$) también pueden reaccionar directamente con las moléculas de contaminante adsorbidas en la superficie del catalizador:



El mecanismo de la reacción global suele implicar la intervención de especies intermedias procedentes de la transformación parcial del contaminante, cuya complejidad y número depende del tipo de molécula a degradar. Puesto que se trata de reacciones que ocurren en la interfase sólido-líquido, en la cinética global del proceso participarán las etapas típicas involucradas en un sistema heterogéneo: transporte de los reactivos desde el seno del medio de reacción y adsorción en la superficie del catalizador, reacción en la fase adsorbida y, por último, desorción de los productos desde la interfase al fluido. El principio que gobierna la eficiencia de la degradación fotocatalítica oxidativa es la minimización de la recombinación de los pares e^-/h^+ y la potenciación de la separación de los mismos a través de la interfase sólido-líquido, siendo su fuerza impulsora la diferencia entre el potencial redox de las especies adsorbidas y el correspondiente a los niveles energéticos en los que se sitúen los pares e^-/h^+ generados en el semiconductor.

3.1.1 PARÁMETROS DE OPERACIÓN EN LOS PROCESOS FOTOCATALÍTICOS

En la reacción fotocatalítica influyen un gran número de parámetros y, por tanto, resultan determinantes en la eficiencia global del proceso. A continuación se mencionan algunos de los más importantes:

Catalizador

La velocidad de una reacción fotocatalítica guarda una proporcionalidad directa con la concentración de catalizador empleada, si bien a partir de un valor límite esta dependencia es cada vez menos acusada, alcanzándose una meseta o plateau. Esto es debido a que a partir de una determinada concentración, los fenómenos de dispersión y apantallamiento de la radiación –debidos a las partículas en suspensión– comienzan a hacerse significativos, impidiendo la completa iluminación del sólido [66].

Asimismo, las características intrínsecas del catalizador desempeñan un papel importante sobre la eficacia del proceso fotocatalítico:

- *Propiedades cristalinas.* Influyen principalmente sobre la generación de los pares e⁻/h⁺ y su disponibilidad para las reacciones redox superficiales.
- *Propiedades texturales.* Afectan especialmente al contacto entre el catalizador y las especies reaccionantes. Por regla general, la eficiencia del proceso aumenta en fotocatalizadores con un área superficial alta y distribución de tamaño de partícula uniforme y forma esférica [67].

Concentración del contaminante

La mayoría de las reacciones fotocatalíticas presentan una cinética de acuerdo con las ecuaciones de tipo Langmuir- Hinshelwood [68]:

$$r = - \frac{dC}{dt} = \frac{k K C}{1 + \sum K_i C_i} \quad [\text{ec. 14}]$$

Siendo i cada una de las especies adsorbidas en la superficie del catalizador, k y K las constantes cinéticas de los procesos de fotocatalisis y adsorción, respectivamente, y C la concentración. De acuerdo a la ecuación, a medida que aumenta la concentración del contaminante se produce una transición gradual desde un comportamiento de orden uno a otro de orden cero. Los valores de las constantes k y K están influenciados por las condiciones de reacción (pH, temperatura, tipo de catalizador, etc.) así como por la naturaleza del contaminante (composición y estabilidad química).

Flujo radiante

Se ha demostrado, para todo tipo de reacciones fotocatalíticas, que la velocidad de reacción r es directamente proporcional al flujo radiante P hasta alcanzar un valor máximo, a partir del cual la relación entre ambos parámetros disminuye siguiendo una relación $r \propto P^{1/2}$ [69].

Presión de oxígeno

Generalmente, se asume que el O_2 se adsorbe en la superficie del catalizador a partir de la fase líquida, donde su concentración, de acuerdo a la ley de Henry, es proporcional a la de la fase gaseosa. El comportamiento del oxígeno como aceptor de electrones permite el desarrollo de las reacciones fotocatalíticas minimizando los procesos de recombinación de los pares e^-/h^+ .

pH

El pH es un parámetro muy importante en el tratamiento de efluentes líquidos puesto que influye de manera significativa tanto en la forma química del compuesto a degradar como en la química superficial del catalizador. Así, dependiendo del pH del medio de reacción, el catalizador presentará diferentes estados superficiales que condicionarán el contacto con las especies participantes en las reacciones [70]. Asimismo, los compuestos a degradar pueden presentarse en distintas formas químicas en función del pH

de la disolución, que pueden determinar la afinidad del compuesto hacia la fase líquida (solubilidad) y/o limitar su accesibilidad hacia la superficie del catalizador (interacciones electrostáticas atractivas o repulsivas).

Por otro lado, tal como se ha comentado anteriormente, la capacidad de un semiconductor para inducir reacciones redox depende del potencial redox de los electrones y huecos fotogenerados. Teniendo en cuenta la ecuación de Nernst, este potencial redox varía con el pH (decrece 59 mV por unidad de pH) por lo que la capacidad del sistema para degradar al contaminante puede ser modificada controlando el pH del medio.

Temperatura

Dado que la activación del fotocatalizador tiene lugar por absorción de energía radiante, la temperatura del medio de reacción no desempeña a priori un papel relevante en la reacción fotocatalítica. Otros parámetros como la solubilidad y volatilidad de los contaminantes y demás especies partícipes (O₂, aditivos, etc.), o la cinética de adsorción-desorción de las moléculas sobre el catalizador, deben tenerse en consideración a la hora de seleccionar la temperatura de trabajo.

Reactor fotocatalítico

El diseño de los fotorreactores está supeditado a dos dificultades inherentes a la fotocatalisis heterogénea: debe asegurar el perfecto contacto entre dos fases diferentes (sólido-fluido) y permitir la iluminación uniforme de todas las partículas del catalizador (Figura 8). Las configuraciones desarrolladas son diversas, basándose en aspectos como localización de la fuente de radiación (externa o interna), intervalo de longitudes de onda requeridos, operación en continuo o por cargas, en fase líquida o gas, etc.

3.1.2 DIOXIDO DE TITANIO

Entre los distintos catalizadores utilizados en los procesos fotocatalíticos destacan los materiales semiconductores de banda ancha como pueden ser: TiO_2 , ZnO , CdS , óxidos de hierro, WO_3 , ZnS , etc. Estos óxidos metálicos son económicamente asequibles, contienen elementos relativamente abundantes en la naturaleza y pueden excitarse con luz de no muy alta energía, absorbiendo parte de la radiación del espectro solar. Sin embargo, el material que ha presentado una mayor actividad fotocatalítica en la mayoría de los estudios llevados a cabo en fotocatálisis es el TiO_2 . Además de su relativamente alta actividad, el TiO_2 presenta otras propiedades deseables en un fotocatalizador: estabilidad frente a la corrosión, baja toxicidad y bajo coste [71]. Por otro lado, tiene el inconveniente de su anchura de banda prohibida (denominada *band gap* o salto de banda), el cual corresponde a la región del espectro electromagnético del ultravioleta cercano, de manera que absorbe sólo una pequeña parte del espectro solar.

Con el fin de que los resultados obtenidos en diferentes investigaciones sean reproducibles muchos investigadores han seleccionado como fotocatalizador un determinado tipo de TiO_2 . Se trata del dióxido de

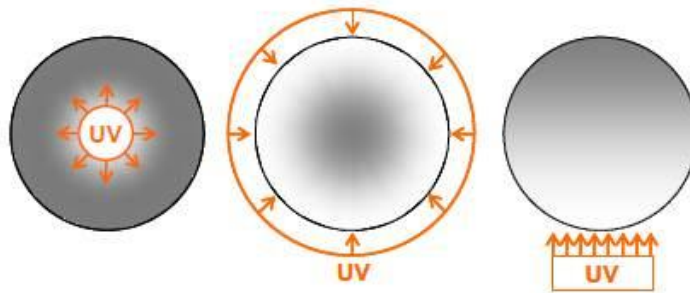
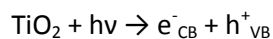


Figura 8. Efecto del apantallamiento (en gris) en función de la posición de la fuente de iluminación en reactores fotocatalíticos para tratamiento de aguas. (Figura tomada de [64]).

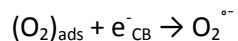
titanio *Degussa P-25*, el cual es reconocido por su alta actividad fotocatalítica y por tanto el material más usado en aplicaciones fotocatalíticas ambientales. Este TiO₂ es una mezcla de las fases cristalinas *anatasa:rutilo* en proporción 80:20 con un 99.5 % de pureza, posee un área superficial específica de $50 \pm 15 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y un diámetro de partícula promedio de 21 nm. En suspensión se encuentra típicamente en agregados primarios de 0.1 μm de diámetro y las posiciones de las bandas de valencia y de conducción han sido calculadas en + 2.9 y -0.3 eV, respectivamente, a pH 0.

Además, debido a la intensa investigación en la actividad fotocatalítica del TiO₂, el mecanismo de fotodegradación de los compuestos orgánicos es conocido [72]. Por lo general, consiste en lo siguiente:

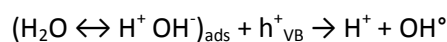
1. Absorción de fotones. El proceso fotocatalítico se inicia con la iluminación del TiO₂ con luz ultravioleta de energía superior al *band gap* con el fin de lograr la excitación del sólido. Los *band gap* para la forma anatasa y rutilo del TiO₂ son 3.2 y 3.0 eV, correspondientes a longitudes de onda de 385 y 410 nm, respectivamente, por lo que se necesita luz ultravioleta para la fotoexcitación. Dicha fotoexcitación origina pares electrón-hueco, algunos de los cuales migran hacia la superficie del semiconductor. El semiconductor presenta una banda de valencia (VB) llena de electrones y una banda de conducción (CB) que contiene estados energéticos vacíos:



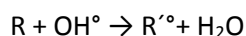
2. El oxígeno es la principal especie aceptora de los electrones que llegan a la banda de conducción ya que los procesos fotocatalíticos suelen llevarse a cabo en ambientes aerobios:



3. Neutralización de los grupos OH⁻ produciendo radicales hidroxilo OH[•], que es un fuerte oxidante:



4. Oxidación de los componentes orgánicos mediante ataque de los radicales hidroxilo:



5. Oxidación directa:



Este mecanismo de reacción fue estudiado inicialmente en fase acuosa ya que las principales aplicaciones del TiO_2 como fotocatalizador se centraban en la destrucción de compuestos orgánicos en agua. Sin embargo, varios estudios [73, 74] realizados sobre la purificación de corrientes gaseosas usando este mismo fotocatalizador apuntan a que este mecanismo también es válido y que el aporte de los grupos OH se debe al agua presente en el aire y además también tiene gran importancia la polaridad de la superficie del fotocatalizador (grupos OH presentes en la propia superficie).

No obstante, la utilización del TiO_2 como fotocatalizador también presenta una serie de desventajas como son su escasa fotoactividad bajo radiación solar, una elevada tasa de recombinación de los pares e^-/h^+ , y su difícil recuperación del medio de reacción debido a su pequeño tamaño de partícula. A este respecto, en los últimos años se están llevando a cabo numerosas investigaciones para mejorar la eficiencia del óxido de titanio. Para ello, se puede optar por desarrollar nuevos métodos de síntesis para optimizar su química superficial, cristalinidad, tamaño de partícula, etc., o se puede recurrir también a la incorporación de aditivos en la formulación del fotocatalizador, lo que se traduce en modificaciones del *band gap*, inhibición de los fenómenos de recombinación e^-/h^+ , reutilización del fotocatalizador en ciclos sucesivos, etc. [75, 76]. Por otro lado, y teniendo en cuenta que la velocidad de degradación está directamente relacionada con el contacto superficial entre el contaminante y los centros activos del fotocatalizador, la

investigación en este campo se está centrando cada vez más en la obtención de semiconductores con elevada superficie específica, así como en la inmovilización de los mismos en soportes porosos [77-79].

3.1.3 EL PAPEL DE LOS MATERIALES DE CARBONO EN LA FOTOCATÁLISIS

La inmovilización de semiconductores sobre materiales de carbono ha despertado un enorme interés en los últimos años, dando lugar a un gran número de publicaciones científicas.

La mejora de la respuesta fotocatalítica observada en los materiales mixtos $\text{TiO}_2\text{-C}$ con respecto al TiO_2 ha sido atribuida, fundamentalmente, a la capacidad de estos composites para trasladar su espectro de absorción hacia la luz visible, a las propiedades texturales del material utilizado como soporte y a interacciones electrónicas superficiales. No obstante, este efecto cooperativo observado entre ambos materiales en el proceso de fotodegradación en fase líquida tiene un origen diferente en función de la naturaleza y de la proporción de la matriz carbonosa incorporada. Debido a esto, el estudio de materiales compuestos $\text{TiO}_2\text{-C}$ a menudo suele dividirse en: i) TiO_2 dopado con carbono, ii) TiO_2 soportado sobre materiales porosos (carbones activados, espumas de carbono, etc.), y iii) TiO_2 soportado sobre otras nanoestructuras de carbono (nanotubos y nanofibras de carbono, grafeno, fullereno, etc.).

i) TiO_2 dopado con carbono: La principal ventaja de la incorporación de carbono en la composición del fotocatalizador consiste en ampliar el intervalo de absorción del material resultante hacia longitudes de onda correspondientes al espectro visible [80]. Teniendo en cuenta que la luz ultravioleta solamente representa el 4 % de la energía del espectro solar, mientras que la región visible representa el 43 %, la obtención de fotocatalizadores activos bajo radiación con una longitud de onda superior a 400 nm, supondría una gran reducción de costes del proceso global.

En la bibliografía existe una gran controversia acerca del mecanismo a través del cual la adición de carbono al semiconductor mejora la actividad fotocatalítica de este último. Se ha propuesto que durante la síntesis de estos materiales, un átomo de carbono podría insertarse en la estructura del TiO_2 , reemplazando uno de los átomos de este [81]. En el caso de que el átomo de carbono sustituya a uno de titanio, se formarán vacantes de oxígeno, siendo estas las responsables del desplazamiento de la fotoactividad del material final hacia radiaciones menos energéticas (espectro visible). Si bien existen otras teorías acerca del mecanismo a través del cual se forman estas vacantes de oxígeno [82], parece existir un consenso en la idea de que son estas las responsables de la modificación del *band gap* del semiconductor.

ii) TiO_2 soportado sobre materiales porosos: Otra opción para mejorar la eficiencia del proceso fotocatalítico consiste en aumentar el área superficial del fotocatalizador, con objeto de incrementar la superficie irradiada y de mejorar el contacto entre el catalizador y el contaminante. Así, en los últimos años, la investigación en el campo de la fotocatalisis se ha dirigido fundamentalmente a la preparación de óxido de titanio de elevada área superficial o bien a depositarlo sobre un soporte poroso [83-85], como por ejemplo un carbón activado (CA). Este último enfoque pretende aprovechar la naturaleza porosa de los materiales de carbono, su estabilidad química y sus propiedades como adsorbente, para mejorar la actividad catalítica de la especie fotoactiva y por tanto la eficacia del proceso.

La adsorción del contaminante en la superficie del fotocatalizador es una etapa clave del mecanismo de fotodegradación [86], determinando en gran medida la velocidad del proceso catalítico (r), como se muestra en la ecuación 15:

$$r = k \theta \quad [\text{ec. 15}]$$

donde θ hace referencia a la fracción de la superficie del fotocatalizador recubierta por el contaminante adsorbido, y k es la constante cinética del proceso de fotocátalisis. Por lo tanto, el uso de un material adsorbente como soporte da lugar a un aumento de la concentración del compuesto a degradar en contacto con la superficie del fotocatalizador. Este fenómeno aumenta la probabilidad de que las moléculas del contaminante inicial, y de sus intermedios de oxidación, entren en contacto con los radicales $\bullet\text{OH}$ y huecos fotogenerados durante la iluminación del fotocatalizador, aumentando de esta forma la eficiencia del proceso de fotodegradación.

Entre los soportes porosos, los carbones activados son los más utilizados debido a la versatilidad de propiedades que presentan, y a la posibilidad de modificar su naturaleza en función de su futura aplicación. Además, su bajo coste representa una ventaja adicional muy importante a la hora de implementar este tipo de procesos a escala industrial. En definitiva, cuando se utiliza un carbón activado como soporte del semiconductor (TiO_2), se persigue principalmente un doble objetivo [87]:

- Favorecer el contacto entre el compuesto a degradar y el catalizador, lo que supone preconcentrar el contaminante sobre la superficie de degradación, acelerando de este modo el proceso de descomposición mediante la transferencia de moléculas adsorbidas a la superficie del TiO_2 . Además, la fotodegradación de los compuestos intermedios también ocurre "in situ", incrementando de esta manera la eficiencia del proceso,
- Aumentar el tamaño medio de partícula del fotocatalizador, facilitando de este modo su recuperación del medio de reacción por simple decantación o filtración.

Además, se ha demostrado que el empleo de un carbón activado como soporte disminuye la velocidad de recombinación de los pares e^-/h^+ ,

umentando la cantidad de radicales formados y por lo tanto la eficacia del proceso de fotodegradación [88]. De esta forma se ha descrito un *efecto sinérgico* entre el TiO_2 y el material carbonoso en la degradación de compuestos fenólicos, que afecta fundamentalmente a la velocidad de degradación de los mismos [89]. La cuantificación de este efecto se puede realizar a través del cálculo del denominado factor R (f_R) [90]:

$$f_R = \frac{k_{ap}^{\text{TiO}_2+\text{CA}}}{k_{ap}^{\text{TiO}_2}} \quad [\text{ec. 16}]$$

consistiendo este en el cociente entre las constantes cinéticas aparentes de los procesos de fotodegradación en presencia y ausencia del carbón activado. Un valor de $f_R > 1$ indica la existencia de un efecto sinérgico entre ambos materiales, mientras que valores menores que la unidad apuntan hacia una inhibición de la fotoactividad del semiconductor por parte del material de carbono.

Algunos autores han descrito también que el uso como soporte del carbón activado puede desplazar el intervalo de absorción de la luz UV a mayores longitudes de onda (región visible del espectro), añadiendo una gran ventaja a los procesos fotocatalíticos al permitir la utilización de luz correspondiente al espectro visible [91-93].

iii) TiO_2 soportado sobre otras nanoestructuras de carbono: En el caso de materiales de carbono no porosos (nanotubos y nanofibras de carbono, grafenos, fullerenos...), la mejora en el rendimiento de fotodegradación del material híbrido no puede relacionarse con el efecto sinérgico debido a la adsorción en los mismos ya que la adsorción sobre estos materiales no porosos es mínima. Se han propuesto dos tipos de mecanismos para explicar la respuesta fotocatalítica de este tipo de composites: por un lado la separación de las cargas fotogeneradas en presencia de la matriz de carbono [94] (se forma un espacio de separación de cargas en la interfase que disminuye la recombinación de los pares e^-/h^+ mejorando por tanto la

eficiencia fotocatalítica del composite) y por otro lado el papel del material de carbono como fotosensibilizador [95, 96], ya que al ser irradiado inyecta electrones en la banda de conducción del óxido de titanio, y favorece así la formación de especies reactivas tales como los radicales $\bullet\text{OH}$ y $\bullet\text{O}_2^-$.

Por otro lado, y a pesar de las propiedades estructurales y electrónicas únicas que presenta el grafeno, su utilización en la preparación de composites TiO_2 -grafeno parece conducir a resultados y mecanismos de fotoactividad similares a los observados cuando se emplean otras nanoestructuras de carbono [97].

Como se ha visto existe una gran variedad de materiales de carbono (carbón activado, nanotubos y nanofibras de carbono, grafeno, fullereno, espumas de carbono, negro de carbono...) que presentan diferentes propiedades físico-químicas, texturales y estructurales y que han sido ampliamente utilizados en la síntesis de fotocatalizadores híbridos semiconductor-carbono [98, 99], si bien el carbón activado es el más estudiado hasta la fecha debido a su elevada superficie específica y también en el que hemos centrado las investigaciones llevadas a cabo en esta Tesis.

Objetivos

Objetivos

Conforme a lo expuesto anteriormente, la presente Memoria tiene como **objetivo general** *la preparación de carbones activados a partir de las fases isótropa y anisótropa (mesofase) de breas obtenidas tras la pirolisis de aceite de antraceno. También se analiza su idoneidad como adsorbentes en procesos de adsorción en fase líquida.* Para cumplir este objetivo general se han planteado los **objetivos específicos** que se detallan a continuación:

- a) Analizar la influencia que tienen en las propiedades del carbón activado resultante los distintos parámetros que intervienen en el proceso de activación, tales como características de la brea de partida, proporción de agente activante y temperatura.
- b) Diseñar, mediante la Metodología de Superficie de Respuesta, carbones activados con las propiedades texturales deseadas en función de la aplicación a la que van destinados.
- c) Estudiar el comportamiento de estos carbones activados cuando se usan como adsorbentes de moléculas orgánicas en procesos de adsorción en fase líquida mediante el análisis de su capacidad y cinética de adsorción
- d) Analizar el potencial de estos carbones activados cuando se emplean en fotocatalisis heterogénea.

- e) Realizar un estudio detallado de las ecuaciones cinéticas que se deben utilizar en los procesos fotocatalíticos en los que se emplean mezclas físicas de carbón activado y TiO_2 diferenciando claramente el proceso de adsorción del fotocatalítico.

Experimental

Experimental

1. PRODUCTOS DE PARTIDA

1.1 BREAS DE ACEITE DE ANTRACENO

Para la realización de este trabajo se han seleccionado tres breas obtenidas a partir de aceite de antraceno (P1, P2 y P3) con diferentes puntos de reblandecimiento 135, 148 y 151 °C, respectivamente. Estas breas fueron suministradas por Industrial Química de Nalón S.A. y producidas según un procedimiento desarrollado por dicha empresa en colaboración con INCAR-CSIC [47].

1.2 CARBONES ACTIVADOS

Los carbones activados (CA) se obtuvieron por activación química de las breas de aceite de antraceno.

El procedimiento general empleado en la activación química del material de partida [44, 45, 100] comenzó con la mezcla en seco del agente activante (KOH) con las distintas breas de aceite de antraceno -tamizadas por debajo de 400 μm - en un molino de bolas y con distintas proporciones brea:KOH (1:1, 1:3 y 1:5). La carbonización de la mezcla se realizó en un horno Carbolite CTF12/65 a diferentes temperaturas (700, 850 y 1000 °C) durante una hora de tiempo de residencia y bajo atmósfera de nitrógeno. La velocidad de calentamiento fue de 2,3 °C·min⁻¹ y el flujo de gas inerte, 500 mL·min⁻¹. La mezcla activada fue sometida a un proceso de lavado a reflujo con HCl 3M durante una hora para eliminar las sales formadas durante el proceso de

activación y el agente activante residual presente en el sólido. Tras el proceso de neutralización, la mezcla se filtró en una placa cerámica del número 4 y se sometió a lavados sucesivos con agua destilada hasta alcanzar un pH del agua de lavado de entre 6 y 7. Finalmente, el carbón activado se secó en una estufa de vacío a 110 °C durante 24 horas, tras lo cual se tamizó a <400 µm. Los carbonos activados resultantes se etiquetaron como Pn-[KOH]-T, donde Pn se refiere a la brea de partida (P1, P2 o P3), [KOH] indica la proporción de KOH (1:1, 1:3 y 1:5) y T la temperatura de activación empleada.

De manera que un carbón activado P1-3-700 se habría preparado a partir de la brea P1 activada a una relación 1:3 de brea:KOH y a la temperatura de 700 °C

Caracterización de los precursores y de los carbonos activados

Para la caracterización de las breas de aceite de antraceno y de los carbonos activados se utilizaron las siguientes técnicas:

2. CARACTERIZACIÓN DE LAS BREAS

2.1 DETERMINACIÓN DEL PUNTO DE REBLANDECIMIENTO

La medida del punto de reblandecimiento (PR) de las breas se realizó con un equipo Mettler Toledo FP90, siguiendo la norma ASTM-D 3104. Se utilizó un crisol de acero de 9,9 mm de diámetro interno con una apertura en la parte inferior de 6,35 mm de diámetro. En cada medida se introdujeron en el crisol 0,5 g de brea molida y tamizada a un tamaño de partícula < 0,4 mm, que se compactó mediante presión mecánica. Una vez colocado el crisol en el dispositivo, el sistema se inertizó con un flujo de N₂ de 100 mL·min⁻¹, que se mantuvo durante la medición. Partiendo de una temperatura de 20-25 °C por debajo del punto de reblandecimiento esperado, la muestra se calentó a una velocidad de 2 °C·min⁻¹. El equipo dispone de una célula que detecta luz de un

haz horizontal. Así, el punto de reblandecimiento se determinó como la temperatura registrada por el equipo en el momento en que la brea fluye a través de la apertura inferior cortando el haz de luz.

2.2 ANÁLISIS INMEDIATO Y ELEMENTAL

Para los análisis inmediato y elemental se utilizaron muestras molidas a $< 0,2$ mm de tamaño de partícula. La determinación del contenido en cenizas se realizó siguiendo la norma *UNE 32-004-84*. El contenido en carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre de las muestras se determinó mediante combustión de 1 mg de muestra a 1050 °C en un equipo *LECO-CHNS-932*. En estas condiciones, el carbono se transformó en CO_2 , el hidrógeno en H_2O y el azufre en SO_2 . Estos tres compuestos se detectaron y valoraron por su absorción mediante espectroscopia infrarroja. El nitrógeno formó distintos óxidos de nitrógeno (NO_x) que se redujeron a nitrógeno elemental con la ayuda de Cu, este N_2 se cuantificó a partir de la señal obtenida con un detector de conductividad térmica (*TCD, Thermal Conductivity Detector*). El contenido en oxígeno se determinó en un horno de grafito *LEC VTF-900* acoplado al equipo anterior. La pirolisis de la muestra se realizó por calentamiento a 1350 °C, bajo un flujo de helio de $225 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, utilizando CuO como oxidante. Las reacciones que tienen lugar son las siguientes:



El CO_2 resultante se valoró como en el caso anterior, obteniéndose de forma directa el contenido en oxígeno de la muestra.

2.3 DETERMINACIÓN DE LA SOLUBILIDAD EN N-METIL-2-PIRROLIDONA

El procedimiento seguido para determinar la solubilidad de las breas en N-metil-2-pirrolidona (NMP) es similar al descrito en la norma *ASTM D2318* standard para determinar los insolubles en quinoleína. En este caso se partió de 1 g de brea, molida y tamizada a un tamaño de partícula < 0,4 mm, que se colocó en un matraz Erlenmeyer de 100 mL. Tras añadir 25 mL de NMP, el matraz se conectó a un refrigerante y se llevó la disolución a ebullición empleando una placa calefactora. Se mantuvo a reflujo durante 30 min y la disolución resultante se filtró en caliente con una placa porosa del nº 5 previamente pesada. El filtrado se lavó con NMP en caliente y a continuación con acetona. Posteriormente, se secó la placa en una estufa de vacío a 110 °C hasta peso constante y una vez fría se volvió a pesar. El insoluble en NMP (INMP) se expresó como tanto por ciento en peso del residuo respecto a la muestra original.

2.4 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

El análisis termogravimétrico de las breas se realizó en una termobalanza *TA Instruments SDT 2960*. 15-20 mg de muestra, de tamaño de partícula < 0,4 mm, se colocó en un crisol de platino, calentando a 10 °C·min⁻¹ desde una temperatura inicial de 40 °C hasta una temperatura final de 1000 °C, bajo un flujo de nitrógeno de 100 mL·min⁻¹.

Se obtuvieron tanto las curvas de pérdida de peso (TG) como las correspondientes a su derivada primera respecto del tiempo (DTG). A partir de ambas curvas se determinaron las temperaturas inicial y final de pérdida de peso, así como la temperatura de máxima velocidad de pérdida de peso. Asimismo se determinó el rendimiento en carbono en termobalanza a partir del residuo carbonoso a 1000 °C.

3. CARACTERIZACIÓN DE LOS CARBONES ACTIVADOS

3.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

La microscopía electrónica de barrido facilita información acerca de la morfología y la superficie externa de los materiales. Los carbones activados, en polvo, se depositaron sobre un soporte de acero con cinta adhesiva de carbono y se observaron con un microscopio *Zeiss DSM 942* provisto de un detector de electrones secundarios.

3.2 ADSORCIÓN FÍSICA DE GASES

La caracterización textural de los carbones activados empleados en este estudio se realizó a través de la determinación del área superficial, el volumen de poros y el tamaño medio de poro a partir del análisis de los mismos mediante adsorción física de N_2 a 77 K [101] en un sistema volumétrico Micromeritics ASAP 2020.

En cada ensayo se emplearon unos 100 mg de muestra, la cual fue desgasificada a 350 °C durante 10 h antes de empezar el análisis con el objetivo de eliminar la humedad y/o las especies adsorbidas que pudiese contener. Para el cálculo de la isoterma de adsorción se empleó un método volumétrico en el que el volumen de gas adsorbido a la presión de equilibrio se calcula por diferencia entre el volumen de gas introducido y el que se requiere para llenar el espacio muerto a una determinada presión. Introduciendo sucesivas cargas de gas y dejando tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio, la isoterma se construye punto a punto en el rango de presiones adecuado.

A continuación se describen las distintas ecuaciones aplicadas a las isotermas de adsorción-desorción para llevar a cabo la caracterización textural de los materiales de carbono.

3.2.1 ÁREA SUPERFICIAL

El área superficial se calculó aplicando la ecuación desarrollada por Brunauer, Emmett y Teller (BET) a las isothermas de adsorción de nitrógeno. Este modelo amplía el concepto desarrollado por Langmuir sobre el mecanismo de evaporación-condensación [22] considerando la posibilidad de formación de multicapas con calores de adsorción iguales entre sí -a partir de la primera- y coincidentes con el calor latente de condensación.

La ecuación BET permite obtener el volumen de la monocapa adsorbida (es decir, la cantidad adsorbida por gramo de sólido que cubre completamente la superficie con una capa de una única molécula de espesor) y, por tanto, el valor del área superficial, a partir de los datos de presión relativa y volumen adsorbido procedentes de la isoterma de nitrógeno. Para ello se empleó la siguiente expresión lineal de la ecuación BET clásica:

$$\frac{1}{n^a(1-X)} = \frac{1}{n_m^a} + \frac{C_{BET}-1}{n_m^a} X \quad [\text{ec. 17}]$$

Donde X representa la presión relativa P/P_0 , n^a es la cantidad de gas adsorbido a la presión P , n_m^a es la cantidad de gas requerido para formar una monocapa en la superficie del adsorbente a la presión P , P_0 es la presión de saturación del adsorbato a la temperatura de adsorción y C_{BET} es un parámetro relacionado con el calor de adsorción de la primera capa adsorbida. Éste viene dado por la ecuación 17 [102]:

$$C_{BET} = \exp\left[\frac{(E_1 - E_L)}{RT}\right] \quad [\text{ec. 18}]$$

Donde E_1 es la entalpía media de adsorción de la primera capa, E_L es la entalpía de licuefacción del adsorbato, R es la constante de los gases y T la temperatura. El rango de linealidad de la ecuación BET abarca una zona limitada de la isoterma, generalmente dentro del intervalo de presión relativa entre 0.05 y 0.3 [102].

De la representación gráfica de $X/(n^a (1 - X))$ frente a X se obtiene, para un determinado rango de presiones, una línea recta que permite obtener la capacidad de la monocapa. Conocida ésta y la superficie ocupada por una molécula de N_2 adsorbida, se determinó el área superficial específica del sólido aplicando la ecuación siguiente:

$$S_{BET} = n_m^a \sigma N_A \quad [\text{ec. 19}]$$

Donde σ es el área que ocupa una molécula de adsorbato en la superficie de un sólido a la temperatura de adsorción (0.162 nm^2 para N_2 a 77 K) y N_A es el número de Avogadro.

3.2.2 VOLUMEN DE MICROPOROS

El cálculo del volumen de microporos se realizó mediante la aplicación de la ecuación correspondiente a la teoría de Dubinin-Radushkevich (DR) a la isoterma de adsorción [103, 104]:

$$\log W = \log W_0 - D \log^2 \left(\frac{P_0}{P} \right) \quad [\text{ec. 20}]$$

En la que W es el volumen de adsorbato condensado en los microporos para un valor de temperatura T y presión relativa P_0/P , mientras que W_0 representa el volumen total de microporos accesibles al adsorbato. D es una constante que viene dada por la siguiente expresión:

$$D = (RT / \beta E_0)^2 \quad [\text{ec. 21}]$$

Donde E_0 es la energía característica de adsorción y β , una constante denominada por Dubinin "coeficiente de afinidad", cuyo valor es igual a 0.34 en el caso de la adsorción de N_2 [105]. Ambos parámetros, E_0 y β , son característicos del sistema adsorbato-adsorbente.

De acuerdo con la ecuación 20, la representación gráfica de $\log W$ frente a $\log^2 (P_0/P)$ es una línea recta cuya intersección con el eje de ordenadas permite obtener el valor del volumen de microporos W_0 , el

parámetro más importante y que mejor caracteriza a un sólido microporoso, según Dubinin [101]. Por otra parte, a partir de la pendiente de la recta obtenida en la representación de $\log W$ frente a $\log^2 (P_0/P)$ se deduce el valor de E_0 , el cual está inversamente relacionado con la anchura media de los microporos (L_0). Una de las ecuaciones empíricas que permite relacionar ambos parámetros es la propuesta por Stoeckli [106, 107]:

$$L_0 = \frac{10.8}{(E_0 - 11.4)} \quad [\text{ec. 22}]$$

la cual se considera válida para materiales con una energía característica comprendida entre 42-20 kJ mol^{-1} . Para valores de E_0 menores se emplea la ecuación de Dubinin:

$$L_0 = \frac{24}{E_0} \quad [\text{ec. 23}]$$

3.2.3 VOLUMEN DE MESOPOROS

El análisis de mesoporosidad se aplica únicamente a isothermas de tipo IV, que son las que se obtienen a partir de sólidos mesoporosos, por lo que en el caso del presente trabajo se empleó para el análisis de los carbones activados. Para el cálculo del volumen de mesoporos se aplicó el método propuesto por Barret, Joyner y Halenda (BJH). La expresión utilizada para este cálculo es la siguiente:

$$V_p = \pi (L_p) \left[\frac{D_{avg}}{2} \right]^2 10^6 \quad [\text{ec. 24}]$$

En la que L_p es la longitud del poro y D_{avg} es el tamaño medio de poro.

Es importante señalar que, en todos los casos, el valor del volumen total se consideró igual al volumen adsorbido al valor de presión relativa máxima alcanzada.

3.2.4 DESORCIÓN TÉRMICA PROGRAMADA (TPD)

La desorción térmica programada (TPD) fue desarrollada inicialmente por Amenomiya y Cvetnovic en 1963, y ha sido la técnica empleada en esta Memoria para completar la caracterización de la química superficial de los carbones activados.

Se trata de una técnica de análisis térmico, que generalmente se definen como " técnicas en las que se mide una propiedad física de una sustancia y/o de sus productos de reacción en función de la temperatura mientras la sustancia se somete a un programa de temperatura controlado [108]" . Se realiza el calentamiento progresivo de la muestra, en este caso carbón activado, en atmósfera inerte de modo que su descomposición de los

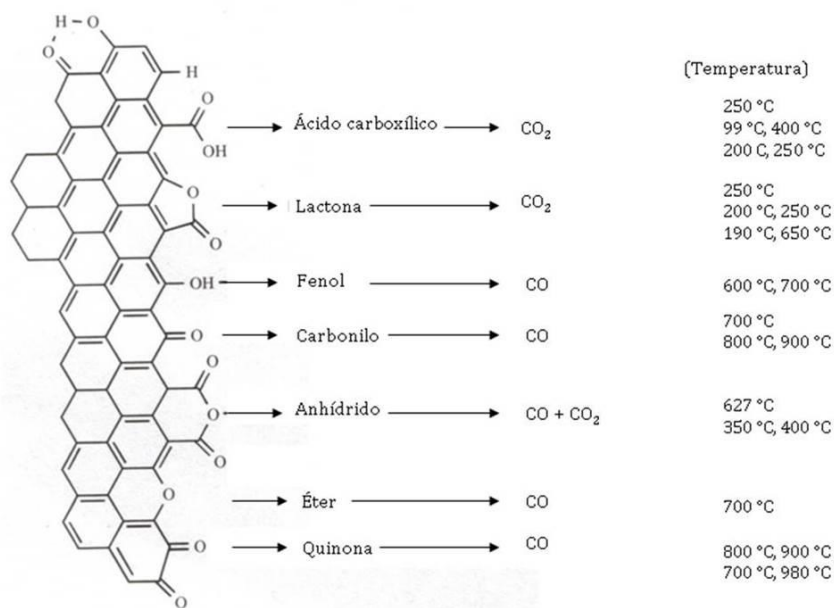


Figura 9. Grupos funcionales oxigenados del carbón activado, y sus temperaturas de descomposición en TPD.

grupos superficiales da lugar a la formación de diferentes gases que son característicos del tipo de grupo funcional que ha sido transformado.

Se empleó un reactor de cuarzo en forma de *U* provisto de unos 50 mg de muestra, y se usó como gas de arrastre He a un flujo de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. La muestra se calentó hasta $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, con una velocidad de calentamiento de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, y se mantuvo a dicha temperatura durante 1 h.

El análisis de los gases desorbidos, principalmente CO y CO₂, se llevó a cabo mediante un espectrómetro de masas *Omnistar TM- Pfeiffer Vacuum* acoplado a la salida del reactor. El espectrómetro estaba conectado a un sistema informático de adquisición de datos que registró los fragmentos iónicos correspondientes a los gases desorbidos. Previamente al análisis cuantitativo se llevó a cabo una calibración de los gases a analizar utilizando mezclas patrón de concentración conocida. La identificación de los grupos funcionales desorbidos en el análisis mediante TPD se realiza atendiendo a su temperatura de desorción [109-115] (Figura 9).

4. EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN Y FOTOCATÁLISIS

4.1 COMPUESTOS ORGÁNICOS EMPLEADOS

Los estudios de adsorción y fotocatalisis desarrollados en esta Memoria se realizaron sobre diversas disoluciones de compuestos orgánicos altamente contaminantes y perjudiciales para la salud como son los compuestos orgánicos volátiles (benceno y tolueno), conocidos por su siglas en inglés, VOCs (*Volatile organic compounds*), y el fenol.

La empresa química local que fabricaba la brea de aceite de antraceno a partir del cual preparábamos el carbón activado suministró un agua residual industrial con cantidades de benceno y tolueno en el orden de las ppm,

motivo por el cual se utilizaron estos dos compuestos orgánicos en los experimentos de adsorción realizados en esta Memoria.

Asimismo, se empleó el fenol en los experimentos de limpieza de agua mediante fotocatalisis ya que al ser ésta una molécula ampliamente estudiada en este tipo de experimentos, se podía tener una referencia para comparar mejor los resultados obtenidos.

4.2 EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN

Se eligió como adsorbente un carbón activado químicamente con KOH obtenido a partir de una brea de mesofase de aceite de antraceno en una relación Brea:KOH 1:5.

Las características texturales de este adsorbente se muestran en la siguiente Tabla 5.

Los experimentos de adsorción se llevaron a cabo en un dispositivo tipo jeringa según se indica en la Figura 10. La principal ventaja de este sistema es que elimina totalmente el denominado “espacio de cabeza” y por lo tanto evita completamente la liberación de compuestos orgánicos, en este caso benceno y tolueno, a la fase gas.

La adsorción tuvo lugar dentro de una jeringa de cristal de 50 mL

Tabla 5. Características texturales del carbón activado, obtenidas a partir de los datos de adsorción de N_2 (77 K) y CO_2 (273 K)

S_{BET} (m^2/g)	3,216
$V_p^{N_2}$ (cm^3/g)	1.59
$V_{\mu}^{N_2}$ (cm^3/g)	1.01
$V_{\mu}^{CO_2}$ (cm^3/g)	0.62
$V_{me}^{N_2}$ (cm^3/g)	0.58
$D_p^{N_2}$ (nm)	2.16

(Fortuna[®] Optima[®]) donde se introdujo un agitador apropiado para superficies no planas. El extremo tipo *Luer* de la jeringa se conectó a una de los extremos de una válvula de tres vías. Al otro extremo de la válvula, en línea con la jeringa, se conectó un filtro desechable a través del cual se filtraba el carbón activado de la disolución, mientras que al tercer extremo de la válvula se conectaban unas pequeñas jeringas que contenían, o bien, agua de lavado para limpiar la válvula de restos de la disolución que se acababa de extraer del sistema, o bien aire con el fin de secar dicha válvula y minimizar así los errores por contaminación en la toma de muestra y la pérdida de volátiles.

4.2.1 CINÉTICA DE ADSORCIÓN

Los experimentos cinéticos de adsorción, que consistieron en medir el descenso de la concentración de un soluto con el tiempo al ser adsorbido por un adsorbente, transcurrieron a temperatura ambiente.

La disolución se agitó magnéticamente y la válvula de tres vías se mantuvo en posición de limpieza. La toma de muestra tuvo lugar a intervalos regulares de tiempo. Para ello, la válvula de 3 vías se giraba a la posición de toma de muestra y se extraía la muestra presionando el émbolo de la jeringa hasta obtener el volumen de muestra requerido (1-2 mL) que pasaba a través de un tubo de recogida de muestra de 1/8".

En el caso de las mezclas de benceno y tolueno el análisis se realizó por HPLC, así que se acoplaba una jeringa al otro extremo del tubo de 1/8" y se inyectaba la muestra directamente en el HPLC minimizando así al máximo la pérdida de volátiles. En el caso de las disoluciones sintéticas de un solo componente (únicamente benceno o tolueno) la muestra se recogía en la cubeta de análisis UV-VIS para ser analizada espectrofotométricamente. Después de la toma de muestra, la válvula de 3 vías se giraba de nuevo a la posición de limpieza, se desechaba el filtro, se lavaba y por último se reemplazaba el filtro por uno nuevo.

Se analizaron cuatro disoluciones diferentes:

1. Disolución acuosa de benceno (190-210 ppm)
2. Disolución acuosa de tolueno (175-225 ppm)
3. Mezcla sintética de benceno y tolueno (175-225 ppm)
4. Agua residual industrial suministrada por una industria química local, conteniendo una mezcla de benceno (~120 ppm) y tolueno (~120 ppm) y trazas de cloroformo.

En todos los experimentos se empleó un volumen de disolución de 50 mL con cantidades variables de carbón activado que variaban entre 5 y 30 mg

La cantidad de benceno y tolueno adsorbido en el carbón activado a un tiempo dado, viene dada por b_t y se evalúa mediante la siguiente ecuación:

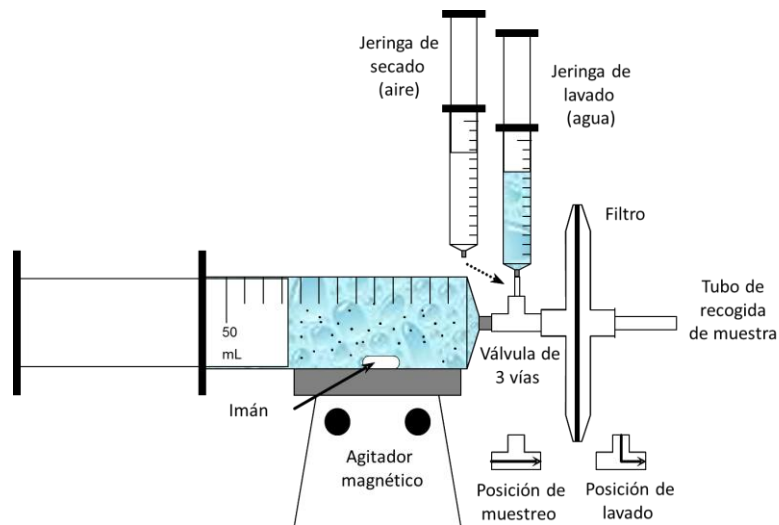


Figura 10. Dispositivo de adsorción tipo jeringa para los experimentos de adsorción de benceno y tolueno con carbón activado.

$$b_t = \frac{(C_0 - C_t)}{(W/V)} \quad [\text{ec. 25}]$$

Dónde C_0 y C_t representan respectivamente las concentraciones de adsorbato a tiempo cero y a un tiempo dado t , W representa la masa de adsorbente (carbón activado) y V el volumen de disolución acuosa empleado. Para comprobar que el descenso en los valores de concentración del benceno y el tolueno se debían únicamente a su adsorción sobre el carbón activado y no a otras causas desconocidas, se realizaron ensayos en blanco para todas las disoluciones y se comprobó que, en ausencia de carbón activado, no había ningún cambio en dichas concentraciones.

4.2.2 EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN EN EL EQUILIBRIO

Los datos de equilibrio de adsorción para las diferentes disoluciones se tomaron a tiempos largos, cuando la concentración de adsorbato permanecía estable y su valor no decrecía más con el tiempo. La cantidad de benceno y tolueno adsorbida por el carbón activado en el equilibrio viene dada por b_e y la concentración de adsorbato en el equilibrio por C_e , de modo que podemos reescribir la ecuación X de la siguiente forma:

$$b_e = \frac{(C_0 - C_e)}{(W/V)} \quad [\text{ec. 26}]$$

4.2.3 EXPERIMENTOS DE FOTOCATÁLISIS

Los experimentos de degradación fotocatalítica de fenol se llevaron a cabo en un reactor fotoquímico estándar de inmersión (LRS2, UV-Consulting). Como fuente de luz se utilizó una lámpara refrigerada de presión media de mercurio de 150 W, colocada en el medio de reacción según se muestra en la Figura 11.

La reacción se llevó a cabo en un reactor que contenía 500 mL de disolución acuosa de fenol bajo agitación magnética, burbujeando en el

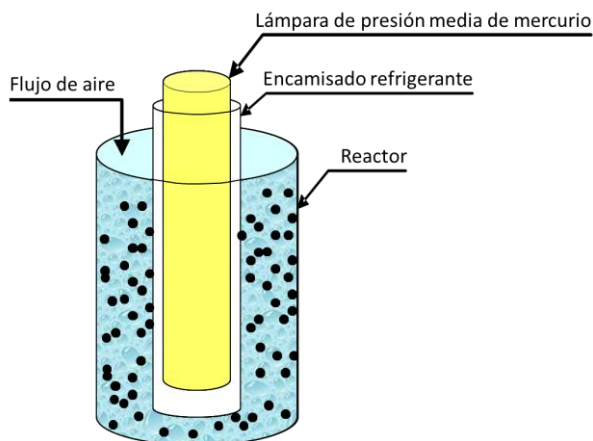


Figura 11. Esquema del sistema de fotocatalisis empleado en la fotodegradación del fenol.

reactor un flujo constante de aire de $250 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, ya que el suministro de oxígeno es un requisito imprescindible para la fotodegradación del fenol.

Como catalizadores se probaron mezclas físicas de óxido de titanio (TiO_2) P25 suministrado por Evonik (100 mg) y cantidades variables de carbón activado Merck (Aldrich 1012186) entre 0-100 mg.

Los experimentos consistieron en una primera etapa de *adsorción*, donde la disolución se mantuvo bajo agitación magnética y en la oscuridad para asegurar el equilibrio de adsorción de fenol en la superficie de las partículas, esta etapa tenía una duración de 60 minutos y a continuación tenía lugar la *reacción fotocatalítica* propiamente dicha (Figura 12).

La concentración inicial de disolución de fenol se calculó de tal modo que al final de la etapa de adsorción la concentración final era 0,4 mM. Es decir, en todos los experimentos fotocatalíticos se partió de una concentración inicial del 0.4 mM.

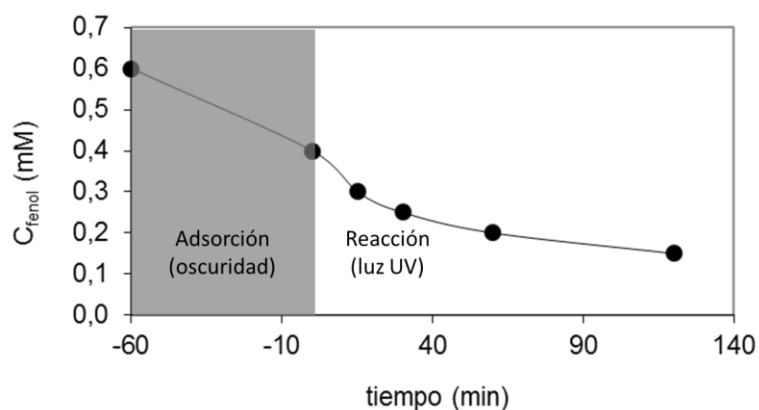


Figura 12. Variación de la concentración de fenol con el tiempo, tanto en la fase de adsorción como en la reacción de fotocatalisis.

Para evaluar la concentración inicial de la disolución de fenol antes de la etapa de adsorción, se usó la ecuación 26:

$$C_{ph,0} = 0.4 + \frac{b_e}{94.11} \times \frac{W_{AC}}{V} \quad [\text{ec. 27}]$$

Siendo, C_0 a la concentración inicial de fenol (mM) antes del periodo de adsorción; b_e , la cantidad de fenol adsorbida en el equilibrio por el carbón activado a una concentración de fenol en el equilibrio de 0.4 mM y expresada en $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, W_{AC} la masa de carbón activado (mg) y V el volumen de disolución (mL).

Para evaluar b_e , se realizó previamente la isoterma de adsorción de la disolución acuosa de fenol en la superficie del carbón activado Merck (Figura 13).

Durante la reacción fotocatalítica, se extrajeron del reactor alícuotas de 0.5 mL de la disolución de fenol, a intervalos regulares de tiempo, que se pasaron a través de filtros desechables de celulosa de $0.2 \mu\text{m}$ de tamaño de

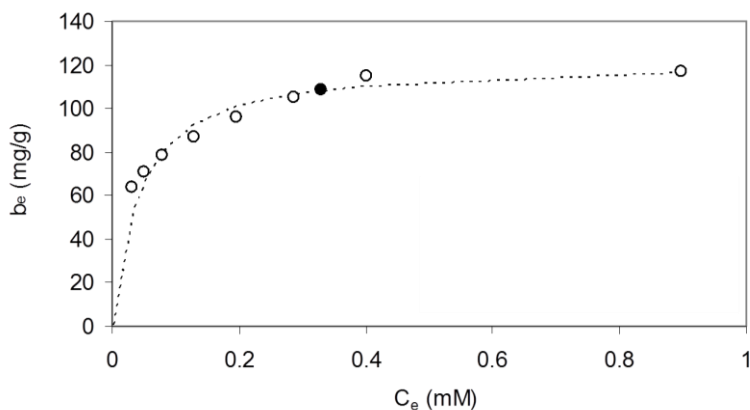


Figura 13. Isoterma de adsorción del fenol en el carbón activado Merck.

poro con el fin de eliminar las partículas sólidas de carbón activado. La concentración de fenol en la muestras se analizó por cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC) según se indica más adelante en el apartado 3.1.2.

5. TÉCNICAS ANALÍTICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS

En esta Memoria se ha realizado la determinación del fenol y de compuestos orgánicos volátiles como el benceno y el tolueno empleando para ello las siguientes técnicas analíticas:

5.1 CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE ALTA EFICACIA (HPLC)

La **Cromatografía líquida de alta eficacia** o *High performance liquid chromatography* (HPLC) es un tipo de cromatografía en columna utilizada frecuentemente para separar los componentes de una mezcla basándose en

diferentes tipos de interacciones químicas entre las sustancias analizadas y la columna cromatográfica.

5.1.1 DETERMINACIÓN DE BENCENO Y TOLUENO

Para determinar la concentración de benceno y tolueno, tanto en las mezclas sintéticas como en el agua residual industrial suministrada por Industrial Química de Nalón, S.A., se empleó un cromatógrafo de líquidos de alta eficacia modelo *Agilent 1100 series*, en el que se utilizó como fase estacionaria una columna “*ZORBAX Eclipse XDB-C8*” de dimensiones 4.6x150 mm y 5µm de diámetro de partícula” termostaticada a 27 °C y como fase móvil una mezcla acetonitrilo/agua (80:20) a una velocidad de flujo de 1 mL·min⁻¹. El volumen de inyección de muestra fue 20 µL y el detector VIS-UV de fotodiodo array registró la señal a 254 nm para el benceno y a 268 nm para el tolueno. Todas las muestras fueron filtradas a través de membranas de 0.45 µm de tamaño de poro previamente a su análisis cromatográfico.

5.1.2 DETERMINACIÓN DE FENOL

En el caso de la determinación de fenol, se utilizó el mismo sistema de HPLC que se describió en el apartado anterior, modificando en este caso la fase móvil con el empleo de una mezcla más polar, acetonitrilo/agua (40:60) y el detector UV operando a una longitud de onda de 270 nm. El tiempo de retención para el fenol en este sistema fue de 3.2 min.

5.2 ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE (UV-VIS)

La espectroscopia de absorción molecular se basa en la medida de la transmitancia (T) o de la absorbancia (A) de disoluciones que se encuentran en cubetas transparentes que tienen un camino óptico *b*. Normalmente, la concentración *c* de un analito absorbente está relacionada linealmente con la absorbancia como representa la ecuación de Lambert-Beer:

$$A = -\log T = \log I_0/I = \varepsilon bc \quad [\text{ec. 28}]$$

Siendo I y I_0 las intensidades medida e incidente, respectivamente y ε el coeficiente de extinción o absorptividad molar. Mediante esta ecuación, por tanto, se puede analizar cuantitativamente una gran variedad de especies, seleccionando adecuadamente la longitud de onda.

5.2.1 DETERMINACIÓN DE BENCENO Y TOLUENO

Esta técnica se empleó para determinar la concentración de benceno y tolueno en las disoluciones sintéticas de cada uno de los componentes por separado. El instrumento empleado en esta Tesis Doctoral fue el *UV-1800 (Shimadzu)*, barriendo longitudes de onda desde 600 hasta 190 nm. Las medidas se realizaron en cubetas de cuarzo de 1 cm de camino óptico sobre suspensiones acuosas de dichos compuestos orgánicos.

Resultados

Resultados

ARTÍCULO I

“Síntesis de carbones activados por activación química de nuevas breas de aceite de antraceno y su optimización por la metodología de superficie de respuesta” Fuel Processing Technology, 92 (2011) 1987-1992.

Durante los últimos años, en nuestro grupo de investigación se han venido produciendo carbones activados mediante activación química con KOH a partir de derivados del carbón y del petróleo [44, 45, 100]. Estos carbones activados presentan un excelente comportamiento en sistemas de almacenamiento de energía debido a sus propiedades texturales y a su particular química superficial. Estas investigaciones se centraron fundamentalmente en estudios relacionados con breas de mesofase y se observó que cuanto menos evolucionada estaba la mesofase, mejores eran los carbones activados obtenidos. En este punto se decidió seguir una línea de investigación apoyada en dos aspectos fundamentales:

- 1- Si las mesofases menos evolucionadas son las que rinden mejores carbones activados ¿qué pasará si activamos una fase isótropa?
- 2- Los carbones activados a partir de breas tienen un comportamiento electroquímico sobresaliente pero ¿Tendrán este comportamiento tan excepcional en otras aplicaciones?

En este trabajo se introduce el aceite de antraceno como nuevo precursor de carbones activados. Este precursor es un subproducto altamente aromático procedente de la destilación del alquitrán y representa aproximadamente el 30% del alquitrán total. El aceite de antraceno se transformó en brea mediante la polimerización de sus componentes (hidrocarburos aromáticos policíclicos ligeros) a través de un tratamiento térmico asistido por oxígeno (Figura 14). La brea resultante se pirolizó parcialmente generando un sistema bifásico compuesto de mesofase y fase isotrópica (brea polimerizada). Se separaron las dos fases mediante sedimentación en caliente activó químicamente la fracción isotrópica de una serie de breas de aceite de antraceno que poseían distinto punto de reblandecimiento. Mediante la Metodología de la Superficie de Respuesta se optimizó el proceso de producción de carbones activados para conseguir estos materiales con unas características texturales controladas y adecuadas a la aplicación requerida. Para ello, se utilizó un diseño factorial (2^3+3) con cuatro grados de libertad y se evaluó la respuesta en (área superficial BET, volumen

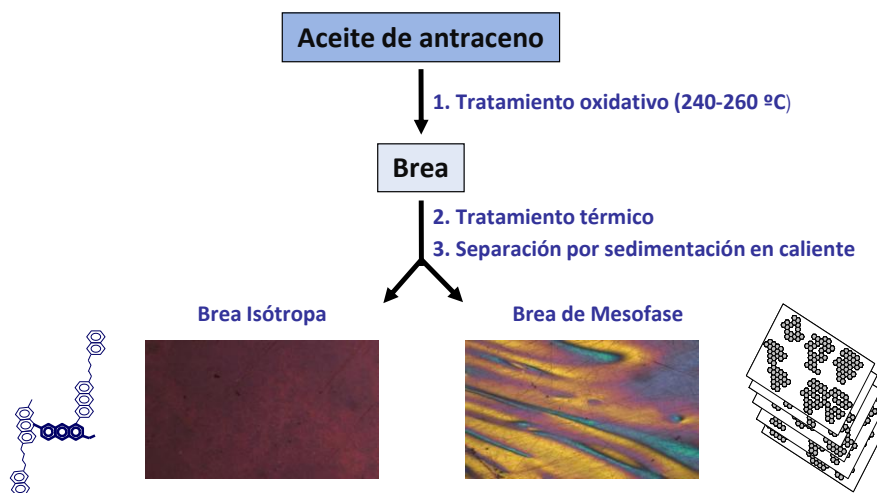


Figura 14. Esquema del proceso de obtención de las breas de aceite de antraceno tanto isotrópicas como de mesofase.

total de poro, volumen de mesoporos, volumen de microporos y la relación molar de CO:CO₂). Las variables medidas fueron, ratio KOH:Brea (1:1, 3:1 y 5:1), temperatura de activación (de 700 hasta 1000 °C) y características de las breas de partida (empleando su rendimiento en carbono a 1000 °C). Dependiendo de estas variables del proceso, la activación de la breas de aceite de antraceno permitió obtener carbones activados con características texturales sorprendentes, elevadas áreas superficiales BET (de hasta 2880 m² g⁻¹) y un buen desarrollo de porosidad, tanto microporos como mesoporos.



Fuel Processing Technology

Volume 92, Issue 10, October 2011, Pages 1987 - 1992



Synthesis of activated carbons by chemical activation of new anthracene oil-based pitches and their optimization by Response Surface Methodology

NG. Asenjo^a, C. Botas^b, C. Blanco^a, R. Santamaría^a, M. Granda^a, R. Menéndez^a, P. Alvarez^{a,*}

^a Instituto Nacional del Carbón, CSIC, P.O. Box 73, 33080-Oviedo, Spain

^b Departamento de Química Física y Analítica, Universidad de Oviedo, C/ Julián Clavería, S/N, 33006-Oviedo, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 21 February 2011
Received in revised form 30 May 2011
Accepted 30 May 2011
Available online 28 June 2011

Keywords:

Activated carbon
KOH activation
Anthracene oil-based pitch
Response surface methodology

ABSTRACT

This paper deals with the synthesis of new anthracene oil-based activated carbons by chemical activation with KOH. It focuses on the optimization of the processing conditions involved by means of surface response methodology. A factorial design (2^3+3) in one block with four degrees of freedom was used to optimize the process, based on the responses BET surface area, total pore volume, mesopore volume, micropore volume and mol ratio CO:CO₂. The variables measured include KOH to pitch ratio (1:1, 3:1 and 5:1), activation temperature (700 up to 1000 °C) and pitch characteristics. The activation of anthracene oil-based pitch led to activated carbons with BET surface area values of 2880 m² g⁻¹. The factorial design expresses every response factor as a mathematical equation using the experimental variables. The most critical factor for each experiment design response has been identified from the analysis of variance (ANOVA). These mathematical models were also used to obtain the optimum processing conditions for the production of activated carbon with controlled properties. The experimental processing of the optimized activated carbons gave rise to a sample with BET, total pore volume, mesopore volume, micropore volume values which were in good agreement with those predicted by statistical analysis.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved

*Corresponding author. E-mail address: par@incar.csic.es (P. Alvarez). <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.05.022>

1. INTRODUCTION

Activated carbons are carbonaceous materials that have a well developed porosity and surface area as well as a relatively high mechanical

strength. These materials are widely used as adsorbents in wastewater and gas treatment [1] as well as in energy storage applications [2, 3] or as catalyst support [4]. It is well known that they can be produced from most

carbonaceous precursors, such as lignocellulosic materials, wood, coal or a variety of agricultural and forest by-products. Pitches from different origin (e.g. petroleum or coal-tar) are also widely used as activated carbon precursors, in isotropic phase (mainly for activated carbon fibres) or in the form of mesophase and coke. Different pre-treatments are usually required before activation. The first example of direct activation of an isotropic petroleum pitch with KOH has only recently been published [5, 6].

There is increasing interest in the use of alternative sources to commercial petroleum or coal tar pitch. We have recently described the preparation of new semisynthetic pitches from a coal tar distillation fraction, anthracene oil. This material is a by-product of the distillation of coal tar to produce a pitch that represents about 30 % of the total coal tar. The process consists of employing two sequential treatments, of air blowing and subsequent distillation, to produce the anthracene oil-based pitches. The pitches thus obtained exhibit suitable characteristics and a lower toxicity than commercial pitches [7]. Among the benefits of the process is its versatility which allows the production of pitches with tailored characteristics. With only a slight modification of the processing conditions it is possible to fabricate anthracene oil-based pitches with controlled softening points or thermal

behaviour [8, 9]. On the basis of these results, we studied herein the effect of the characteristics of these isotropic anthracene oil-based pitches on the preparation of highly porous activated carbons.

There are two main processes for the preparation of activated carbons (physical and chemical activation). Compared to physical activation, chemical activation has the advantage that the yield tends to be greater since no carbon burn-off is required [10]. Moreover, the chemical activation process usually requires lower pyrolysis temperatures and produces activated carbons in high yields and with very high surface areas [11]. Thus, the present work is focused on the preparation of activated carbons from anthracene oil-based pitches by chemical activation with KOH. Multiple factors influence the preparation of activated carbons by chemical activation. In this work the most critical ones [10] studied are the carbonization temperature and the amount of activating agent used. Due to the flexibility of the pitch preparation process which allows us to tailor the pitch properties, we can introduce their degree of evolution as a third factor. The characteristics of the activated carbons prepared are analyzed as a function of these three factors.

Hence, this work deals with the preparation of activated carbon from a novel precursor, anthracene oil. In this study the Factorial Analysis approach

[12] is used to optimize the production of tailored porous activated carbons from novel low softening point anthracene oil-based pitches. This methodology has been recently applied to the production of microporous activated carbon from different resources [13, 14] such as waste palm [15], tamarind wood [16] or sugarcane bagasse [17]. As far as authors are concerned, this is the first time that this methodology was used to describe the chemical activation of coal tar pitches as those used in this work. This approach allows clarifying the complex relations between the variables involved in the chemical activation such as activation temperature, concentration of activating agent and, the characteristics of the parent pitch, and their effect over the porosity development (measured as BET surface area (BET), total pore volume (V_{tot}), mesopore volume (V_{meso}), micropore volume (V_{micro}) and functional groups introduced in the formed activated carbons (measured as the CO to CO₂ ratio (CO/CO₂)). The results obtained will be used to optimize the process in order to define the

optimal operational conditions to obtain an activated carbon with the desired properties.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Raw material

Three isotropic anthracene oil-based pitches with different softening points (P1, P2, and P3) were studied in this work. The pitch preparation procedure has been described elsewhere [8]. Briefly, the pitches were obtained by oxidative treatment of anthracene oil (a highly aromatic fraction obtained by the fractionated distillation of coal tar) followed by distillation. Their main characteristics are summarized in Table 1.

2.2. Preparation of activated carbons

Chemical activation was performed using KOH as the activating agent. The pitch was ground and sieved to a particle size of less than 0.4 mm. This powder was physically mixed with anhydrous KOH at weight ratios of (1:1), (1:3) and (1:5). The resulting mixture

Table 1. Main characteristics of anthracene oil-based pitches P1, P2 and P3

Sample	Elemental analysis (wt.%)					C/H ^a	NMPI ^b	SP ^c
	C	H	N	S	O			
P1	93.8	3.7	1.0	0.4	1.1	2.1	12	135
P2	93.9	3.7	1.0	0.5	0.9	2.1	15	148
P3	93.9	3.8	1.1	0.5	0.7	2.1	17	151

^a Carbon/hydrogen atomic ratio.

^b N-Methyl-2-pyrrolidinone insoluble (wt.%).

^c Softening point (Mettler, °C).

was then treated in an electric furnace under a nitrogen flow rate of 500 mL min⁻¹ using a heating rate of 2.3 °C min⁻¹ to 700-1000 °C and keeping this final temperature constant for 1 hour, after which it was cooled down under nitrogen.

The samples thus obtained were washed repeatedly with a solution of 3M HCl, and then subjected to extensive washing with distilled water until pH≈7. The resultant materials were dried at 110 °C for 24 h.

The resultant activated carbons were labelled as Pn-[KOH]-T where Pn refers to the parent pitch (P1, P2 or P3), [KOH] indicates the Pitch/KOH ratio (1:1 ([KOH]=1), 1:3 ([KOH]=3), 1:5 ([KOH]=5)), and T the activation temperature (700, 850, 870 or 1000 °C)

2.3. Characterization of the precursors and activated carbons

2.3.1 Elemental Analysis

The carbon, hydrogen, sulphur and nitrogen contents of the samples were determined with a LECO-CHNS-932 microanalyzer. The oxygen was determined directly in a LECO-VTF-900 furnace coupled to the microanalyzer. The proximate analysis was carried out, following ISO Standards, on the basis of the weight losses at 815 °C in air (ash). The analyses were performed using 1 mg of sample ground and sieved to <0.2 mm. The results were quoted from an average of the values of four

determinations. In all cases, the experimental error was <0.5% of the absolute value.

2.3.2 Softening point

The softening point of the samples was evaluated according to the ASTM D3104 standard.

2.3.3 N-methyl-2-pyrrolidinone insoluble content (NMPI)

The N-methyl-2-pyrrolidinone (NMP) insolubles were evaluated following a similar procedure to that used to determine the quinoline insolubles (ASTM D2318 standard), but using N-methyl-2-pyrrolidinone (NMP) instead of quinoline. One gram of sample, ground and sieved to <0.4 mm, and 50 mL of NMP were placed in a 500 mL flask, which was then heated to boiling point and maintained under reflux for 30 min. Filtering was carried out using a No. 5 porous ceramic plate. The residue was first washed with hot NMP until complete removal of NMP-soluble material was achieved and then with 10 mL of acetone.

2.3.4 Thermogravimetric analysis

The variation of the weight of the sample during carbonization was monitored by thermogravimetric analyses (TG/DTG) which were carried out using a TA SDT 2960 analyzer. 10 mg of each sample, <0.4 mm particle size, was placed in a crucible which was then introduced into the thermobalance. The temperature was increased to 1000 °C

at a heating rate of $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ under a nitrogen flow of 95 mL min^{-1} . The carbon residue at $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ for each pitch was labelled as R_{1000} .

2.3.5 Scanning Electron Microscopy (SEM)

The variation of the weight of the sample during carbonization was monitored by thermogravimetric analyses

2.3.6 Porous texture

The textural characteristics of the different samples were analyzed using N_2 adsorption at 77 K [18, 19]. These analyses were performed in an ASAP 2020 Micromeritics equipment using around 100 mg of sample in each experiment. Before the experiments, the samples were outgassed at $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 10 h under vacuum (pressure below 10^{-3} Pa).

The pores were classified according to IUPAC recommendations [20] into micropores ($<2\text{ nm}$ width), mesopores ($2\text{-}50\text{ nm}$ width) and macropores ($>50\text{ nm}$ width). The apparent surface area was determined from the N_2 -adsorption isotherm using the BET equation. The micropore volume (V_{micro}) was calculated by applying the Dubinin-Radushkevich equation [21] to the N_2 adsorption isotherms, and the total pore volume (V_{tot}) was obtained from N_2 adsorption when $P/P^{\circ}=0.99$. The volume of mesopores (V_{meso}) was calculated by

subtracting the micropore volume from the total pore volume [22].

2.3.7 Surface Chemistry

The surface chemistry of the samples was characterized by means of temperature programmed desorption (TPD). The experiments were performed in a U-shaped quartz cell coupled to a mass spectrometer in order to determine the amount and type of oxygenated functionalities. 100 mg of sample was heated up to $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, at a heating rate of $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, under a helium flow rate of 50 mL min^{-1} . The total amount of CO and CO_2 evolved was evaluated in a mass spectrometry analyzer. The results were expressed as the CO to CO_2 ratio (CO/CO_2).

2.2. Experimental design

Optimization for the preparation of activated carbon was performed using a Factorial Design. This method helps to optimize the effects, both individual and interactive of various variables in the preparation of activated carbons. The aim was to determine the optimal synthesis conditions for obtaining the best activated carbons. Three parameters were studied and they have been set to three code level. Their selection was based on chemical and physical properties of the samples. There were R_{1000} of each Pn (code levels 61 for P1, 67 for P2 and 73 for P3), [KOH] (code levels 1, 3 and 5) and T (code levels 700, 850 and 1000).

In this way, we were able to fix the levels of each variable studied to and out the optimum values and responses. Factorial design 2^3+3 in a single block with four degrees of freedom was applied using the “Statgraphics” statistical package for which 11 experiments were necessary (Table 2). The order of these experiments was fully randomized in order to minimize the effect of inexplicable variability in the observed responses due to irrelevant factors. To evaluate the experimental parameters of the activated carbons (the total pore volume (V_{tot}), micropore volume micro (V_{micro}), mesopore volume (V_{meso}) the BET surface area (BET) and the CO to

CO₂ ratio (CO/CO₂)), a multivariate method with the three experimental variables of chemical activation was used.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Anthracene oil-based pitches as activated carbon precursors

The versatility of the process described to produce pitches from industrial anthracene oil [7] allowed us to include the pitch characteristics as a new variable to be considered for their chemical activation with KOH. The three anthracene oil-based pitches (P1, P2 and P3) where obtained by slightly

Table 2. Experimental design factors and response variables

Runs	Variables			Response variables				
	R ₁₀₀₀ ^a	[KOH] ^b	T ^c	BET ^d	V _{tot} ^e	V _{micro} ^f	V _{meso} ^g	CO/CO ₂ ^h
1	61	1	1000	1682	0.90	0.59	0.31	1.90
2	61	1	700	743	0.38	0.32	0.06	4.88
3	73	5	700	1488	0.71	0.58	0.13	10.35
4	73	1	1000	1273	0.56	0.49	0.10	1.71
5	61	1	700	831	0.44	0.38	0.02	5.05
6	73	5	1000	1432	1.71	0.37	1.34	2.79
7	67	3	850	2050	1.52	0.76	0.58	6.75
8	61	5	1000	2758	2.10	1.09	1.01	0.87
9	61	5	700	2880	1.44	0.94	0.51	5.76
10	67	3	1000	1710	1.41	0.56	0.85	2.73
11	67	3	700	1876	0.91	0.71	0.19	7.75

^a Pitch carbonaceous residue at 1000 °C.

^b KOH ratio per unit of carbon.

^c Temperature (°C).

^d BET surface area (m² g⁻¹).

^e Total pore volume (cm³ g⁻¹).

^f Microporous volume (cm³ g⁻¹).

^g Mesoporous volume (cm³ g⁻¹).

^h TPD total CO to CO₂ ratio.

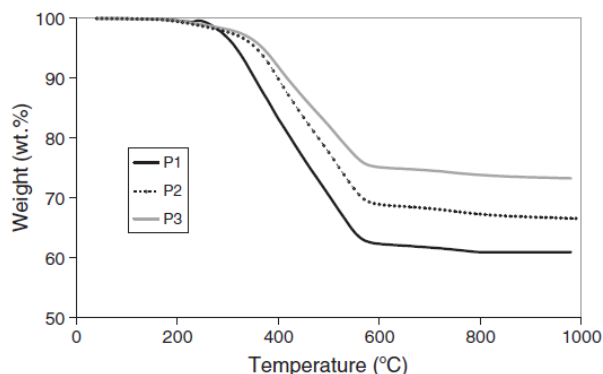


Figure 1. Thermogravimetric Curves of Pitches P1, P2, P3

modifying the preparation process. The main characteristics of the pitches are summarized in Table 1. As can be seen, all the pitches exhibit a similar elemental composition, with high carbon content (~94 wt.%). Of particular interest is the low sulphur content of the pitches (<0.5 wt.%) and the total absence of ash, due to the specific nature of the raw material used to produce these pitches (i.e. anthrace oil which is the heaviest distillation fraction of coal tar). The main differences between the pitches were in their softening point, which increased from 135 °C to 151 °C in the order P1<P2<P3. This was found to be in agreement with the amount of NMP insoluble material in each pitch (ranging from 12 wt.% for P1 to 17 wt.% for P3).

The thermogravimetric curves of the pitches (Fig. 1) show a tendency in accordance with the previous results. The temperature of initial weight loss

also increases in the order P1<P2<P3, indicating a higher presence of volatiles in P1 with respect to P2 and to P3. In contrast, the final temperature of weight loss is located, in all the pitches at ~600 °C. These results suggest that the main differences obtained are related with the volatile content present in each pitch. Among the all available parameters that characterize a pitch, one the better describes the characteristics of the pitch during pyrolysis is the carbon residue (in wt.%) obtained at 1000 °C. This parameter defines the capability of each pitch to fix carbon atoms during heating under inert atmosphere and it is also indicative of the polymerization degree of a pitch.

In agreement with the results previously mentioned, the carbon residue at 1000 °C (R_{1000}) obtained for the pitches (61, 67 and 73 wt.% for P1, P2 and P3 respectively). This tendency agrees with the softening points and

solubility findings. Accordingly, the carbon residue at 1000 °C, R_{1000} (in wt.%) was chosen as the reference value of each pitch.

3.2 KOH activation of anthracene oil-based pitches. Statistical analysis.

The design of the experiments followed in this study is presented in Table 2. The experimental conditions are as generated by the statistical model, which generates the minimum number of experiments with repeat runs, provided the range of the each of the parameters. In accordance with previous experiences in chemical activation of pitches [23, 24], a set of variables was chosen. These are the variables that most affect to the chemical activation of a pitch, as

temperature of the experiment (T) and KOH concentration ([KOH]). We also introduced as a variable the characteristics of the parent pitch, measured, as mentioned before, as their carbon residue at 1000 °C (R_{1000}). Regression analysis was performed to fit the response functions for BET surface area (BET), total pore volume (Vtot), Mesopore volume (Vmeso) and the CO to CO₂ ratio obtained by TPD (CO/CO₂). Those responses define the most important characteristic of an activated carbon which is its adsorption capacity.

The complexity of the relationships between variables and responses is evaluated by a statistical approach. The coefficients of the empirical model and their statistical

Table 3. The model equations of response variables

Response	Equation
BET ^a	$-3187.48 + 4.7184 \cdot T + 2306.27 \cdot [\text{KOH}] + 28.0929 \cdot R_{1000} - 0.649583 \cdot T \cdot [\text{KOH}] - 0.0310104 \cdot R_{1000} \cdot T - 22.3891 \cdot [\text{KOH}] \cdot R_{1000}$
Vtot ^b	$1.03096 + 0.0000167914 \cdot T + 0.355766 \cdot [\text{KOH}] - 0.0168359 \cdot R_{1000} + 0.000425 \cdot T \cdot [\text{KOH}] + 0.00000857767 \cdot R_{1000} \cdot T - 0.00725806 \cdot [\text{KOH}] \cdot R_{1000}$
Vmeso ^c	$3.95138 - 0.00399558 \cdot T - 0.413669 \cdot [\text{KOH}] - 0.0599834 \cdot R_{1000} + 0.000575 \cdot T \cdot [\text{KOH}] + 0.0000607368 \cdot R_{1000} \cdot T + 0.00120968 \cdot [\text{KOH}] \cdot R_{1000}$
Vmicro ^d	$-3.31945 + 0.00415672 \cdot T + 0.853132 \cdot [\text{KOH}] + 0.0469252 \cdot R_{1000} - 0.000183333 \cdot T \cdot [\text{KOH}] - 0.0000521245 \cdot R_{1000} \cdot T - 0.00927419 \cdot [\text{KOH}] \cdot R_{1000}$
CO/CO ₂ ^e	$-4.22874 + 0.0159533 \cdot T - 2.07263 \cdot [\text{KOH}] + 0.218297 \cdot P_n - 0.00256042 \cdot T \cdot [\text{KOH}] - 0.000360119 \cdot T \cdot P_n + 0.0691234 \cdot [\text{KOH}] \cdot P_n$

^a BET surface area (m² g⁻¹).

^b Total pore volumen (cm³ g⁻¹).

^c Mesoporous volumen (cm³ g⁻¹).

^d Micropore volumen (cm³ g⁻¹).

^e TPD CO to CO₂ ratio.

analysis were evaluated using the model described in the experimental section. The equations obtained for the responses are summarized in Table 3.

Table 4. ANOVA for the regression model equation and coefficients of response variables

	Source	SS	DF	MS	F-value	Prob>F*
BET (R ² = 0.95)	T	3.1E + 05	1.0E + 00	3.1E + 05	4.84	0.093
	[KOH]	2.0E + 06	1.0E + 00	2.0E + 06	31.97	0.004*
	R ₁₀₀	4.6E + 05	1.0E + 00	4.6E + 05	7.19	0.055
	T[KOH]	3.0E + 05	1.0E + 00	3.0E + 05	4.79	0.094
	R ₁₀₀ T	6.7E + 03	1.0E + 00	6.7E + 03	0.10	0.762
	[KOH]R ₁₀₀₀	6.2E + 05	1.0E + 00	6.2E + 05	9.72	0.035*
	Total error	2.5E + 05	4.0E + 00	6.3E + 04		
	Total (corr.)	4.6E + 06	1.0E + 01			
Vtot (R ² = 0.92)	T	0.3566	1	0.3566	5.49	0.079
	[KOH]	1.6928	1	1.6928	26.06	0.007*
	R ₁₀₀₀	0.1426	1	0.1426	2.19	0.213
	T[KOH]	0.1301	1	0.1301	2.00	0.230
	R ₁₀₀₀ T	0.0005	1	0.0005	0.01	0.934
	[KOH]R ₁₀₀₀	0.0648	1	0.0648	1.00	0.374
	Total error	0.2598	4	0.0650		
	Total (corr.)	3.2340	10			
Vmeso (R ² = 0.92)	T	0.2593	1	0.2593	6.28	0.059
	[KOH]	0.7813	1	0.7813	20.73	0.010*
	R ₁₀₀₀	0.0087	1	0.0087	0.23	0.656
	T[KOH]	0.2381	1	0.2381	6.32	0.066
	R ₁₀₀₀ T	0.0255	1	0.0255	0.68	0.457
	[KOH]R ₁₀₀₀	0.0018	1	0.0018	0.05	0.838
	Total error	0.1507	4	0.0377		
	Total (corr.)	1.9333	10			
Vmicro (R ² = 0.91)	T	0.0147	1	0.0147	1.03	0.367
	[KOH]	0.1800	1	0.1800	12.69	0.023*
	R ₁₀₀₀	0.0625	1	0.0625	4.40	0.104
	T[KOH]	0.0242	1	0.0242	1.71	0.262
	R ₁₀₀₀ T	0.0188	1	0.0188	1.33	0.314
	[KOH]R ₁₀₀₀	0.1058	1	0.1058	7.46	0.050*
	Total error	0.0568	4	0.0142		
	Total (corr.)	0.5840	10			
CO/CO ₂ (R ² = 0.91)	T	30.4633	1	30.4633	14.80	0.018*
	[KOH]	4.8469	1	4.8469	2.35	0.200
	R ₁₀₀₀	0.6265	1	0.6265	0.30	0.611
	T[KOH]	4.7201	1	4.7201	2.29	0.205
	R ₁₀₀₀ T	0.8981	1	0.8981	0.44	0.545
	[KOH]R ₁₀₀₀	5.8774	1	5.8774	2.85	0.166
	Total error	8.2360	4	2.0590		
	Total (corr.)	85.5990	10			

SS, sum of squares; DF, degree of freedom; Ms, mean of square.

* Significant at "probe>F" less than 0.05.

The model equations were evaluated by the F-test ANOVA. The other reported statistics are summarized in Table 4. This includes the coefficients in equations, R^2 . The values obtained were as follows: $R^2=0.92$ for V_{tot} , $R^2=0.91$ for mol CO/CO₂, $R^2=0.90$ for V_{micro} , $R^2=0.93$ for V_{meso} and $R^2=0.94$ for BET. Those values (close to $R^2=1$) indicate

that the variations in the experimental parameters are explained reasonably well by the model in equations.

The data also include the Prob>F* values [15] associated with the coefficient estimates, which are statistical indicators of the significance of the individual parameters in an attempt to explain the variability of the

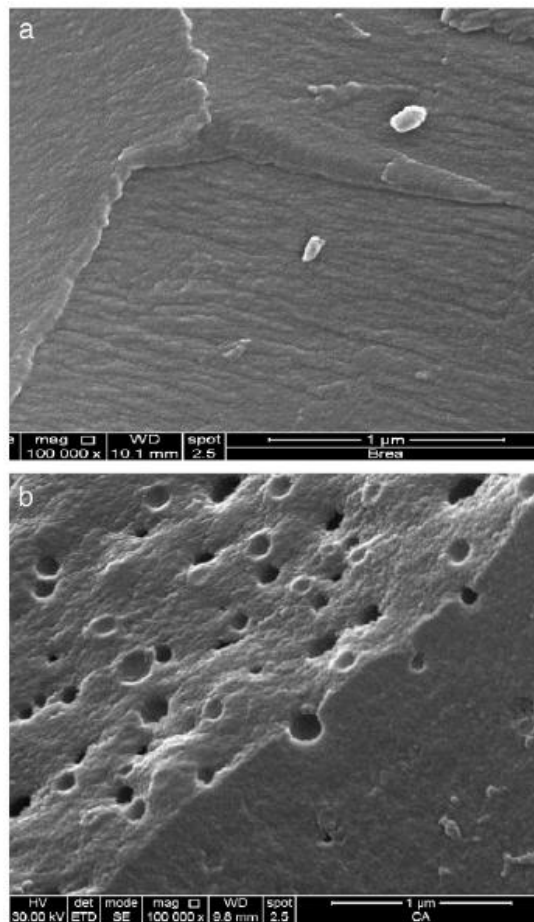


Figure 2. SEM images

characteristics of the activated carbon. Values of Prob>F* less than 0.05 indicates that the model terms are significant.

3.2.1 BET surface area and porosity

The experimental data obtained show that the activation of anthracene oil-based pitches gives rise to activated carbons that, for the experimental conditions studied exhibit BET surface areas varying from $743 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ obtained for the pitch with lower R_{1000} at the lowest temperature and with the lowest [KOH] ratio, up to $2880 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, obtained for the same pitch also at the lowest temperature but with the highest [KOH] ratio, suggesting a complex relationship of the variables involved in the BET response. As an example of the textural properties of the activated carbons obtained, Fig. 2 shows the SEM images of precursor P3 (R_{1000} of 73 wt.%) and the correspondent activated carbon obtained by using a [KOH] of 5 and an activation temperature of $700 \text{ }^\circ\text{C}$. Other precursors and activated carbons

obtained showed similar textural properties (not shown).

The F-test ANOVA indicates that, for this response, the significant variables are [KOH] and the interaction between [KOH] and R_{1000} is significant (Table 4). The corresponding three-dimensional and contour plots are shown in Figure 3. An intermediate temperature is selected for comparison ($850 \text{ }^\circ\text{C}$). The results indicate that, as expected, an increment in [KOH] leads to higher BET surface areas. However, the characteristics of the parent pitch play an important role and the increments in BET surface area were more significant in the case of pitches with lower R_{1000} (low polymerization degree). This indicates that, at high [KOH] values, the chemical activation of a pitch with a lower thermal stability exerts a positive influence on the BET surface areas of the resulting activated carbon. Those benefits are more relevant when low concentration of activating agent is used.

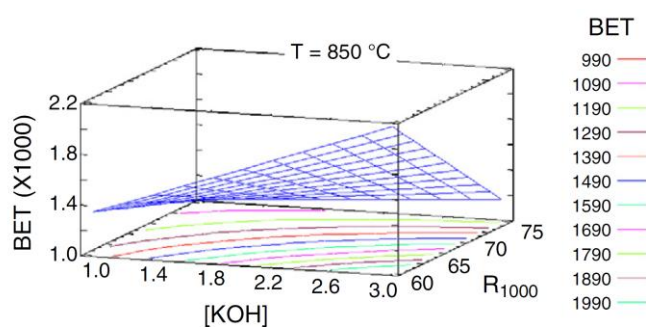


Figure 3. Thermogravimetric curves of P1, P2 and P3

It is already known that not only the development of a high surface area but also the size of the pores developed during the process play an important role in the possible applications of the activated carbons [25, 26]. Analysis of the porous size of the anthracene oil-based activated carbons prepared in this

work (Table 3) indicates that the process gave rise to activated carbons with total pore volume that can rise to values of $2.1 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, micropore volume varying from 0.32 up to $1.09 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, and mesopore volumes of 0.06 up to $1.34 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Analysis of the influence three-dimensional and contour plots (Fig. 4)

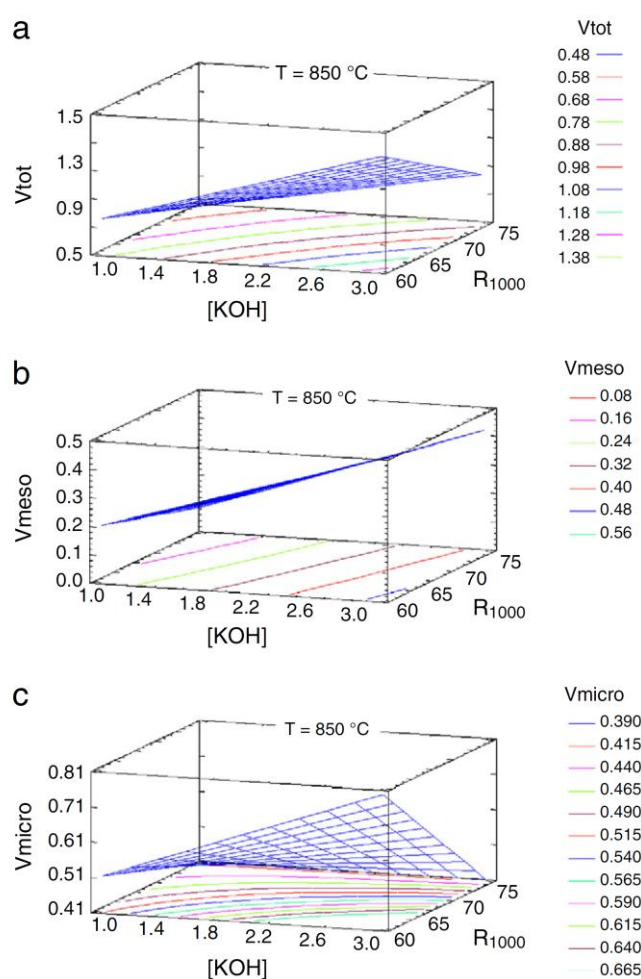


Figure 4. Contour and response surface

shows a positive influence of [KOH] in the promotion of all types of pore size. This influence is significant in all cases (Table 4). The interaction of this variable with R_{1000} for these responses (Fig. 4) reflects different behaviours. While for the responses V_{tot} and V_{meso} both variables exert a positive influence (Fig. 3a-b), for the response V_{micro} (Fig. 3c) the use of more thermally stable pitches (higher R_{1000}) has no positive (or even a negative) influence on [KOH]. In this latter case, the influence of the parent pitch characteristics is significant (Table 4).

3.2.2 Development of functional groups

The presence of functional groups is also a parameter to take into account due to its effects over the adsorption phenomena [26]. In this work, the presence of different functional groups at the surface was measured as the ratio mol CO/CO₂ obtained by Thermal program desorption (TPD). As expected, the temperature of reactions has a strong influence over the functional groups of the obtained activated carbons, and the values of the ratio mol CO/CO₂ obtained vary from 0.86 to 10.35. Surface methodology indicates that, as expected, the temperature (variable with significant influence) exert a negative influence in this response for all the pitches studied (Table 3, negative $T \cdot R_{1000}$ factor in equation for mol CO/CO₂), related, on the other hand with the disappearance of functional

groups with higher temperatures [23]. Although not significant, it is of interest in this work the interaction between [KOH] and R_{1000} (Fig. 5). This indicates that, for a given temperature, the thermal stability of the parent pitch determined the influence (positive or negative depending on the parent pitch) of an increment in [KOH] in the development (or elimination) of the different oxygenated functional groups.

3.3. Process Optimization

The regression model can be used for prediction, process optimization, and process control. Therefore, the model defined could help us to process the adequate anthracene oil based pitch at the optimal conditions to produce the desired anthracene oil-based activated carbon. Although the availability of different pitches gave us the possibility to produce activated carbons with surface area, pore size development and controlled functional groups on demand, in order to validate the liability of the model, we have established the structural characteristics of an ideal carbon. The goal was to produce an activated carbon highly microporous. For that, the responses were set as maximum V_{tot} , V_{micro} and BET, with minimum V_{meso} .

The optimal experimental variables for obtaining the goals established were found to be R_{1000} : 61, [KOH]: 2.9 and T: 700 °C. The predicted maximum specific surface area for this

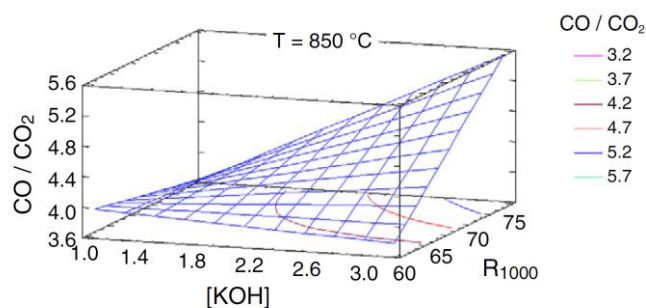


Figure 5. Response surface

ideal activated carbon was $1959 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, the calculated V_{tot} was $1.01 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ and for V_{meso} and V_{micro} the optimized values were found to be 0.27 and $0.71 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ respectively. To confirm the predicted results, an activated carbon at the optimal conditions was processed. Analysis of the adsorption isotherm revealed a BET surface area of $1978 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, V_{tot} $0.98 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, V_{micro} $0.76 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ and V_{meso} $0.20 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, which shows that all the responses for the optimized activated carbon were within the predicted acceptable range.

4. CONCLUSIONS

Chemical activation of isotropic anthracene oil-based pitches with different characteristics produced activated carbons with high BET surface area (up to $2880 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) and a well-developed porosity.

The properties of the final carbons are dependent on activation

conditions as well as on the characteristics of the parent pitch. Response surface methodology was used to determine the effect of the KOH concentration, temperature and pitch characteristics. The R^2 values obtained for all the parameters (>0.9) showed a good fit of the models with experimental data.

Analysis of the responses shows that [KOH] has a positive effect on the BET surface area, this influence being especially relevant in the activation of pitches with a low R_{1000} .

For the porosity responses it was found that, while [KOH] and R_{1000} exert a positive influence on V_{tot} and V_{meso} , V_{micro} is only significantly affected by [KOH] at a high R_{1000} .

The temperature has a negative effect in the development of functional groups, being this influence different for each pitch.

Numerical optimization was conducted using the models obtained. It was found that optimum conditions for maximizing BET, V_{tot} and V_{micro} minimizing V_{meso} gave rise to an activated carbon P1-2.9-700, with a porosity development that fitted predicted values.

ACKNOWLEDGEMENTS

The research leading to these results has received funding from the European Union's Research Fund for Coal and Steel (RFCS) research programme, grant agreement N^o RFCR-CT-2009-00004. The authors also thank Spanish Science and Innovation Ministry (CONSOLIDER INGENIO 2010, Ref. CSD2009-00050) for their financial support. Dr. Patricia Alvarez thanks the Spanish Science and Innovation Ministry for her Ramon y Cajal contract. C. Botas acknowledges financial support from "Fundación para el Fomento en Asturias de la Investigación Científica Aplicada y la Tecnología (FICYT, Asturias, Spain).

REFERENCES

- [1] J.M. Días, M.C.M. Vim-Ferraz, M.F. Almeida, J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, *Journal of Environmental Management* 85 (2007) 883.
- [2] S. Mitani, S.I. Lee, K. Saito, S.H. Yoon, Y. Korai, I. Mochida, *Carbon* 43 (2005) 2960.
- [3] A. Alonso, V. Ruiz, C. Blanco, R. Santamaría, M. Granda, R. Menéndez, S.G.E. de Jager, *Carbon* 44 (2006) 441.
- [4] S.R. de Miguel, J.I. Vilella, E.L. Jablonski, O.A. Scelza, C. Salinas-Martinez de Lecea, A. Linares-Solano, *Applied Catalysis A: General* 232 (2002) 237.
- [5] E. Vilaplana-Ortego, M.A. Lillo-Ródenas, J. Alcañiz-Monge, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, *Carbon* 47 (2009) 2141.
- [6] E. Vilaplana-Ortego, M.A. Lillo-Ródenas, J. Alcañiz-Monge, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, *Fuel Processing Technology* 91 (2010) 145.
- [7] P. Álvarez, M. Granda, J. Sutil, R. Santamaría, C. Blanco, R. Menéndez, J.J. Fernández, J.A. Viña, *Environmental Science and Technology* 43 (2009) 8126.
- [8] P. Álvarez, M. Granda, J. Sutil, R. Menéndez, J.J. Fernández, J.A. Viña, T.J. Morgan, M. Millan, A.A. Herod, R. Kandiyoti, *Energy and Fuels* 22 (2008) 4077.
- [9] P. Álvarez, J. Sutil, R. Santamaría, C. Blanco, R. Menéndez, M. Granda, *Energy and Fuels* 22 (2008) 4146.
- [10] R.R. Bansode, J.N. Losso, W.E. Marshall, R.M. Rao, R.J. Portier, *Bioresource Technology* 90 (2003) 175.
- [11] E. Mora, C. Blanco, J.A. Pajares, R. Santamaría, R. Menéndez, *Journal of Colloid and Interface Science* 298 (2006) 341.

- [12] K. Mahalik, J.N. Sahu, A.V. Patwardhan, B.C. Meikap, *Journal of Hazardous Materials* 182 (2010) 603.
- [13] S.L.C. Ferreira, R.E. Bruns, E.G.P. da Silva, W.N.L. dos Santos, C.M. Quintella, J.M. David, J.B. de Andrade, M.C. Breitzkreitz, I.C.S.F. Jardim, B.B. Neto, *Journal of Chromatography. A* 1158 (2007) 2.
- [14] R. Leardi, *Analytica Chimica Acta* 652 (2009) 161.
- [15] S. Sumathi, S. Bhatia, K.T. Lee, A.R. Mohamed, *Bioresource Technology* 100 (2009) 1614.
- [16] J.N. Sahu, J. Acharya, B.C. Meikap, *Bioresource Technology* 101 (2010) 1974.
- [17] K.J. Cronje, K. Chetty, M. Carsky, J.N. Sahu, B.C. Meikap, *Desalination* 275 (2011) 276.
- [18] A. Silvestre-Albero, J. Silvestre-Albero, A. Sepúlveda-Escribano, F. Rodríguez-Reinoso, *Microporous and Mesoporous Materials* 120 (2009) 62.
- [19] F. Rodríguez-Reinoso, J. Garrido, J.M. Martín-Martínez, M. Molina-Sabio, R. Torregrosa, *Carbon* 27 (1989) 23.
- [20] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, L. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, *Pure and Applied Chemistry* 57 (1985), 603.
- [21] M.M. Dubinin, *Carbon* 27 (1989) 457.
- [22] J.W. Patrick in: E. Arnold (Ed.), *Porosity in Carbons*, 1995.
- [23] D. Lozano-Castelló, M.A. Lillo-Ródenas, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, *Carbon* 39 (2001) 741.
- [24] M.J. Illán-Gómez, C. Salinas-Martínez de Lecea, A. Linares-Solano, *Energy Fuels* 10 (1996) 1108.
- [25] L. Li, P.A. Quinlivan, D.R.U. Knappe, *Carbon* 40 (2002) 2085.
- [26] F. Coloma, A. Sepúlveda-Escribano, J.L.G. Fierro, F. Rodríguez-Reinoso, *Applied Catalysis A: General* 150 (1997) 165.

ARTÍCULO II

“Carbones activados de alta eficacia para la adsorción de benceno y tolueno de aguas residuales industriales” *Journal of Hazardous Materials* 192 (2011) 1525-1532

En este capítulo se analiza la eficacia de un carbón activado obtenido a partir de una brea de mesofase de aceite de antraceno en la eliminación de benceno y tolueno de un agua residual industrial suministrada por una empresa química local. Su capacidad de adsorción total se comparó con la de otros materiales descritos en la literatura que habían sido analizados tanto para sistemas en fase líquida como en fase gas.

Una característica específica de este carbón activado es que presenta un área superficial muy elevada ($3200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) junto con un alto volumen tanto de microporos ($V_{\text{micro}} \sim 1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) como de mesoporos ($V_{\text{meso}} \sim 0,6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$).

En la Tabla 6 se muestra la capacidad de adsorción de benceno y tolueno de este adsorbente pudiéndose observar que se encuentran entre los valores más altos registrados en literatura. Estas capacidades de adsorción tan elevadas prueban que la adsorción no está restringida a la microporosidad estrecha del carbón activado, sino que involucra el sistema completo de poros ya que estas capacidades de adsorción son muy superiores a las que predice la

regla de Gurvich cuando se produce un llenado completo de los microporos más estrechos.

El uso de la porosidad completa del carbón activado empleado en esta Memoria sólo se podría justificar si se trabajase a elevadas concentraciones relativas (C_e/C_s , siendo C_s la concentración de saturación) de benceno y tolueno en las disoluciones de trabajo. Las disoluciones empleadas en este estudio tienen concentraciones comprendidas entre 100 y 200 ppm por lo tanto, ¿Cómo deben ser consideradas en condiciones de equilibrio? ¿diluidas o concentradas?

En un artículo publicado recientemente [116], los autores empleaban la ecuación BET (ec.29) para sistemas en fase líquida e indicaban que en muchos trabajos la C_s , equivalente a la presión de saturación en fase gas, era igual a la solubilidad del adsorbato empleado en las condiciones probadas.

$$\frac{C_e/C_s}{b_e(1 - C_e/C_s)} = \frac{1}{b_m c} + \left(\frac{c-1}{b_m c}\right) \left(\frac{C_e}{C_s}\right) \quad [\text{ec. 29}]$$

En estas condiciones, las concentraciones relativas de benceno y tolueno serían 0,05 y 0,09 respectivamente, por lo que se estaría en

Tabla 6. Capacidades de adsorción para el benceno y el tolueno.

Capacidades de adsorción	Benceno (mg·g ⁻¹)	Tolueno (mg·g ⁻¹)
<i>Literatura</i> ¹	12-230	0,5-265
<i>Esta Tesis (mezcla)</i> ²	500	700
<i>Esta Tesis (un único componente)</i> ³	870	1200

¹ 60-1580 ppm (benceno) y 90-350 ppm (tolueno)

² Disoluciones iniciales de 100 ppm para cada componente en la mezcla

³ Disoluciones iniciales de 200 ppm cada componente único

condiciones de sistemas diluidos, contrariamente a lo que se deduce de los datos experimentales

La Figura 15 muestra el ajuste de la ecuación BET a las curvas de adsorción para componentes únicos en dos casos diferentes:

- 1- donde $C_s=S$ (solubilidad) y
- 2- donde C_s es una variable que se modifica para maximizar el valor de R^2 ya que algunos autores [116] consideran que la C_s no debería ser igual a S sino a un valor muchos más bajo puesto que la saturación del adsorbente tiene lugar antes de que la C_s se haya alcanzado.

Sólo se obtienen ajustes aceptables cuando C_s se ajusta para

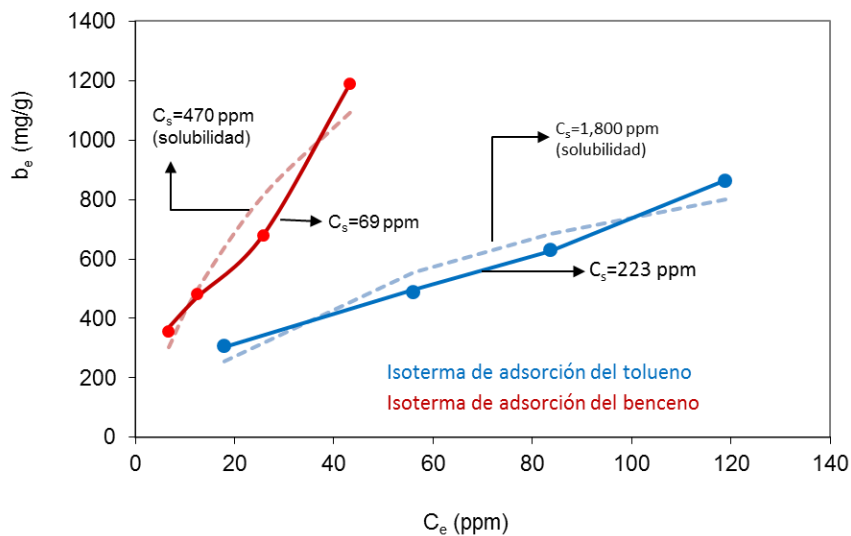


Figura 15. Isothermas de adsorción de benceno y tolueno para el carbón activado analizado en diferentes medios de adsorción. Los puntos representan los datos experimentales para un solo componente, las líneas discontinuas representan un ajuste de la ecuación BET para valores de C_s iguales a los valores de solubilidad de los componentes puros en agua a temperatura ambiente y las líneas continuas para valores de C_s que maximizan el coeficiente R^2

maximizar R^2 .

Por aplicación de los valores C_s obtenidos del ajuste, las concentraciones relativas para los valores más elevados de concentración de equilibrio resultaron mucho más altas que las evaluadas por medio de la solubilidad; 0.53 y 0.63 para benceno y tolueno, respectivamente. Por lo tanto, en términos de isothermas de adsorción, el equilibrio en fase líquida es más parecido al que tiene lugar en corrientes de gas saturado, en el que toda la porosidad es empleada, que al que existe en corrientes gaseosas diluidas, en el que sólo se aprovecha la ultramicroporosidad del material. Consecuentemente, en los experimentos llevados a cabo en este trabajo se puede esperar una casi total ocupación de los poros del carbón activado, como de hecho confirman los resultados.

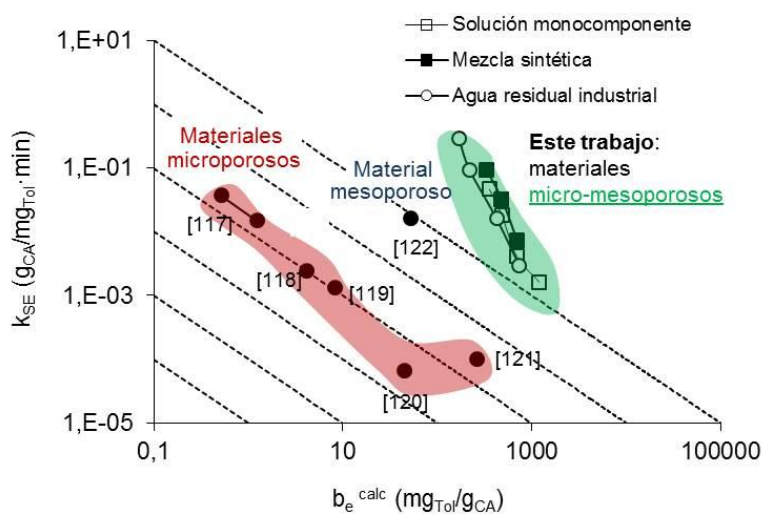


Figura 16. Variación de la constante cinética de pseudo-segundo orden (k_{SE}) con el valor de b_e calculado por medio del modelo cinético de pseudo-segundo orden para los experimentos de adsorción de tolueno llevados a cabo en este trabajo en diferentes medios de adsorción (leyenda) junto con otros datos de constantes cinéticas obtenidas de la literatura.

En cuanto a los experimentos de cinética de adsorción, se encontró que se ajusta a un modelo cinético de pseudosegundo orden. La Figura 16 muestra la variación de k_{SE} (constante cinética) frente a b_e en la adsorción del tolueno, tanto de los valores obtenidos en este trabajo como de valores extraídos de la literatura para otros sistemas [117-122].

Los puntos de la derecha de una determinada línea isocinética (líneas diagonales) representan sistemas de adsorción más rápidos que los puntos a la izquierda de la misma línea isocinética. Los resultados de nuestro trabajo sugieren que los mesoporos actúan como medio tanto de transporte como concentrador, lo que hace que se incremente la constante cinética de adsorción en el sistema microporoso. Esta combinación de microporos y mesoporos podría ser la explicación del comportamiento excepcional del carbón activado derivado del aceite de antraceno en la adsorción de benceno y tolueno en soluciones acuosas.

Finalmente, para comprobar si el comportamiento de este material era tan excepcional en otros sistemas, se decidió enviar el carbón activado a un laboratorio externo y probarlo en la adsorción de benceno en fase gas. Los resultados se muestran en la Tabla 7.

El carbón activado obtenido a partir de una brea de mesofase y empleado en la adsorción de benceno en fase líquida en esta Memoria

Tabla 7. *Propiedades texturales y capacidad de adsorción para el benceno.*

Muestra de CA	S_{BET} (m^2/g)	V_0 (cm^3/g)	V_{meso} (cm^3/g)	Adsorción de benceno (mg/g)
Silvestre et al. Ref [123]	2990	0.97	0.31	625
[Este trabajo]	3215	1.01	0.58	750

también presenta una elevadísima capacidad de adsorción en fase gas, superando incluso los mejores datos de adsorción de benceno publicados hasta la fecha cuando se emplean carbones activados como adsorbentes.



High performance activated carbon for benzene/toluene adsorption from industrial wastewater

Natalia G. Asenjo*, Patricia Álvarez, Marcos Granda, Clara Blanco, Ricardo Santamaría, Rosa Menéndez

Instituto Nacional del Carbón, CSIC. c/ Francisco Pintado Fe, 26 - 33011-Oviedo, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 27 April 2011
Received in revised form 15 June 2011
Accepted 26 June 2011
Available online 1 July 2011

Keywords:

Activated carbon
Benzene
Toluene
Adsorption
Kinetics

ABSTRACT

A coal-tar-derived mesophase was chemically activated to produce a high surface area ($\sim 3,200 \text{ m}^2/\text{g}$) carbon with a porosity made up of both micropores and mesopores. Its adsorption capacities under the conditions tested in this work were found to be among the highest ever reported in literature, reaching values of 860 mg/g and 1,200 mg/g for the adsorption of benzene and toluene, respectively, and 1,200 mg/g for the combined adsorption of benzene and toluene from an industrial wastewater. Such high values are only possible if the entire pore system, including the mesopore fraction, is involved in the adsorption process. The almost complete pore filling is thought to be due to the high relative concentrations of the tested solutions, resulting from the low saturation concentration values for benzene and toluene, which were obtained by fitting the adsorption data to the BET equation in liquid phase. The kinetics of adsorption in the batch experiments which were conducted in a syringe-like adsorption chamber was observed to proceed in accordance with the pseudo-second order kinetic model. The combined presence of micropores and mesopores in the material is thought to be the key to the high kinetic performance, which was outstanding in a comparison with other porous materials reported in the literature.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved

*Corresponding author. Tel.: +34 985119090; fax: +34985297662
E-mail address: nataliaga@incar.csic.es (N.G. Asenjo).

1. INTRODUCTION

Aromatic compounds such as benzene and toluene are organic compounds that are classified as flammable, toxic, carcinogenic, and/or mutagenic agents [1]. These compounds, however, are often employed in chemical processes as raw

materials or even as solvents. The removal of these organic pollutants from the resulting wastewaters is critical to ensure the safety of our water supplies.

The adsorption of organic pollutants by means of porous materials, mainly activated carbons, is a

process that has been analysed both in the purification of diluted gas streams [2] and, less often, in the treatment of aqueous solutions [3, 4]. Also activated carbon adsorption has been cited by the US Environmental Protection Agency as one of the best available environmental control technologies [5]. In gas phase processes involving diluted streams typical adsorption loads vary in the range of 100-350 mg/g for benzene [2] (Silvestre-Albero et al. [6] have claimed the best ever adsorption capacity of 400 mg/g for a KOH activated mesophase pitch-derived activated carbon) and 60-640 mg/g for toluene [2]. In gas phase adsorption capacity is thought to be related to the volume of narrow microporosity [6, 7] and the presence of oxygen functional groups [8] in the activated carbons, although some authors claim that the mesopore fraction also contributes to the adsorption of these aromatic species [9]. Both possibilities are compatible if one considers the different degrees of dilution used in these works (200 ppm_v benzene/toluene in [7] and 250 ppm_v benzene in [6] ($p/p_0 < 0.01$) versus 35,000 ppm_v toluene in [9] ($p/p_0 = 1$)). Naturally at higher adsorbate relative pressures porosity fractions with wider pore diameters will be occupied.

Adsorption in liquid phase may follow a similar pattern to that in gas phase. Jaroniec et al. [10] have proved that the capacity of a given material to adsorb benzene is similar in diluted gas

streams and in diluted solutions. It still remains to be proved whether the behaviour of adsorbents under saturated conditions is also similar for both phases (and this constitutes a secondary goal of the present work). Typical adsorption capacities in liquid phase under different conditions are in the range of 12-230 mg/g for benzene [4, 11-13] and 0.5-265 mg/g for toluene [3, 12, 14-17].

Maximizing the adsorption kinetic rates is another important goal for the economics of the process. In the literature there are not many works devoted to kinetic analyses of benzene or toluene adsorption in aqueous solutions [3, 4, 11, 14-17], and some of these report experiments in which equilibrium is reached only after many hours of batch adsorption. To be able to compare the kinetic performance of different materials a sound approach is to apply a kinetic model and use the derived kinetic parameters (rate constants) in the comparison. Several models are available in literature, such as the Natarajan and Khalaf equation [18], the Elovich equation [19], the power function equation [20], the Lagergren equation [21], the pseudo-second order kinetic model [22], etc. Due to the multiplicity of models available, selection between first-order (i.e. Lagergren model) and second-order models is a good starting point, since both are known to be specific solutions

[23] of the widely accepted Langmuir kinetic model [24].

In this work we report on the use of a coal-derived activated carbon for the treatment of an industrial wastewater in which the contaminants present were found to be mainly benzene and toluene. The precursor of the activated carbon used in this study was obtained by the distillation of coal-tar, and has been the object of extensive research by our group [25-27]. Chemical activation of the pitch gives rise to activated carbons with very high surface areas (up to $\sim 2700 \text{ m}^2/\text{g}$) and large pore volumes [28]. We report here on the chemical activation of a coal-derived pitch to produce an activated carbon with high values of surface area and porosity. The main objective of this work is to analyse the performance of this material in the liquid phase adsorption of benzene and/or toluene from synthetic solutions and an industrial wastewater. The total adsorption capacities will be analysed and compared with those reported in the literature for other systems tested under gas and liquid phase conditions. Special emphasis will be placed on a kinetic analysis of the adsorption process, which will serve as a basis for comparison with other adsorbent materials described in the literature. A combination of equilibrium and kinetic analyses allows us to conclude that, under the conditions of this study, the coal-derived activated carbon offers the

best results ever reported in terms of adsorption capacity and kinetic rate.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Activated carbon

An anthracene oil supplied by a local company was submitted to air-blowing at moderate temperatures, then thermally treated under inert atmosphere at around $400 \text{ }^\circ\text{C}$ and vacuum-distilled to obtain a pitch-like material [25-27, 29]. This was then subjected to further heat-treatment at $430 \text{ }^\circ\text{C}$ for 3h under inert atmosphere and the mesophase part of the pitch was separated via sedimentation [30]. The mesophase was then ground and sieved to a particle size of less than $400 \text{ }\mu\text{m}$, and mixed with an activating agent (anhydrous KOH) at a weight ratio of 1:5 in an agate mortar. The resulting mixture was then carbonized in an electric furnace at $2.3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ from room temperature to $700 \text{ }^\circ\text{C}$, under a nitrogen flow rate of $500 \text{ mL}/\text{min}$, and kept at this temperature for 1 hour. The carbonized sample was washed thoroughly with a solution of HCl (3M), and then with hot distilled water until $\text{pH} \approx 7$. Finally the partly agglomerated material was ground and sieved again to a particle size below $400 \text{ }\mu\text{m}$. Elemental analysis of the resulting activated carbon yielded a carbon content of around 95 wt.% and a total oxygen content below 4 wt.%.

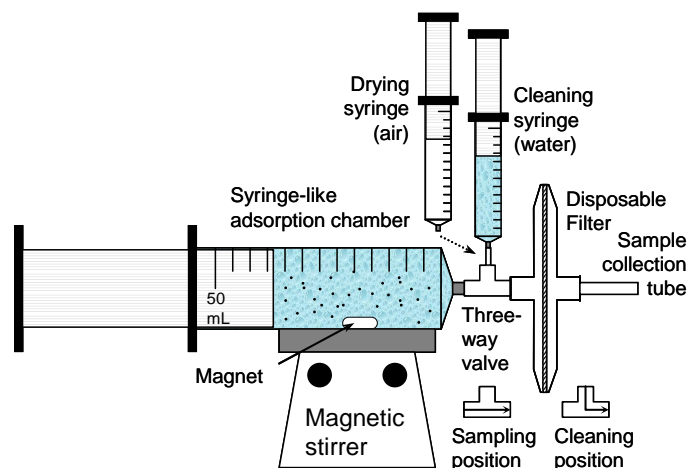


Figure 1. Syringe-like adsorption chamber for the batch adsorption experiments

2.2. Textural characterization

The textural characteristics of the samples were analyzed by means of N_2 adsorption at 77 K and CO_2 adsorption at 273 K. Both experiments were performed in an ASAP 2020 Micromeritics apparatus using around 100 mg of sample in each experiment. Before the experiments, the sample was outgassed at 350 °C for 10 h under vacuum (pressure below 10^{-3} Pa). The following parameters were calculated from the N_2 adsorption isotherm: (1) BET surface area (S_{BET}) in the relative pressure range of 0.05-0.20; (2) total pore volume ($V_p^{N_2}$) at a relative pressure of 0.99; (3) total micropore volume ($V_\mu^{N_2}$) by means of the Dubinin-Radushkevich equation [31]; (4) volume of mesopores ($V_{me}^{N_2}$) as $V_p^{N_2} - V_\mu^{N_2}$ and (5) pore size distribution (PSD),

characterised by a PSD maximum, $D_p^{N_2}$, from the density functional theory (DFT) [32]. The volume of narrow micropores ($V_\mu^{CO_2}$) in the activated carbon was obtained from the CO_2 adsorption isotherm.

2.3. Kinetic analysis and equilibrium adsorption. Syringe-like adsorption chamber

For the kinetic experiments a set-up comprising a purpose designed syringe-like adsorption chamber, a scheme of which is shown in Fig. 1, was employed. The main characteristic of this set-up is that it completely avoids the headspace typically found in other devices and therefore it eliminates the liberation of aromatics to the gas phase. The adsorption medium was placed inside in a 50 mL glass syringe (Fortuna® Optima®) together with a magnet

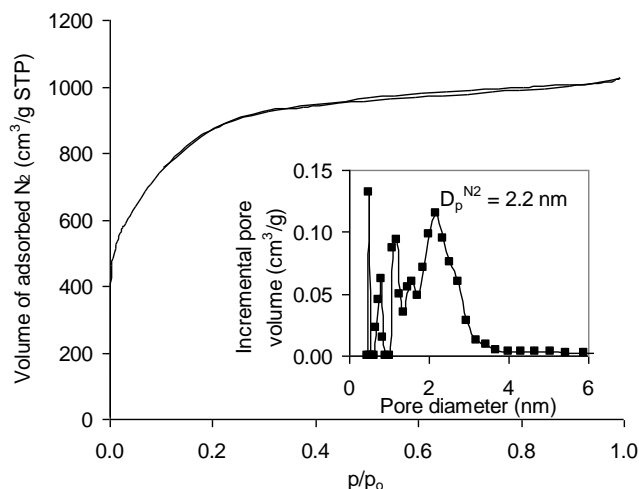


Figure 2. Nitrogen adsorption isotherm and pore size distribution (inset) of the coal-tar-derived activated carbon.

appropriate for non-flat surfaces. The Luer hub of the glass syringe was connected to a three-way valve. A smaller syringe containing water and a disposable paper filter were respectively attached to the other two ends of the valve. During the room-temperature kinetic experiments the adsorption medium was magnetically stirred, the three-way valve being kept for most of this time in the “cleaning” position (Fig. 1). For the sampling which was carried out at regular intervals the three-way valve was turned to the “sampling” position (Fig. 1) and the plunger of the glass syringe was gently pressed to release the required volume of sample (1-2 mL) through the sample collection tube (1/8”). The sample was collected by either a syringe attached to the

sample collection tube (for HPLC analysis) or by an UV cuvette (for the UV spectrometry analysis). The active carbon particles carried in the liquid sample were separated using a disposable filter. After sampling, the three-way valve was turned again to the cleaning position; the disposable filter was replaced by a new one; the sampling collection tube was water cleaned by pressing the cleaning syringe and finally it was air dried by means of the drying syringe. It was found that this sampling procedure made it possible to maintain the same carbon-particle mass to liquid volume in the glass syringe throughout the kinetic analysis. Four different aqueous solutions were analysed: (i) synthetic aqueous solutions of benzene (190-210 ppm), (ii) toluene

Table 1. Textural characteristics of the activated carbon obtained from the N₂ (77K) and CO₂ (273K) adsorption data

S_{BET} (m ² /g)	3216
$V_{\text{p}}^{\text{N}_2}$ (cm ³ /g)	1.59
$V_{\mu}^{\text{N}_2}$ (cm ³ /g)	1.01
$V_{\mu}^{\text{CO}_2}$ (cm ³ /g)	0.62
$V_{\text{me}}^{\text{N}_2}$ (cm ³ /g)	0.58
$D_{\text{p}}^{\text{N}_2}$	2.16

(175-225 ppm), (iii) a mixture of both (175-225 ppm each) and (iv) an industrial wastewater from a local chemical company containing a mixture of benzene (~120 ppm) and toluene (~120 ppm), together with trace amounts of chloroform. In all the experiments a liquid volume of 50 mL containing variable loads of active carbon particles (5-30 mg) was employed. The collected liquid samples were analysed by two different methods. The mixed component solutions were analysed by means of High Performance Liquid Chromatography (HPLC) using an Agilent 1100 series apparatus. The column temperature was set at 27 °C and a UV detector was set to operate at 252.16 nm. Liquid flow rates of 1 mL/min were used in the HPLC column (Agilent Eclipse XDB-C8), the mobile phase being composed of 80% acetonitrile and 20% water. The single component solutions were analysed by means of an UV spectrometer (Shimadzu UV-1800) at wavelengths of 254 nm (benzene) and 268 nm (toluene). The amount of benzene and toluene adsorbed on the

activated carbon at a given time, b_t , was evaluated as:

$$b_t = \frac{C_0 - C_t}{W/V} \quad (1)$$

where C_0 and C_t are the respective concentrations of adsorbate in solution at time zero and time t , and W/V represents the dosage of adsorbent (W , the mass of adsorbent and V , the volume of solution).

The amount of benzene and toluene adsorbed on the activated carbon at equilibrium, b_e , and the concentration of adsorbate in solution at equilibrium, C_e , were obtained from the kinetic data experiments at the longest time (always over 10 min), once the different concentrations had ceased to change. No temporal variation in the concentrations of benzene and toluene was observed during blank experiments performed in the absence of activated carbon.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Textural properties

Fig. 2 shows the nitrogen adsorption isotherm of the coal-derived

activated carbon. The microporous character of the material is visible in the sharp increase in the volume of N₂ adsorbed at low relative pressures, whereas the hysteresis cycle at relative pressures over 0.4 reveals the presence of mesopores, which were absent in previously reported activated carbons of identical origin [28]. This difference is mainly ascribed to the higher relative amount of KOH used for the chemical activation in this study, since it is known that any increase in this parameter causes the pores to open up [33] resulting in a carbon material with a larger BET surface area (~3200 m²/g versus 2700 m²/g in [28]). As will be explained below, the partial mesoporous character of this material seems to be essential for its high performance in the adsorption of aromatics. The most probable pore diameter of the material ($D_p^{N_2}$), 2.2 nm (inset in Fig. 2), reflects its mesoporous character, with maximum pore diameters of around 4 nm, as evaluated from the N₂ adsorption isotherm. Table 1 shows all of the textural parameters obtained from the analysis of the N₂ and CO₂ adsorption isotherms. As expected, the material has a very high volume of micropores, slightly over 1 cm³/g, which is similar to the values obtained by Król et al. [28]. However, the high mesopore volume (~0.6 cm³/g) is a specific characteristic of the material developed here. At the other end of the pore distribution, the narrow microporosity (below 0.7 nm) displays a total volume

of ~0.6 cm³/g. This is an important parameter since, according to some authors [7, 8], the adsorption of benzene and toluene at low concentration in gas phase, which should be similar to that in diluted solutions [10], is performed by the narrow microporosity. If this is the case for the material developed here, then, according to Gurvich's rule [34] the maximum amount of adsorbed benzene can be expected to be around 540 mg/g, similar to that of toluene. On the other hand, if all of the porosity contributes to the adsorption, as occurs in saturated gas streams [9], then the maximum amount of adsorbed benzene or toluene will be around 1400 mg/g.

3.2 Equilibrium adsorption

The equilibrium adsorption data for the different solutions were obtained from the adsorption values at the longest times recorded in the kinetic experiments, once the different concentrations had stabilized. Fig. 3 shows the benzene and toluene adsorption isotherms obtained from the kinetic data recorded at the longest adsorption times for the aqueous solutions. The results for the industrial wastewater (Fig. 3, solid squares) indicate that benzene was adsorbed up to a maximum value somewhere inside the ~400-500 mg/g range, whereas toluene was simultaneously adsorbed up to a maximum value of ~700 mg/g. Therefore, the maximum combined adsorption of both aromatic species was

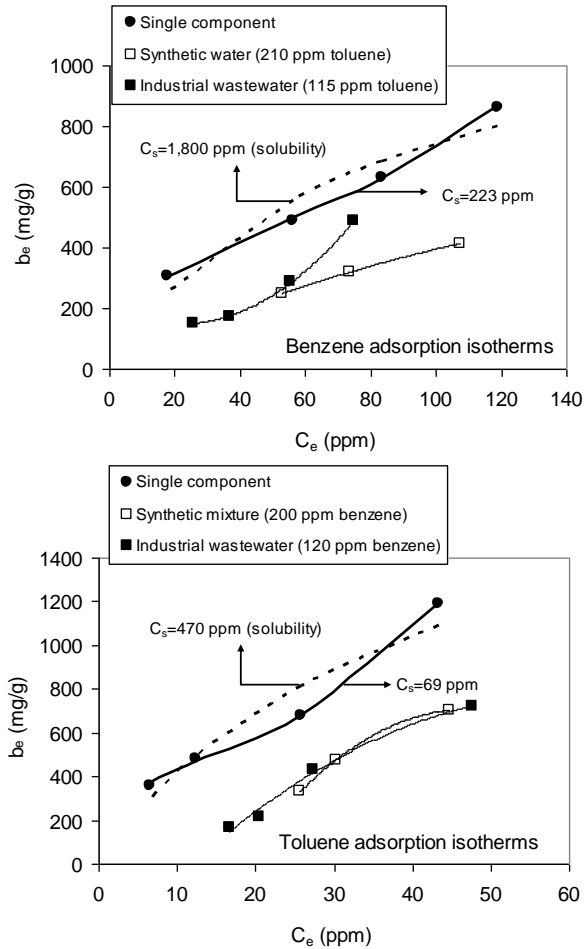


Figure 3. Benzene and toluene adsorption isotherms for the coal-derived activated carbon analysed in different adsorption media. Lines through the single component points represent fittings to Eq. (2) for C_s values equal to the solubility values of the single components in water at RT (dashed lines) and for C_s values that maximize the R^2 coefficient (continuous lines)

around 1200 mg/g in the conditions tested in this work. Similar values were obtained for the synthetic mixed

solution (Fig. 3, empty squares), indicating that the presence of other substances in the industrial wastewater

did not seem to significantly affect the performance of the adsorbent.

For the single component solutions (Fig. 3, solid circles), the maximum amounts of adsorbed benzene and toluene (non-competitive adsorption) reached ~870 and ~1,200 mg/g, respectively. These results evidence the high adsorption performance of this activated carbon and its ability to remove both molecules from polluted water streams with equal efficiency. Furthermore, these high capacities prove that adsorption is not restricted to the narrow microporosity of the activated carbon but involves the entire pore system.

The high adsorption capacities displayed by this material almost double those of the best performing materials reported in the literature for adsorption in dilute gas streams, whose maximum adsorbed capacities for non-competitive adsorption are around 400 and 640 mg/g for benzene [6] and toluene [2], respectively. All of these materials have a microporous character. Purely mesoporous materials do not seem to be very effective for adsorbing toluene from aqueous solutions. Thus, a mesoporous silica (pore diameter = 20 nm) recently tested for the adsorption of 200 ppm toluene from an aqueous solution [17] showed an adsorption capacity of around 40 mg/g. Only monolithic carbon aerogels, whose pore structure was composed of a combination of micropores and

mesopores [9], when subjected to an air flow saturated with toluene (3.5 vol.%) displayed similar capacities for toluene adsorption (up to ~1180 mg/g) to that of our activated carbon, also characterized by a wide pore distribution from narrow micropores to ~4 nm diameter pores (see inset in Fig. 2). Clearly, the high relative pressure employed in the above-mentioned study ($p/p_0=1$) [9] made it possible for the pore system of the carbon aerogels to fill up to a greater capacity during the adsorption process.

By extrapolating these results to the liquid phase, the use of the entire porosity of the adsorbent used in this study might imply high values of the relative concentrations of benzene and toluene in the solutions employed in this work. The relative concentration (C_e/C_s , in which C_s is the saturation concentration) of the liquid system should therefore be defined, just as the relative pressure is defined for gas phase adsorption. In a recent critical approach to the use of the BET equation in liquid phase [35], the authors pointed out that in many works the saturation concentration in liquid phase, which is equivalent to saturation pressure in gas phase, is considered to be equal to the solubility of the adsorbate under the conditions being tested. The RT solubility of benzene in water is $S=1800$ ppm whereas that of toluene is $S=470$ ppm. Thus, if C_s is made to be equal to S , the maximum relative concentrations

(C_e/C_s) inferred from Fig. 3 are around 0.07 and 0.09 for benzene and toluene, respectively. These values suggest that the solutions used in the present work are diluted at equilibrium, and therefore only the microporosity of the adsorbents should have been filled, contrary to what was experimentally observed. The same authors [35] concluded that the saturation concentration should not be made equal to the solubility concentration but to a much lower value, because saturation of the adsorbent takes place before the solubility concentration is reached. Consequently, the saturation concentration should not take the form of a constant in the BET equation. This assumes the classical form for gas phase adsorption, where liquid phase concentrations are substituted for gas pressures:

$$\frac{C_e/C_s}{b_e(1-C_e/C_s)} = \frac{1}{b_m c} + \left(\frac{c-1}{b_m c}\right) \left(\frac{C_e}{C_s}\right) \quad (2)$$

where b_m is the monolayer adsorption capacity of the adsorbent and c is a constant that is equivalent to K_s/K_L (K_s

being the equilibrium constant of adsorption for the first layer and K_L the equilibrium constant of adsorption for the upper layers).

By applying these assumptions, theoretical adsorption curves can be obtained. As an example Fig. 3 shows the fitting of Eq. (2) to the adsorption curves for the single components in two different cases; (a) where $C_s = S$ and (b) where C_s is a variable that is modified to maximize the value of R^2 . As can be seen, the fitting when $C_s = S$ is clearly unsatisfactory and offers incongruent results, as shown in Table 2. Thus, the monolayer adsorption capacity of the activated carbon in the case of toluene is 1620 mg/g, a value that exceeds the maximum adsorption capacity of the material according to Gurvich's rule, i.e. ~1,400 mg/g. However, when C_s is adjusted to maximise R^2 , the fittings are acceptable. Even though the number of fitted data points might appear to be insufficient, these fittings offer congruent values (Table 2: b_m values within the expected range and similar c

Table 2. Fitting parameters for the single component isotherms (Fig. 3) to BET Eq. (2)

Single component	C_s (ppm)	R^2	c	b_m (mg/g)	Highest C_e/C_s
Benzene	1800 ^a	0.8749	29.43	1105	0.07
	223 ^b	0.9996	22.88	420	0.53
Toluene	470 ^a	0.7912	16.60	1620	0.09
	69 ^b	0.9998	25.85	455	0.63

^a Solubility values in water at RT.

^b Values obtained from maximizing R^2 .

values for benzene and toluene). By applying the C_s values obtained in this case, the relative concentrations for the highest values of adsorption capacity become 0.53 and 0.63 for benzene and toluene, respectively. Thus, in terms of the adsorption isotherm, the liquid phase equilibria take place at relatively high values of relative concentration, making the adsorption of aromatics in liquid phase more similar to that in saturated gas streams than to that in diluted gas streams. Consequently almost total occupation of the activated carbon pores can be expected, as our results indeed confirm.

A search of the literature showed that all of the materials tested in liquid phase performed in general less well for benzene (12-230 mg/g [4, 11-13]) and toluene adsorption (0.5-265 mg/g [3, 12, 14-17]) than the activated carbon prepared in this study. This is a consequence either of testing the adsorbents using much lower relative concentrations or of employing materials with much more reduced pore developments.

3.3. Kinetic experiments

Fig. 4 shows the results of all the batch kinetic experiments (left plots: benzene adsorption; right plots: toluene adsorption). In all cases equilibrium was reached in adsorption times of less than

10 minutes, which demonstrates the high kinetic performance of the coal-derived activated carbon. In order to compare the results obtained in this study with those of other adsorbents reported in the literature, it is necessary to obtain kinetic data that can be used in the comparison. As mentioned in the Introduction section, many models can be used to fit the experimental data [18-22]. Here we will test two adsorption models of first [21] and second order [22] that are known to be specific solutions [23] of the Langmuir kinetic model [24]. The first order kinetic model (Lagergren model) can be expressed by the following kinetic equation [21]:

$$\frac{db}{dt} = k_L(b_e - b_t) \quad (3)$$

By integrating Eq. (3) for the boundary conditions of $t=0$ up to t , and of $b=0$ to $b=b_t$, we obtain:

$$b_t = b_e(1 - e^{-k_L t}) \quad (4)$$

The pseudo-second order kinetic model can be represented by the following kinetic expression [22]:

$$\frac{db}{dt} = k_{SE}(b_e - b)^2 \quad (5)$$

Integrating Eq. (5) for the boundary conditions of $t=0$ up to t , and of $b=0$ to $b=b_t$, yields:

$$b_t = \frac{k_{SE} b_e^2 t}{1 + k_{SE} b_e t} \quad (6)$$

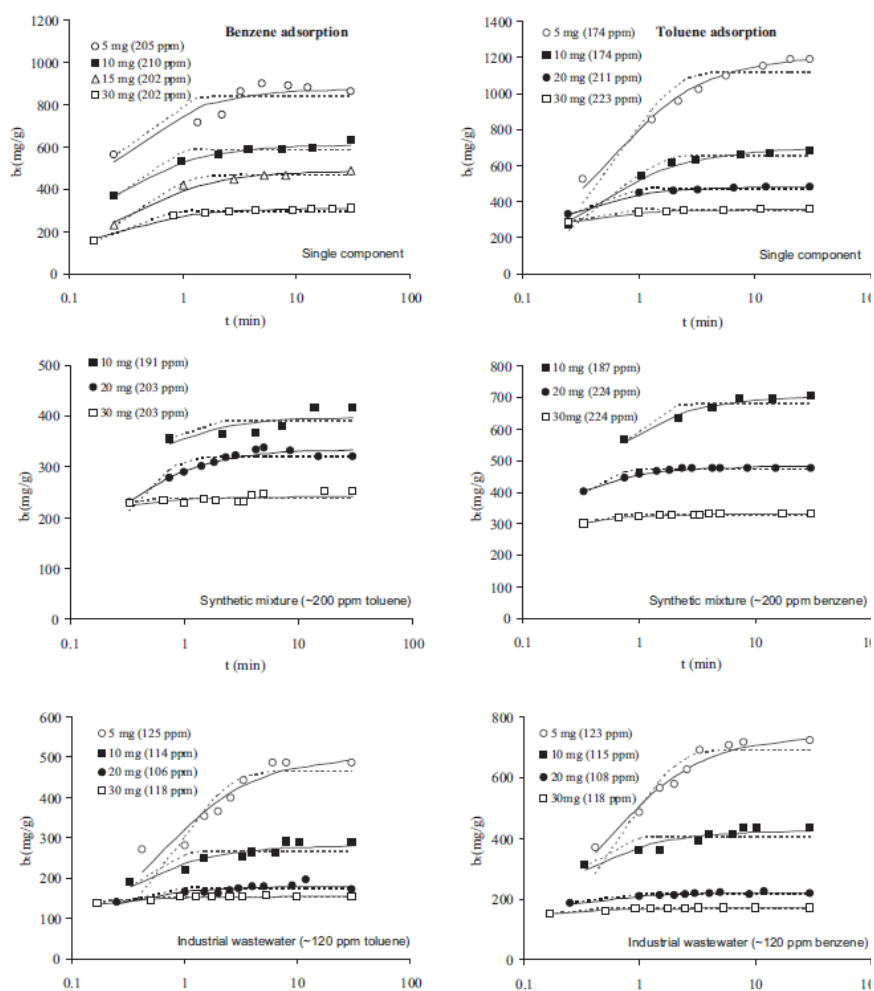


Figure 4. Variation in the amount of adsorbed benzene (left plots) and toluene (right plots) with time for the coal-derived activated carbon analysed in different adsorption media. The legends indicate the activated carbon mass and the initial adsorbate concentration used in the experiments ($V=50$ mL). The symbols represent the experimental results. The dashes lines represent the fittings to Eq. (4) (Lagergren model). The continuous lines represent the curve fittings to Eq. (6) (pseudo-second order kinetic model)

Parameters k_L , k_{SE} and b_e for both models were obtained by the least

squares minimization of the error function $\Sigma(b_t^{\text{exp}} - b_t^{\text{calc}})^2$, where the b_t^{exp}

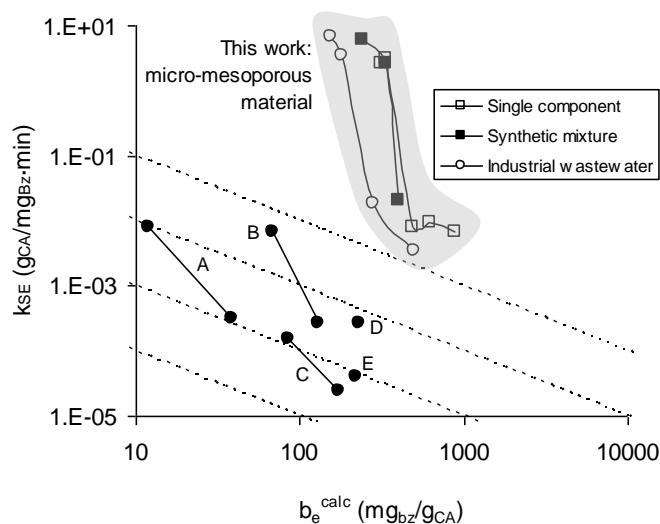


Figure 5. Variation of the pseudo-second order kinetic rate constant (k_{SE}) with the value of b_e calculated by means of Eq (6) for the benzene adsorption experiments carried out in this work in different adsorption media (legend), together with the kinetic data obtained from the literature values for the materials described in Table 4.

values are the experimental adsorption data (Fig. 4) and the b_t^{calc} values are those obtained at the same time value by applying Eqs. (4) and (6). The kinetic curves obtained are displayed in Fig. 4 by means of dashed lines (Lagergren model) and continuous lines (pseudo-second order kinetic model). As can be seen, the pseudo-second order kinetic model fits all of the experimental curves more accurately than the Lagergren model. Table 3 shows the average relative errors obtained by fitting the experimental data to both models,

corroborating the visual perception of Fig. 4.

Therefore, with the kinetic values obtained from the pseudo-second order kinetic model, it is possible to compare the kinetic performance of the coal-derived activated carbon with that of other materials reported in literature. For the purpose of this comparison the best data representations are those offered by Figs. 5 and 6, which show the variation of k_{SE} with b_e for benzene and toluene adsorption, respectively. Theoretical considerations suggest an inverse relation between these two

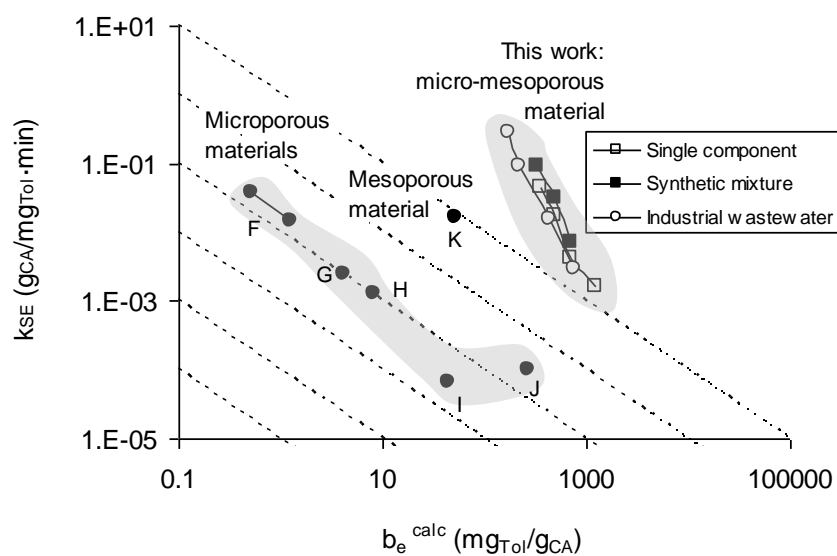


Figure 6. Variation of the pseudo-second order kinetic rate constant (k_{SE}) with the value of b_e calculated by means of Eq (6) for the toluene adsorption experiments carried out in this work in different adsorption media (legend), together with the kinetic data obtained from the literature values for the materials described in Table 5.

parameters [23], as has been demonstrated in a number of experimental works [36, 37]. The diagonal dashed lines in the figures are pseudo-isokinetic lines of specific k_0

values, k_0 being the pseudo-proportionality constant between k_{SE} and $1/b_e$ ($k_{SE} = k_0/b_e$). As can be seen each consecutive line differs by one order of magnitude. This approximation

Table 3. Relative errors ($\% \epsilon_r$) for the least square fitting of Lagergren and pseudo-second order kinetic models to the experimental adsorption data displayed in Fig. 4

$\% \epsilon_r$	Benzene adsorption			Toluene adsorption		
	Single component	Synthetic water	Industrial wastewater	Single component	Synthetic water	Industrial wastewater
Lagergren model	0.18 ± 5.28	-0.07 ± 4.26	0.34 ± 8.61	0.77 ± 3.73	-0.02 ± 2.02	0.21 ± 5.69
PSOK model	-0.28 ± 3.80	-0.09 ± 3.09	0.01 ± 5.58	-0.16 ± 2.75	-0.01 ± 0.80	0.06 ± 2.68

Table 4. Materials described in the literature whose kinetic constants are displayed in Fig. 5

Ref. Fig. 5	Ref.	Material	Characteristics
A	[4]	Calgon Filtrasorb 300 (F300) (activated carbon from bituminous coal)	Microporous material. (S_{BET} : 723 m ² /g, V_{μ} : 0.09 cm ³ /g). Particle size: 1.2-2 mm
B	[11]	Powdered activated carbon, Dong-Yang Carbon, Incheon, Korea	0.027 mm particle size
C	[11]	Granular activated carbon, Dong-Yang Carbon, Incheon, Korea	2 mm particle size
D	[12]	Multiwall carbon nanotubes oxidized with NaOCl	S_{BET} : 1458 m ² /g V_{μ} : 0.33 cm ³ /g
E	[13]	Silylated MCM-41 (hexagonal mesoporous silica)	Mesoporous material. (S_{BET} : 900 m ² /g), V_{me} : 0.054 cm ³ /g, D_p =4.6 nm)

permits a more logical comparison of the kinetic values, as it takes into account the expected variation of k_{SE} with b_e [36]. Thus, points on the right of a given isokinetic line are thought to represent faster adsorption systems than points on the left of the same isokinetic line. Few published works on batch adsorption of toluene and benzene from aqueous solutions offer kinetic fittings in which the rate constants can be used in the comparison. To overcome this drawback we used a Visual Basic program that can be loaded with bmp-formatted images of the literature kinetic figures reported in pdf documents to extract the numerical values of either b_t or C_t (interchangeable parameters via Eq. (1))

and time [38]. The extracted data values were fitted to the pseudo-second order kinetic model to yield the different kinetic rate constants displayed in Figures 5 and 6. Tables 4 and 5 show the works used to construct the figures [3, 4, 11-17]. The materials used by the different authors together with their main characteristics are also included.

Fig. 5 shows the kinetic parameters of the pseudo-second order kinetic model for the adsorption of benzene. It can be seen that the activated carbon analysed in the present study displays a much better kinetic performance than the materials described in the literature (points A to E), whose main characteristics are

Table 5. Materials described in the literature whose kinetic constants are displayed in Fig. 6

Ref. Fig. 6	Ref.	Material	Characteristics
F	[3]	Granulated activated carbon (Pica)	S_{μ} : 1,577 m ² /g, $S_{\text{meso-macro}}$: 574 m ² /g, $V_{\text{meso-macro}}$: 0.11 cm ³ /g
G	[14]	Alginate complex generated by impregnating synthetic zeolite and powdered activated carbon (PAC) into alginate gel bead	PAC + Zeolite ($\langle D_p \rangle = 0.42$ nm); particle size: 4 mm
H	[15]	Granulated active carbon (Picafoam)	High surface area, microporous structure, surface oxide groups and inorganic impurities
I	[16]	Multiwall carbon nanotubes oxidized with NaOCl	S_{BET} : 1458 m ² /g V_{μ} : 0.33 cm ³ /g
J	[12]	Hydrophobic silica aerogel granules (TLD-301)	S_{BET} : 600-800 m ² /g D_p : 20 nm Particle size: 0.7-1.2 mm
K	[17]		

shown in Table 4. The effect of the presence of toluene in solution does not affect the benzene adsorption rates of our coal-derived activated carbon; only the rate of adsorption of benzene from the industrial wastewater is slightly lower than the rate of adsorption from the single component solution, probably due to the presence of impurities in the industrial wastewater. This is even less significant in the case of toluene adsorption (Fig. 6) where the kinetic performance of the activated carbon is almost independent of the type of solution analysed. In this figure, the kinetic points obtained for the different materials are grouped according to their main textural properties (Table 5). In principle it is risky to make a kinetic comparison from results obtained in

different systems (e.g. different mixing rates) with materials of different particle sizes, as those described in Tables 4 and 5, since in some cases the diffusion resistances can influence the adsorption rates. However, from the pseudo-isokinetic lines, it can be seen that, in general, the adsorption rates of the microporous materials are lower than that of the mesoporous material, and that this is in turn lower than the adsorption rates achieved by the coal-tar-derived activated carbon used in this study, whose porosity is made up of both micropores and mesopores. Marczewski [39] analysed the batch adsorption of nitrobenzene, 4-nitrophenol and 4-chlorophenol from aqueous solutions on mesoporous carbons, and found that these materials

displayed much faster adsorption kinetics than microporous carbons of a similar particle size. The results of our work suggest that mesopores act both as a transport and as a concentrating medium and thus enhance the adsorption rate in the micropore system. This could be the explanation for the outstanding performance of the coal-tar-derived activated carbon in the adsorption of benzene and toluene from aqueous solutions.

4. CONCLUSIONS

The chemically activated carbon prepared in this study combines a high surface area (3200 m²/g) with a combination of micropores and mesopores that makes it highly suitable for the adsorption of aromatics in aqueous phase. Its benzene and toluene adsorption capacities are among the highest ever reported in the literature (860 mg/g for benzene, 1200 mg/g for toluene and 1200 mg/g for a mixture of both molecules in solution). Such high values can only be accounted for if all of the pore fractions are involved in the adsorption, including the mesopore fraction. The extensive pore filling is thought to be due to the high relative concentrations of the tested solutions, resulting from the low saturation concentration values for benzene and toluene, which were obtained by fitting the adsorption data to the BET equation in liquid phase. The adsorption

capacities of the activated carbon were similar both for the synthetic mixtures and for the industrial wastewater, which confirms the suitability of this material for use under practical conditions at industrial scale. The kinetics of adsorption in the batch experiments was observed to follow the pseudo-second order kinetic model. The combined presence of micropores and mesopores in the activated carbon is thought to be the key to its high kinetic performance, which can be described as outstanding when compared with other porous materials reported in the literature.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank the Spanish Science and Innovation Ministry (CONSOLIDER INGENIO 2010, Ref. CSD2009-00050) for their financial support. Dr. Patricia Álvarez thanks the Spanish Science and Innovation Ministry for her Ramón y Cajal contract.

REFERENCES

- [1] H. Hindarso, S. Ismadji, F. Wicaksana, Mudjijati, N. Indraswati, *Journal of Chemical and Engineering Data* 46 (2001) 788.
- [2] M.A. Lillo-Ródenas, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, *Carbon* 43 (2005) 1758.
- [3] G. Lesage, M. Sperandio, L.

- Tiruta-Barna, Chemical Engineering Journal 160 (2010) 457.
- [4] C. Liang, Y.J. Chen, Journal of Hazardous Materials 182 (2010) 544.
- [5] F. Derbyshire, M. Jagtoyen, R. Andrews, A. Rao, I. Martin-Gullon, E.A. Grulke, Carbon materials in environmental applications, 27, 1-66, 2000, Ref Type: Seial (Book, Monograph).
- [6] A. Silvestre-Albero, J.M. Ramos-Fernández, M. Martínez-Escandell, A. Sepúlveda-Escribano, J. Silvestre-Albero, F. Rodríguez-Reinoso, Carbon 48 (2010) 548.
- [7] M.A. Lillo-Ródenas, A.J. Fletcher, K.M. Thomas, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, Carbon 44 (2006) 1455.
- [8] G.Y. Oh, Y.W. Ju, M.Y. Kim, H.R. Jung, H.J. Kim, W.J. Lee, Science of The Total Environment 393 (2008) 341.
- [9] F.J. Maldonado-Hodar, C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marín, A.F. Pérez-Cadenas, Journal of Hazardous Materials 148 (2007) 548.
- [10] M. Jaroniec, J. Choma, W. Burakiewicz-Mortka, Carbon 29 (1991) 1294.
- [11] J.W. Choi, N.C. Choi, S.J. Lee, D.J. Kim, Journal of Colloid and Interface Science 314 (2007) 367.
- [12] F. Su, C. Lu, S. Hu, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 353 (2010) 83.
- [13] D.B. Patel, S. Singh, R. Bandyopadhyaya, Microporous and Mesoporous Materials 137 (2011) 49.
- [14] J.W. Choi, K.S. Yang, D.J. Kim, C.E. Lee, Current Applied Physics 9 (2009) 694.
- [15] S.J. Lee, S.G. Chung, D.J. Kim, C.E. Lee, J.W. Choi, Current Applied Physics 9 (2009) 1323.
- [16] M. Arora, I. Snape, G.W. Stevens, Cold Regions Science and Technology 66 (2011) 12.
- [17] D. Wang, E. McLaughlin, R. Pfeffer, Y.S. Lin, Chemical Engineering Journal doi: 10.1016/j.cej.2011.02.014 (2011).
- [18] K. Kannan, A. Vanangamudi, Indian Journal of Environmental Protection 11 (1991) 241.
- [19] J. Zeldowitsch, Acta Physicochimica URSS 1 (1934) 364.
- [20] S. Goswami, U.C. Ghosh, Water SA 31 (2005) 597.
- [21] S. Lagergren, Handlingar 24 (1898) 1.
- [22] Y.S. Ho, G. McKay, Process Biochemistry 34 (1999) 451.
- [23] Y. Liu, L. Shen, Langmuir 24 (2008) 11625.
- [24] I. Langmuir, Journal of the American Chemical Society 40 (1918) 1361.
- [25] P. Álvarez, J. Sutil, R. Santamaría,

- C. Blanco, R. Menéndez, M. Granda, *Energy and Fuels* 22 (2008) 4146.
- [26] P. Álvarez, M. Granda, J. Sutil, R. Santamaría, C. Blanco, R. Menéndez, *Fuel Processing Technology* 92 (2011) 421.
- [27] J. Bermejo, A.L. Fernández, M. Granda, F. Rubiera, I. Suelves, R. Menéndez, *Fuel* 80 (2001) 1229.
- [28] M. Król, G. Gryglewicz, J. MacHnikowski, *Fuel Processing Technology* 92 (2011) 158.
- [29] A.L. Fernández, M. Granda, J. Bermejo, R. Menéndez, *Carbon* 38 (2000) 1315.
- [30] C. Blanco, R. Santamaría, J. Bermejo, R. Menéndez, *Carbon* 35 (1997) 1191.
- [31] M.M. Dubinin, *Carbon* 27 (1989) 457.
- [32] N.A. Seaton, J.P.R.B. Walton, N. Quirke, *Carbon* 27 (1989) 853.
- [33] D. Lozano-Castelló, M.A. Lillo-Ródenas, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, *Carbon* 39 (2001) 741.
- [34] L. Gurvich, *Journal of the Russian Physics and Chemistry Society* 47 (1915) 805.
- [35] A. Ebadi, J. Soltan Mohammadzadeh, A. Khudiev, *Adsorption* 15 (2009) 65.
- [36] B.H. Hameed, I.A.W. Tan, A.L. Ahmad, *Chemical Engineering Journal* 144 (2008) 235.
- [37] W. Plazinski, W. Rudzinski, A. Plazinska, *Advances in Colloid and Interface Science* 152 (2009) 2.
- [38] I. López, T. Valdés-Solís, G. Marbán, *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 197.
- [39] A.W. Marczewski, *Applied Surface Science* 253 (2007) 5818.

ARTÍCULO III

“Uso correcto de la ecuación de Langmuir-Hinshelwood para probar la ausencia de efecto sinérgico en la degradación fotocatalítica de fenol en una mezcla física de titania y carbón activado” *Carbon 55 (2013) 62-69*.

La fotocatalisis heterogénea usando un semiconductor como fotocatalizador ha sido considerada como una tecnología muy eficiente para el tratamiento en agua de compuestos orgánicos refractarios [124]. El TiO_2 ha sido el semiconductor más ampliamente investigado, aunque tiene algunas limitaciones como son su escasa fotoactividad bajo radiación solar, una elevada tasa de recombinación de los pares electrón-hueco y su difícil recuperación del medio de reacción debido a su pequeño tamaño de partícula. Por ello, en los últimos años se está llevando a cabo una extensa investigación para mejorar la eficiencia del óxido de titanio y su combinación con materiales de carbono han despertado un enorme interés.

Como ya se ha mencionado en el *apartado 3.1.3* de la *Introducción* de esta Memoria, los materiales de carbono pueden incorporarse a los procesos fotocatalíticos como: (i) TiO_2 dopado con carbono, (ii) TiO_2 soportado sobre materiales de carbón poroso, (iii) TiO_2 soportado sobre otras nanoestructuras de carbono así como también por, (iv) simple mezcla física de TiO_2 con carbón activado. Sin embargo, aún se desconoce el mecanismo por el cual estos materiales de carbono ejercen ese efecto positivo [125].

Además, existe una gran cantidad y variedad de parámetros operacionales que afectan al proceso fotocatalítico tales como tipo de catalizador, concentración inicial de contaminante, flujo radiante, presión de oxígeno, pH, temperatura, diseño del reactor fotocatalítico, apantallamiento por parte del carbón activado que impide que la luz llegue a las partículas de fotocatalizador, etc. (Ver *Introducción, apartado 3.1.1*). Todo ello hace prácticamente imposible comparar las constantes fotocatalíticas halladas por los diferentes autores en la literatura.

Nuestro grupo de investigación se centró en el caso más sencillo, las mezclas físicas de carbón activado con TiO₂ en la fotodegradación de fenol en disolución acuosa. Se empezó probando la batería de carbones activados preparados en el Artículo I, ya que poseían distinta área superficial y distinto sistema poroso. Sin embargo, no se consiguió encontrar el efecto sinérgico deseado y descrito en la bibliografía por los diversos autores. Se revisó la literatura y se encontró que el primer trabajo publicado que informaba de un efecto sinérgico por parte del carbón activado en mezclas de carbón activado y TiO₂ era un artículo del año 1998 publicado por J. Matos et al. [89] y que había sido citado cientos de veces hasta la fecha. Se intentó de forma infructuosa reproducir sus experimentos usando el mismo carbón activado (carbón comercial, NORIT) y a partir de los resultados obtenidos, expuestos en el artículo III, se llegó a la conclusión de que muchos autores cometían errores a la hora de dar los valores de las constantes fotocatalíticas principalmente por hacer un mal uso de las ecuaciones cinéticas, en este caso concreto nos referimos a la ecuación Langmuir-Hinshelwood.

La cinética de Langmuir-Hinshelwood (LH) para la descomposición fotocatalítica de fenol en medio acuoso viene descrita por la ecuación de velocidad:

$$-\frac{dC_{ph}}{dt} = \frac{k \times C_{cat} \times C_{ph}}{1 + K_e \times C_{ph}} \quad [\text{ec. 30}]$$

Donde C_{ph} es la concentración de fenol a tiempo t (mg/L), C_{cat} es la concentración de catalizador (mg/L), k es la constante “intrínseca” de velocidad de descomposición de fenol y K_e es la constante de equilibrio de adsorción de fenol en la superficie de catalizador.

La ecuación (30) es complicada de ajustar y se suele simplificar asumiendo que $K_e \times C_{ph} \ll 1$, por lo que esta ecuación se transforma en la conocida ecuación de primer grado:

$$-\frac{dC_{ph}}{dt} = k \times C_{cat} \times C_{ph} \quad [\text{ec. 31}]$$

Sin embargo, aunque se asume que esta ecuación se cumple en todo el intervalo de conversiones, en la literatura se pueden encontrar multitud de ejemplos donde la representación $\ln(C_{ph}/C_{ph,0})$ frente a t no produce una línea recta (orden 1) sino una curva más o menos acusada (orden distinto de 1). Para el caso específico de la eliminación fotocatalítica de fenol con TiO_2 Degussa P25 la ecuación (31) dista mucho de cumplirse, al menos para concentraciones altas de fenol. Así, la constante de equilibrio a temperatura ambiente para este sistema es $K_e = 1.48 \times 10^{-2} \text{ L mg}^{-1}$ [126], por lo que para concentraciones de fenol de alrededor de 60 mg/L el término $K_e \times C_{ph}$ de la ecuación (30) adopta un valor próximo a la unidad y, por lo tanto, no puede despreciarse del denominador de dicha ecuación.

También hemos detectado que se comenten errores en el valor de las concentraciones iniciales empleadas en los experimentos, ya que en la mayoría de los trabajos que describen un efecto sinérgico del carbón activado respecto al TiO_2 [89-91, 125], parten de una concentración inicial de contaminante (C_0). Tras la etapa de adsorción, en la oscuridad, la concentración final (que será la concentración inicial del proceso fotocatalítico) es mucho menor en el caso de la reacción que tiene carbón activado, ya que éste tiene mayor capacidad de adsorción que el TiO_2 (Figura 17). Es bien conocido que la velocidad de reacción depende de la

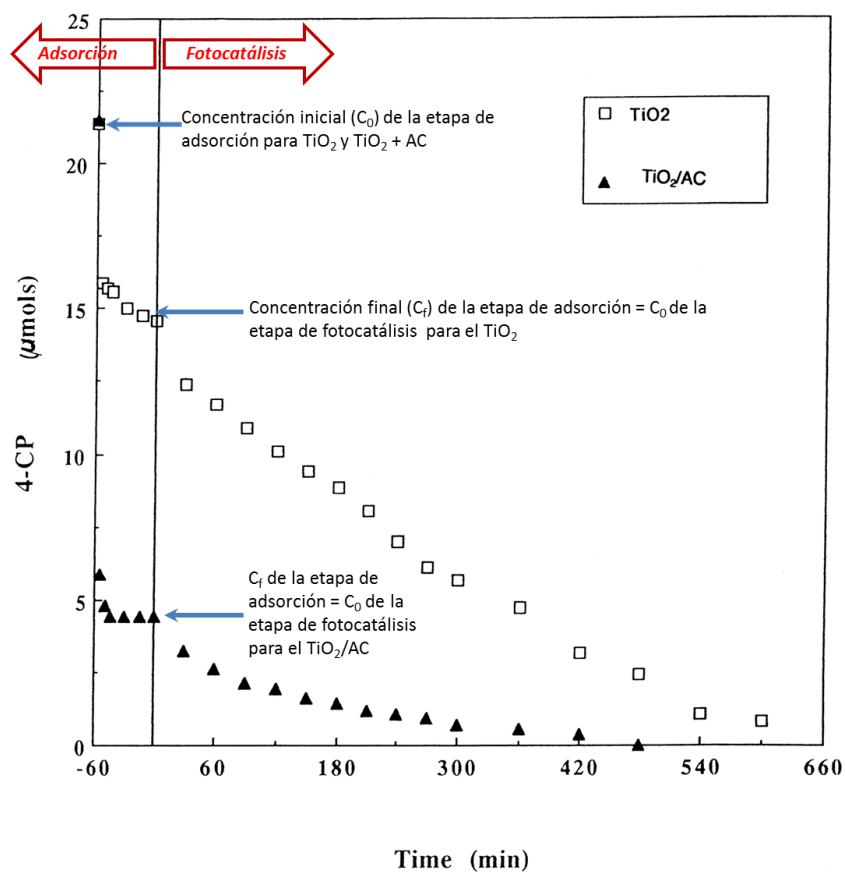


Figura 17. Cinética de desaparición del 4-clorofenol en presencia de TiO₂ y TiO₂-carbón activado. La línea vertical a tiempo $t=0$ separa el periodo de oscuridad del irradiado con luz UV [91].

concentración inicial de sustancia a eliminar (ecuación de Langmuir-Hinshelwood), por lo que la C_0 de la etapa de adsorción debe ser calculada para que la C_0 de la etapa fotocatalítica sea la misma en todos los experimentos cuyas constantes fotocatalíticas queremos comparar y así asegurarnos que no existe efecto inhibitorio de la concentración de fenol que falsee los resultados.

Finalmente, con la ayuda de un programa de Visual Basic que puede cargar imágenes con formato “*bmp*” de los documentos “*pdf*” publicados en la literatura, se extrajeron los valores numéricos de las gráficas del trabajo de Matos y tras aplicar correctamente las ecuaciones cinéticas de L-H se llegó a la conclusión de que tenían la misma constante fotocatalítica tanto los experimentos realizados únicamente con TiO_2 como aquellos a los que se les había añadido carbón activado.

La conclusión final de este trabajo es que, al menos, en mezclas físicas de TiO_2 y carbón activado, este último no ejerce un efecto sinérgico sino que simplemente rebaja el efecto inhibitorio del compuesto a fotodegradar por simple reducción de su concentración inicial y que el mal uso de las ecuaciones cinéticas se traduce en resultados que conducen a conclusiones erróneas.

Por último, se propone una pauta para saber que ecuación cinética que se debe aplicar cuando se analizan los datos de nuestros experimentos fotocatalíticos:

En principio, se emplearía la siguiente ecuación potencial típica de procesos heterogéneos, donde se tiene en cuenta el orden de reacción, n :

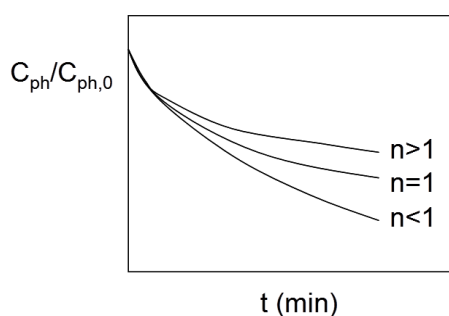


Figura 18. Tipos de cinética en función del orden de reacción en la ecuación (32).

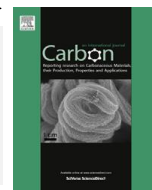
$$-\frac{dC_{ph}}{dt} = k \times C_{cat} \times C_{ph}^n \quad [\text{ec. 32}]$$

En esta ecuación n puede tomar valores entre 0 (orden cero) y 1 (orden 1). En función del valor de n obtenido por ajuste de la ecuación (32) integrada, sabremos si se tiene que aplicar la ecuación L-H o la de primer orden. Obviamente, la ecuación de primer orden (31) se aplicará cuando $n=1$, mientras que la ecuación L-H (30) se aplicará si $n < 1$. La representación de ambos tipos de cinética se ofrece en la Figura 18. Cuando $n < 1$ (L-H) se ve que a medida que disminuye la concentración el término del denominador de la ecuación (30) tiene menos peso y la cinética se hace más rápida. Órdenes de reacción superiores a uno ($n > 1$) serían consecuencia bien de una distribución no homogénea de la radiación en el reactor o de la desactivación del fotocatalizador.



Carbon

Volume 52, April 2013, Pages 62 - 69



Correct use of the Langmuir-Hinshelwood equation for proving the absence of a synergy effect in the photocatalytic degradation of phenol on a suspended mixture of titania and activated carbon

Natalia G. Asenjo, Ricardo Santamaría*, Clara Blanco, Marcos Granda, Patricia Álvarez, Rosa Menéndez

Instituto Nacional del Carbón, (INCAR-CSIC). c/ Francisco Pintado Fe, 26 - 33011-Oviedo, Spain

ARTICLE INFO

Article history:
Received 16 October 2012
Accepted 6 December 2012
Available online 19 December 2012

ABSTRACT

This study is a critical approach to the widespread use of the first order form of the Langmuir-Hinshelwood (LH) equation for analysing kinetics in heterogeneous photocatalytic processes. The different kinetic protocols analyzed have been applied to the results, published in the literature, of the photocatalytic degradation of phenol in an aqueous solution by a physical mixture of TiO_2 particles and activated carbon (AC), the impact of which has been enormous over the last decade. It is commonly accepted that there is a strong synergy in this mixture due to the transfer of phenol from the activated carbon particles to TiO_2 . However, we found in this study that the apparent synergy between activated carbon and TiO_2 particles arises from the erroneous use of the first order form of the LH equation. When applying the extended form of the LH equation, that includes the inhibitory effect of the phenol concentration, AC/ TiO_2 synergy should be disregarded. In this physical mixture the activated carbon merely alleviates the inhibitory effect of the phenol concentration by decreasing its initial value.

© 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved

*Corresponding author. E-mail address: rigui@incar.csic.es (R. Santamaría). <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2012.12.0210>

1. INTRODUCTION

It is commonly accepted that activated carbon particles have a positive effect on the photocatalytic degradation of some organic contaminants present in aqueous solutions when they are physically mixed with TiO_2 particles. Matos et al.

were the first researchers to describe this phenomenon for aqueous solutions of phenol [1], 4-chlorophenol [2, 3] and herbicide 2,4-D [3, 4]. This synergistic effect has been ascribed by these authors to an enhanced adsorption of the pollutant by the activated carbon (AC) particles followed by its transfer through an interphase to titania where

it is photodegraded [1]. These very interesting works have been cited in the scientific literature more than five hundred times and are the basis of widespread research into the combined use of AC and TiO₂, recently reviewed by Leary and Westwood [5]. Their conclusions have never been questioned to date and in none of the works referred to has the proposed synergy mechanism ever been questioned. The purpose of the present work is to offer a simple alternative explanation that neglects this synergy mechanism, and to analyze from a critical point of view some of the commonly accepted procedures employed when dealing with Langmuir-Hinshelwood kinetics.

2. EXPERIMENTAL

Photocatalytic phenol degradation experiments were carried out in a standard immersion-type photochemical reactor (LRS2, UV-Consulting). A medium pressure UV lamp (150 Watt) was used as the light source, operated by means of a vertically arranged immersion tube and a separate cooling tube immersed in the reaction liquid. The photoreactor vessel was modified in order to increase the quantum yield. The reaction was performed in 500 mL of an aqueous solution of phenol under magnetic stirring. As a supply of oxygen to the reaction is an essential requisite for

phenol photodegradation [6], a constant flow of air (250 mL min⁻¹) was bubbled through the reactor. The catalysts tested were physical mixtures of TiO₂ P25 particles (Evonik) (100 mg) and varying amounts of Merck activated carbon particles (Aldrich 1012186) (0-100 mg). The reaction experiments consisted of an initial 60 min stage under darkness to ensure the equilibrium adsorption of phenol over the surface of the suspended particles followed by the photocatalytic reaction. The initial concentration of the phenol solution was such that the phenol concentration at the end of the adsorption period would be around 0.4 mM in all the experiments. The following expression was used for this purpose:

$$C_0 = 0.4 + \frac{b_e}{94.11} \times \frac{w_{AC}}{V} \quad (1)$$

where C_0 is the phenol concentration (mM) before the adsorption period, b_e is the equilibrium amount of phenol adsorbed by the activated carbon (mg g⁻¹) at an equilibrium phenol concentration of 0.4 mM, w_{AC} is the mass of activated carbon particles (mg) and V is the volume of solution (mL). To evaluate b_e , the adsorption isotherm of aqueous phenol on the activated carbon surface was previously determined. During the reaction 0.5 mL of liquid samples were collected at regular intervals and passed through disposable

cellulose filters (0.2 μm pore size) to remove the solid particles. The phenol concentration in the samples was analysed by means of High Performance Liquid Chromatography (HPLC) in an Agilent 1100 series apparatus. The column temperature was set at 27 °C and a UV detector was pre-set to operate at 270 nm. Liquid flow rates of 1 mL/min were used in the HPLC column (ZORBAX Eclipse XDB-C8). The mobile phase was composed of 40% acetonitrile and 60% water.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. The fitting procedure for Langmuir-Hinshelwood kinetics

Langmuir-Hinshelwood (LH) kinetics (Eq. (2)) is the most commonly used kinetic model for heterogeneous catalytic processes during the photodegradation of organic contaminants in solution [7, 8]. Application of this model to an ideal batch reactor produces the following expression:

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{k_r K_e C}{1 + K_e C} \quad (2)$$

where C represents the concentration in solution of the molecule being degraded (mg L⁻¹), k_r is the reaction rate constant (mg L⁻¹ min⁻¹) and K_e is the equilibrium constant for the adsorption of the molecule on the catalyst surface at the reaction temperature (L mg⁻¹). The term

k_rK_e is globally evaluated as an apparent rate constant (k_{app}; min⁻¹) [1]. Thus, Eq. (2) can be rewritten as:

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{k_{app} C}{1 + K_e C} \quad (3)$$

In most photocatalytic kinetic studies it is assumed that the low concentration used in the experiments allows that K_eC << 1, and therefore Eq. (3) can be reduced to a classical first order equation:

$$-\frac{dC}{dt} = k_{app} C \quad (4)$$

However, if K_eC >> 1 then Eq. (3) becomes a zero order expression, indicating an extensive coverage of the active centres by the organic molecules:

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{k_{app}}{K_e} \quad (5)$$

Eq. (3) has not been commonly applied. After integration which yields Eq. (6), the C concentration cannot be directly evaluated:

$$\frac{C}{\exp[K_e(C_0 - C)]} = C_0 \exp(-k_{app} t) \quad (6)$$

In this equation C₀ is the initial concentration of organic molecules to be degraded. As already mentioned C cannot be cleared from the first term of Eq. (6), and therefore it can only be evaluated by iterative procedures, once the values of k_{app} and K_e have been

obtained. To circumvent this drawback, a power rate equation for the reaction rate, typically used in heterogeneous processes [9], may be used instead:

$$-\frac{dC}{dt} = k_{app}^* C^n \quad (7)$$

In this equation the reaction order n can take any value from 0, as in Eq. (5), to 1, as in Eq. (4). Orders of more than 1 might be a consequence of either the non-homogeneous distribution of radiation in the reactor or catalyst deactivation (e.g., photocorrosion), which typically occurs in catalysts such as ZnO [10-12]. The semiempirical Eq. (7) can be used instead of Eq. (3) since its integrated form (Eq. (8)) allows the direct evaluation of the reactant concentration:

$$C = [C_0^{1-n} - (1-n)k_{app}^* t]^{1/1-n} \quad (8)$$

Restort to a power rate equation allows the typically found deviation from the ideal first order equation to be taken into account, although, as mentioned before, the reaction order varies from 1 to 0 as the initial concentration increases, and therefore Eq. (8) can only be applied to fit curves obtained when the same initial concentration is used. However, most researchers employ the simplified first order Eq. (4) on the basis that the fittings are *apparently good* [13-15]. To fit the experimental data they use the

following linear form of the integrated equation:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_{app} t \quad (9)$$

However, when we use this equation to fit the experimental data by means of least squares minimization, it should be remembered that we are not minimizing the error in C (ε_c), but the error in the function $\ln(C_0/C)$ (ε_{ln}). For this reason, the equation to which the data should be fitted to minimize ε_c is the non-linear (exponential) expression:

$$C = C_0 \exp(k_{app} t - t) \quad (10)$$

Nowadays there are plenty of computer routines that can easily perform the least square minimization of the error associated with this non-linear function by employing standard algorithms such as the Levenberg-Marquardt algorithm. The error functions for both equations for a single experimental pair of data (C^* , t) can be calculated by:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{ln} &= \left[\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) - \ln\left(\frac{C_0}{C^*}\right) \right]^2 = \\ &= \left[k_{app} t - \ln\left(\frac{C_0}{C^*}\right) \right]^2 \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_c &= (C^* - C)^2 = \\ &= [C^* - C_0 \exp(k_{app} t - t)]^2 \end{aligned} \quad (12)$$

In these equations C^* and C represent the experimental and

calculated reactant concentrations, respectively. The following relationship can be easily deduced:

$$\varepsilon_c = C^2 [\exp(\sqrt{\varepsilon_{ln}}) - 1]^2 \quad (13)$$

This equation shows that, when the experimental data are fitted to Eq.

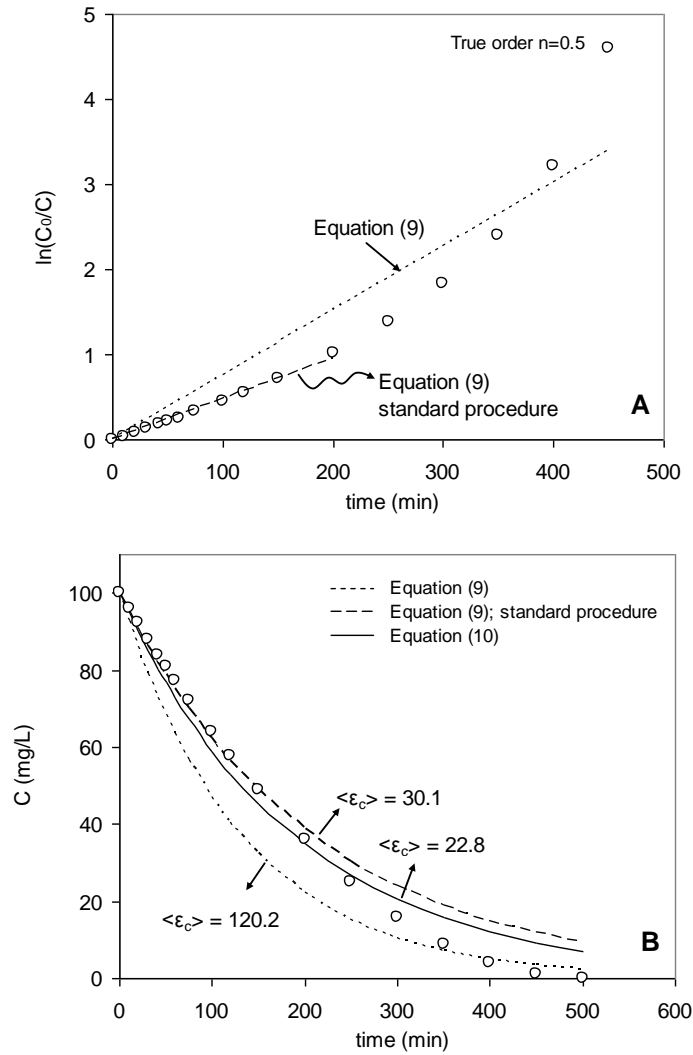


Fig. 1 - Fitting procedures to the first order Eq. (4) for a virtual experiment whose kinetics obey the power rate Eq. (8) for $n=0.5$. A) Values calculated by Eq. (7) for $n=0.5$; (B) exponential plot.

(9), so as to obtain a homogeneous distribution of ε_{in} at the different reaction times, the error in the concentration (ε_c) is reduced at the lowest concentration values. Therefore, in order to obtain a homogeneous distribution of concentration errors for all the reaction times it is necessary to use Eq. (10) instead of the linear Eq. (9). It should be considered that a linearized form of the LH Eq. (6) can be easily obtained by taking logarithms in a similar fashion to that used to produce (9) [16]. Using this form, however, has the same uncertainty as using (9) in the derivation of the kinetic parameters, since the linear regression process minimizes the error in $[\ln(C_0/C)]/(C_0-C)$ and not the error in concentration.

In principle, Eq. (9) and Eq. (10) should both be suitable for fitting experimental data that follow the first

order kinetic trend. However, on many occasions the representation of $\ln(C_0/C)$ versus time, instead of being linear, shows a slight curvature (see theoretical example in Fig. 1A). To circumvent this problem the *standard procedure* uses only the fraction of experimental points that best fits Eq. (9) [1]. An example of this procedure is given in Fig. 1A. This somewhat peculiar practice is usually accepted without question. In fact, the curving trend of $\ln(C_0/C)$ is a clear indication of the inhibitory effect of the reactant concentration, an effect that has already been observed by several authors in the photodegradation of phenol in aqueous phase [17-25]. In these conditions the true trend of the experimental data is that represented by the LH kinetic rate Eq. (3) or by the power rate Eq. (4) for $n < 1$. It is within this specific framework when the

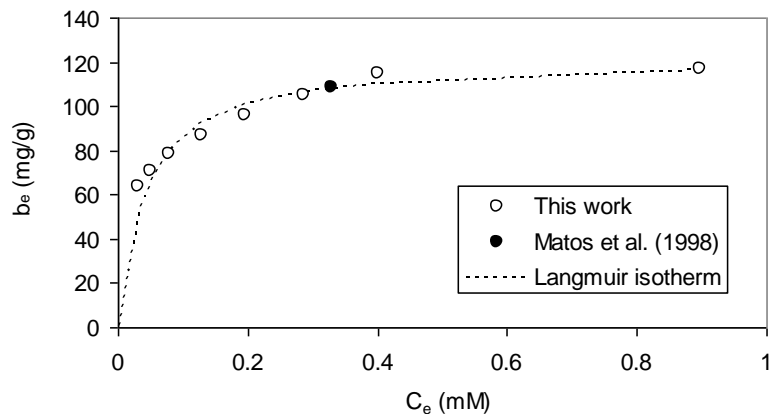


Fig. 2 - Equilibrium adsorption isotherm of aqueous phenol in Merck activated carbon. The solid circle corresponds to the value calculated from [1].

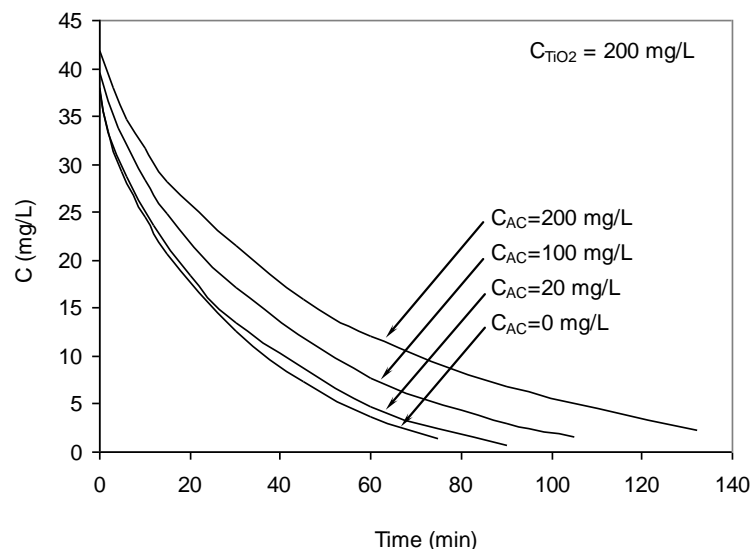


Fig. 3 - Concentration decay curves for the experiments performed with physical mixtures of TiO_2 P25 and Merck activated carbon.

difference between using Eq. (9) or Eq. (10) for fitting the experimental data becomes important. Fig. 1A shows a theoretical curve that follows the kinetic trend expressed by Eq. (7) for $n=0.5$. A conventional practice would be to assume first order kinetics and to fit either all the data points or a selected range of data points (*standard procedure*) to Eq. (9). As can be seen in Fig. 1B, by fitting all of the data points to Eq. (9) the ϵ_c error can be minimized for very low concentration values, as one would expect from Eq. (13), or for very high concentration values, as one would expect since the boundary condition makes $\epsilon_c=0$ at $t=0$ and, even though the average error $\langle \epsilon_c \rangle$ is certainly very high ($\langle \epsilon_c \rangle = 120.2$), this fitting leads to quite

an accurate prediction of the final reaction time. If only the more linear range of data points are fitted to Eq. (9) (*standard procedure*), the average error is reduced to a value of 30.1, though this is still higher than the average error produced when all the data points are fitted to Eq. (10), which proves that it is in fact this equation that should be used to derive first order kinetic parameters, even though its prediction of the final reaction time is very poor. Essentially the data points in Fig. 1 should have been fitted to either the LH kinetic Eq. (3) or to the power rate Eq. (7), for which the error is zero when $n=0.5$. We will now apply this line of reasoning to some literature results that were originally treated using the *standard*

procedure, since these results have had such an enormous impact on the scientific community.

3.2. Is there a synergy effect in the photocatalytic degradation of phenol on a suspended mixture of titania and activated carbon?

The answer to this question is generally accepted as being affirmative. In order to perform our own checking of this point, we carried out phenol photodegradation experiments by using physical mixtures of TiO₂ P25 and Merck

activated carbon over aqueous solutions of phenol. The initial concentration of phenol in all of the experiments was selected so as to ensure the same fixed phenol concentration (~0.4 mM) after the initial stage of adsorption in darkness. This allowed us to ignore any possible inhibitory effect from the phenol concentration. To achieve this, the value of the phenol concentration before the adsorption stage was selected by means of Eq. (1), using the value of b_e at $C_e=0.4$ mM obtained from the equilibrium adsorption isotherm

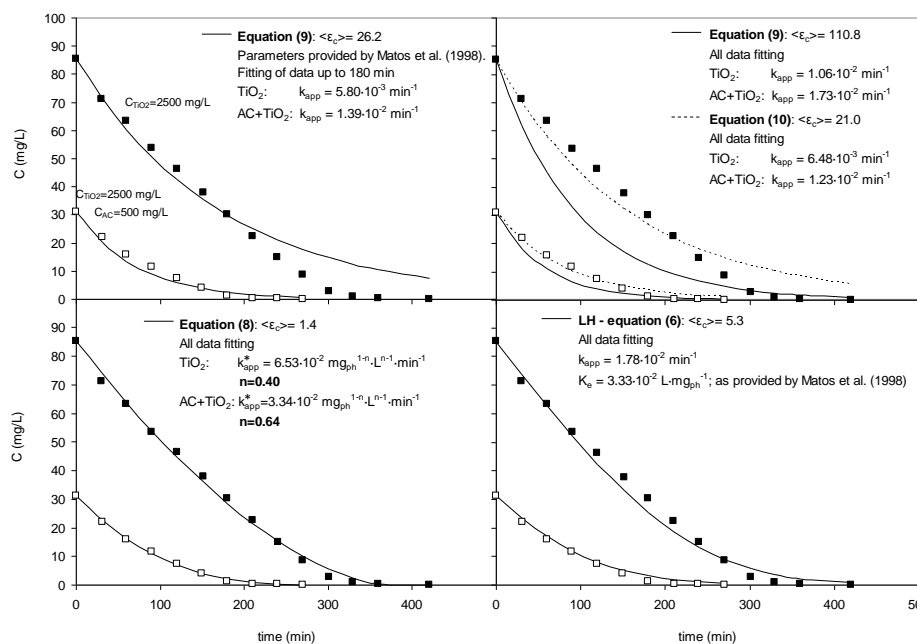


Fig. 4 - Application of different fitting procedures to the data extracted from the work by Matos et al. [1] dealing with phenol photodegradation by TiO₂ (closed squares) and a physical mixture of TiO₂ and activated carbon (open squares). (A) Fittings performed by the authors; (B) fittings to the linear (Eq. (9)) and exponential (Eq. (10)) solutions of the first order Eq. (4); (C) fittings to the power rate equation (8); (D) fittings to the Langmuir-Hinshelwood Eq. (6).

displayed in Fig. 2. Fig. 3 shows the results obtained for experiments performed with a fixed amount of TiO_2 and varying concentrations of AC. As can be seen, the activity of the mixture clearly increases with the decrease in activated carbon concentration. The negative effect of activated carbon must be due to a screening effect from the AC particles when they are close to the irradiation source. However, this effect must be disregarded in the case of the lowest AC concentration (20 mg L^{-1}) and, even in this case, the physical mixture of TiO_2 and AC is less active than TiO_2 alone. It appears, therefore, that in this particular case, there is no synergy between AC and TiO_2 .

Matos et al. [1], on the other hand, used the same materials as those employed in this work (TiO_2 P25 and Merck activated carbon) and did report a synergy effect between AC and TiO_2 . With this mixture they obtained a first order reaction rate constant (k_{app}) that was 2.5 times larger than that evaluated using only TiO_2 . They attributed the kinetic improvement to the adsorption of phenol on AC followed by its spontaneous transfer to titania where it was photocatalytically degraded.

To derive the values of the apparent kinetic constant Matos et al. [1] applied Eq. (9) to a limited range of data points ($t < 180 \text{ min}$), a practice that is referred to in this paper as the *standard procedure*. To perform tests on the data reported by these authors we

used a Visual Basic program that can be loaded with bmp-formatted images of the literature figures reported in pdf documents [26] to extract the numerical values of C (phenol concentration) and time displayed in Fig. 2 in the work by Matos et al. [1]. Fig. 4A shows the experimental data obtained by Matos et al. [1] for the photocatalytic decomposition of an aqueous solution of phenol (94 mg L^{-1}) with TiO_2 particles (closed squares) and a mixture of AC and TiO_2 particles (open squares). The initial phenol concentration in both cases is below 94 mg L^{-1} because the suspensions were previously subjected to stirring under darkness in order to guarantee equilibrium adsorption of phenol on the surface of the suspended particles prior to the reaction. Fig. 4A also shows the curves representing the fitting to the first order equation (4) with the values of k_{app} reported by the authors. According to them, the synergy effect from the AC particles is evidenced by the fact that the value of k_{app} was higher for the TiO_2/AC mixture than for the TiO_2 particles alone, as can be seen in Fig. 4A. The fitting produced an average error in both experiments of $\langle \varepsilon_c \rangle = 26.2$, which, as expected, is much lower than that obtained when all the data points were used for the fitting ($\langle \varepsilon_c \rangle = 110.8$; Fig. 4B) but higher than the error yielded by equation (10) ($\langle \varepsilon_c \rangle = 21.0$; Fig. 4B). Nevertheless, even in the case of the best fittings to the first order equation, there is a conspicuous lack of agreement between the

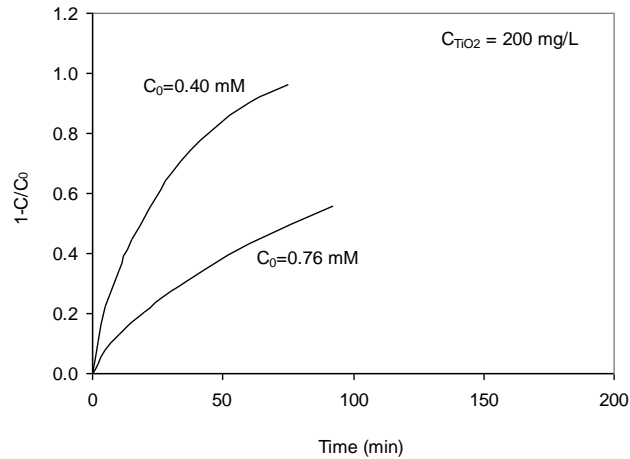


Fig. 5 - Conversion plots for the experiments performed with TiO_2 P25 at different phenol concentrations.

predicted and experimental values of phenol concentration at high reaction times for the TiO_2 particles (Fig. 4A). The fact that the experimental values are always higher in this range is *per se* an indication of a possible inhibitory effect by the phenol concentration, as observed by some authors [17-25]. Fig. 5 shows the photodegradation experiments performed in the present work with only TiO_2 particles at two different phenol concentrations. As can be seen, the conversion at a given time and, therefore, the first order reaction rate (Eq. (10)) is significantly lower for the reaction performed at the highest phenol concentration, evidencing the inhibitory effect that the phenol has upon the catalytic activity of TiO_2 . However, the clearest indication of the inhibitory effect of phenol in the work by Matos et al. [1] is the value of the

equilibrium adsorption constant of phenol on the surface of the TiO_2 particles at the conditions employed in the darkness stage of the photocatalytic test ($K_e = 3.33 \times 10^{-2} \text{ L mg}^{-1}$ as supplied by the authors). The condition for first order kinetics is $K_e C \ll 1$. If we assume that this condition is met when $K_e C < 0.1$, it follows that the first order mechanism would only be valid for values of C below 3 ppm! For the initial concentrations used in the experiments (85 and 31 ppm for TiO_2 and TiO_2/AC , respectively) the values of $K_e C$ were 2.8 and 1.0, respectively. These values do not meet the first order condition, which therefore cannot be applied in this case. Thus all the evidence points to the inhibitory effect coming from the phenol concentration.

Fig. 4C shows the results of the fitting of the experimental data to the power rate Eq. (8). Again it is worth underlining the importance of using this specific form of the equation in order to minimize the error in the phenol concentration:

$$\begin{aligned} \varepsilon_c &= (C^* - C)^2 = & (14) \\ &= \left\{ C^* - [C_0^{1-n} - (1-n)k_{app}^* t]^{1/1-n} \right\}^2 \end{aligned}$$

The best fittings for both experiments (TiO₂ and TiO₂/AC) were obtained for reaction orders of 0.40 (TiO₂) and 0.64 (AC+TiO₂) (Fig. 4C). The fact that the reaction orders are far below unity and increase with the decrease in the initial phenol concentration is a clear indication of the inhibitory effect of the phenol concentration upon the reaction kinetics. The average error was as low as $\langle \varepsilon_c \rangle = 1.4$, much lower than any error obtained with the first order equation fittings. The power rate equation is used here because there is no need for an iterative procedure to calculate the phenol concentration, as with the LH Eq. (6). Nevertheless, the LH equation, if applicable, should be the first option for fitting the experimental data, no matter how tedious the operations are. Once again it is necessary to define the type of error that is to be minimized. In this case we cannot clear the variable C from the first term of Eq. (6), but we can see that the second term of this equation is

identical to that of Eq. (10). Therefore, by minimizing the error in the first term of Eq. (6) we will come very close to minimizing the error in C:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{LH} &= & (15) \\ &= \left(\frac{C^*}{\exp[k_e(C_0 - C^*)]} - \frac{C}{\exp[k_e(C_0 - C)]} \right)^2 = \\ &= \left\{ \frac{C^*}{\exp[k_e(C_0 - C^*)]} - C_0 \exp(-k_{app} t) \right\}^2 \end{aligned}$$

It should be remembered that in this case K_e is not a fitting parameter, but an experimental one (K_e = 3.33×10⁻² L mg⁻¹ [1]). Fig. 4D shows the fitting of the experimental data to the LH equation. In this case, a unique value of the apparent kinetic constant was evaluated from the simultaneous fitting of both curves depicted in Fig. 4D (k_{app} = 1.78×10⁻² min⁻¹). The average error $\langle \varepsilon_c \rangle$, 5.3, was only a bit higher than that obtained with the power rate equation but much lower than those obtained when using first order equation fittings. The results indicate therefore that fitting the experimental data to the correct equation produces the same kinetic constant value whether there is activated carbon in the reaction medium or not, proving the absence of synergy in the photocatalytic process.

In conclusion, the active carbon particles do not enhance the photocatalytic reaction but simply reduce the inhibitory effect of phenol by reducing its initial concentration. Only the misuse of kinetic equations can lead

to an erroneous interpretation of this simple adsorption process.

3.3 The mechanism of enhanced phenol transfer from the AC surface to TiO₂

Matos et al. [1] based their hypothesis of phenol transfer from the porosity of the AC particles to the TiO₂ particles in contact with them on an analysis of the amount of phenol remaining in the active carbon at the end of the photocatalytic reaction. A detailed analysis of the data supplied in the paper makes it difficult to support their conclusions. In their experiments the initial amount of phenol in the solution was 20 μmol. When TiO₂ alone was used, the amount of phenol initially adsorbed on the TiO₂ particles during the darkness stage was 1.9 μmol, indicating that 18.1 μmol of phenol remained in solution at time zero of reaction. After the photocatalysis experiment the entire amount of phenol (20 μmol) had been oxidised. The situation was completely different when AC was added to the TiO₂ particles. In the darkness stage a substantial amount of the phenol (13.4 μmol) was adsorbed by both the TiO₂ particles (1.9 μmol, as deduced from the previous experiment) and the AC particles (11.5 μmol). This is coincident with the value predicted by the equilibrium adsorption isotherm of aqueous phenol in Merck activated carbon (Fig. 2). This means that only 6.6 μmol of the phenol remained in the solution at the beginning of reaction. At

the end of the photocatalytic experiment the concentration of phenol in solution was zero, but the amount of phenol remaining inside the carbon pores, as measured by the authors, was 9.9 μmol (they reported 9.1 μmol but for a 92% extraction efficiency). These values have a double significance. On the one hand the experiment performed with AC does not fully destroy the pollutant molecules, which is the main goal of photocatalysis, but merely combines two processes, adsorption and photocatalysis, and in continuous operation the adsorption process would only contribute in the initial transient stage. A considerable proportion of the phenol molecules (nearly 50%) remained unaltered after the experiments performed by Matos et al. [1]. Secondly the mechanism of “fast transfer of the phenol from the AC to the TiO₂ particles” must be discarded. Of the 11.5 μmol of phenol initially adsorbed on the AC, 1.6 μmol was released from the carbon during the experiment, representing only 14% of the initially adsorbed phenol and less than 20% of the total phenol destroyed during the photocatalytic experiment. As the phenol concentration in solution decreases due to TiO₂ activity, the phenol is slowly desorbed from the carbon to the solution until the adsorption equilibrium is reached, and not due to a “spontaneous transfer” provoked by the TiO₂ particles attached to the AC surface. However, this equilibrium is never reached during the

photocatalytic experiment. A clear proof of this is the high amount of phenol remaining within the porosity of the AC particles at the end of reaction, which, in the case of a fast desorption equilibrium, should be around zero, since the phenol concentration in solution at this point is zero. It can be concluded therefore that the AC particles in this particular case transfer hardly any phenol from their porosity during the short time that the photocatalytic experiment lasts. Their only role is merely to reduce the initial concentration of phenol.

To support their hypothesis of mass transfer from the AC porosity to the TiO₂ particles, Matos et al. [1] analysed the variation of the amount of phenol remaining within the AC particles after the phenol concentration in solution had dropped to zero, but still under the effect of UV irradiation and in the presence of TiO₂. Although they showed that the amount of phenol in the AC particles was decreasing at this stage, they did not mention the rate at which this decrease was occurring and yet information on this point is essential for assessing whether this process can favourably compete with the reaction of phenol from the bulk solution or not. When the phenol concentration in solution is zero, the phenol concentration gradient from the active carbon surface to the solution is higher, and therefore the transfer of phenol from the active carbon porosity to the

TiO₂ particles should be greater than in the previous reaction stage. We evaluated the maximum possible mass transfer rate by means of the following first order kinetic equation:

$$\frac{dq}{dt} = k_d \times q \quad (16)$$

where k_d is the desorption rate. This equation has the same mathematical form as Eq. (4) and, therefore, the values of k_d and k_{app} (reaction constant from Eq. (4)) can be compared in absolute terms, provided they are expressed in the same units. From the data provided by Matos et al. [1] the linearization of Eq. (16) yielded a value of k_d of $3.60 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, which is around 4 times lower than the reaction constant obtained in the previous stage by means of Eq. (9) ($k_{app} = 1.39 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$; Fig. 1A).

Therefore, the global reaction rate when the phenol concentration in solution is not zero, represented by the value of k_{app} , is much higher than the maximum rate of desorption of phenol from the AC surface, represented by the value of k_d and, irrespective of whether the desorbed phenol is transferred to the solution or to the TiO₂ surface, this is clear proof that this desorption path cannot contribute significantly to the global reaction rate.

It cannot be concluded from this analysis that the diverse effects of carbon materials on the photocatalytic activity of TiO₂ reported in the literature

are simply due to the inhibitory effect of the organic compound concentration on the reaction rate. However, for the particular and very relevant case analyzed here, we have proven that active carbon does not increase the photocatalytic activity of the system but simply reduces the phenol concentration in solution, thereby alleviating its inhibitory effect on the reaction rate over the TiO₂ particles. For this reason, the literature conclusions that are based on the results obtained by Matos et al [1] should be revised by their authors.

4. CONCLUSIONS

The Langmuir-Hinshelwood (LH) equation for analysing kinetics in heterogeneous catalytic processes needs to be handled with caution. The common assumption of first order kinetics simplifies the calculations but at the same time it may lead to erroneous conclusions when the true kinetic trend deviates from the first order behaviour, a fact that is evidenced by a curvature in the representation of $\ln(C_0/C)$ versus time. Even the fitting to the first order Eq. (4) should be carried out with its non-linear integrated solution (Eq. (10)), in order to minimize the average error in the reactant concentration, and not with the linear solution (Eq. (9)) which is the common practice in the literature. This critical approach to the use of simplified forms of the LH equation was

applied to the analysis of the results of the photocatalytic degradation of phenol in aqueous solution by a physical mixture of TiO₂ particles and activated carbon. It was found that the apparent synergy between the activated carbon and TiO₂ particles, claimed by several authors, is derived from an erroneous simplification of the LH equation to a first order equation. If we apply the extended form of the LH equation, which includes the inhibitory effect of the phenol concentration, suggested by the value of its equilibrium adsorption constant (K_e) on TiO₂ and confirmed experimentally, the concentration decay curves for TiO₂ and TiO₂/AC fit nicely with the same reaction rate constant. In this particular case activated carbon did not have a synergy effect on the catalytic activity of the TiO₂ particles. It merely reduced the inhibitory effect of phenol concentration by decreasing its initial value.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank the Spanish Science and Innovation Ministry (CONSOLIDER INGENIO 2010, Ref. CSD2009-00050) for their financial support. Dr. Patricia Álvarez thanks the Spanish Science and Innovation Ministry for her Ramón y Cajal contract.

REFERENCES

- [1] Matos J, Laine J, Herrmann JM.

- Synergy effect in the photocatalytic degradation of phenol on a suspended mixture of titania and activated carbon. *Appl.Catal.B: Environ.* 1998; 18 (3-4):281-291
- [2] Herrmann JM, Matos J, Disdier J, Guillard C, Laine J, Malato S, et al. photocatalytic degradation of 4-chlorophenol using the synergistic effect between titania and activated carbon in aqueous suspension. *Catal. Today* 1999; 54 (2-3):255-265
- [3] Matos J, Laine J, Herrmann JM. Effect of the type of activated carbons on the photocatalytic degradation of aqueous organic pollutants by UV-irradiated titania. *J. Catal.* 2001; 200 (1):10-20
- [4] Matos J, Laine J, Herrmann JM. Association of activated carbons of different origins with titania in the photocatalytic purification of water. *Carbon* 1999; 37 (11):1870-1872
- [5] Leary R, Westwood A. Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO₂ photocatalysis. *Carbon* 2011; 49 (3):741-772
- [6] Zhang D, Qiu R, Song L, Eric B, Mo Y, Huang X. Role of oxygen active species in the photocatalytic degradation of phenol using polymer sensitized TiO₂ under visible light irradiation. *J. Hazard. Mater.* 2009; 163 (2-3):843-847
- [7] Ollis DF. Kinetics of liquid phase photocatalyzed reactions: An illuminating approach. *J. Phys. Chem. B* 2005; 109 (6):2439-2444
- [8] Emeline AV, Ryabchuk VK, Serpone N. Dogmas and misconceptions in heterogeneous photocatalysis. Some enlightened reflections. *J. Phys. Chem. B* 2005; 109 (39):18515-18521
- [9] Gómez-Barea A, Leckner B, Villanueva Perales AL, Campoy M. Analytical solutions of sharp interface models with nth order kinetics. Application to char conversion. *Chem. Eng. J.* 2012; 183 (0):408-421
- [10] Khodja AA, Sehili T, Pilichowski JF, Boule P. Photocatalytic degradation of 2-phenylphenol on TiO₂ and ZnO in aqueous suspensions. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 2001; 141 (2-3):231-239
- [11] Fu H, Xu T, Zhu S, Zhu Y. Photocorrosion inhibition and enhancement of photocatalytic activity for ZnO via hybridization with C60. *Environ. Sci. Technol.* 2008; 42 (21):8064-8069
- [12] Rudd AL. Photo-induced dissolution of zinc in alkaline solutions. *Electrochim. Acta* 2000; 45 (10):1571-1579
- [13] Chiou CH, Wu CY, Juang RS. Influence of operating parameters on photocatalytic degradation of phenol in UV/TiO₂ process. *Chem. Eng. J.* 2008; 139 (2):322-329
- [14] Grzechulska J, Morawski AW. Photocatalytic decomposition of azo-dye

- acid black 1 in water over modified titanium dioxide. *Appl. Catal. B: Environ.* 2002; 36 (1):45-51
- [15] Sobczynski A, Duczmal L, Zmudzinski W. Phenol destruction by photocatalysis on TiO₂: an attempt to solve the reaction mechanism. *J. Mol. Catal. A - Chem.* 2004; 213 (2):225-230
- [16] O.Levenspiel. *Chemical Reaction Engineering*, John Wiley & sons, NJ. 1998
- [17] Chiou CH, Wu CY, Juang RS. Photocatalytic degradation of phenol and m-nitrophenol using irradiated TiO₂ in aqueous solutions. *Sep. Purif. Technol.* 2008; 62 (3):559-564
- [18] Chun H, Yizhong W, Hongxiao T. Destruction of phenol aqueous solution by photocatalysis or direct photolysis. *Chemosphere* 2000; 41 (8):1205-1209
- [19] Lathasree S, Rao AN, SivaSankar B, Sadasivam V, Rengaraj K. Heterogeneous photocatalytic mineralisation of phenols in aqueous solutions. *J. Mol. Catal. A - Chem.* 2004; 223 (1-2):101-105
- [20] Harlow RL, Li ZG, Marshall WJ, Crawford MK, Subramanian MA. Effects of stacking faults on refinement of single crystal X-ray diffraction data for Sr₅Ir₃O₁₁. *Mater. Res. Bull.* 1995; 30 (2):217-223
- [21] Chen D, Ray AK. Photocatalytic kinetics of phenol and its derivatives over UV irradiated TiO₂. *Appl. Catal. B: Environ.* 1999; 23 (2-3):143-157
- [22] Wang KH, Hsieh YH, Chou MY, Chang CY. Photocatalytic degradation of 2-chloro and 2-nitrophenol by titanium dioxide suspensions in aqueous solution. *Appl. Catal. B: Environ.* 1999; 21 (1):1-8
- [23] Peiro AM, Ayllon JA, Peral J, Domenech X. TiO₂-photocatalyzed degradation of phenol and ortho-substituted phenolic compounds. *Appl. Catal. B: Environ.* 2001; 30 (3-4):359-373
- [24] Fabbri D, Prevot AB, Pramauro E. Effect of surfactant microstructures on photocatalytic degradation of phenol and chlorophenols. *Appl. Catal. B: Environ.* 2006; 62 (1-2):21-27
- [25] Di Paola A, Augugliaro V, Palmisano L, Pantaleo G, Savinov E. Heterogeneous photocatalytic degradation of nitrophenols. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 2003; 155 (1-3):207-214
- [26] López I, Valdés-Solís T, Marbán G. An attempt to rank copper-based catalysts used in the CO-PROX reaction. *Int. J. Hydrogen Energy* 2008; 33 (1):197-205

Conclusiones

Conclusiones

En este trabajo se han estudiado las distintas aplicaciones medioambientales que poseen los carbones activados preparados en nuestro laboratorio por activación química con KOH y obtenidos a partir una brea de aceite de antraceno a la que tras una pirolisis parcial se le ha separado previamente la fracción isótropa de la mesofase.

Conforme a todo lo expuesto, las principales conclusiones extraídas del trabajo presentado en esta Tesis son las siguientes:

En cuanto a la preparación de los CA:

De la activación química de la fracción isótropa de las breas de aceite de antraceno resultan carbones activados con elevada área superficial (BET de hasta $2880 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) y un buen desarrollo de la porosidad.

Las propiedades de estos CA dependen tanto de las condiciones de activación como de las características de la brea de partida. Con el diseño de experimentos que proporcionó la Metodología de Superficie de Respuesta se encontró:

- i. El aumento de la concentración de agente activante (KOH) proporciona carbones activados con mayor área BET, siendo este aumento especialmente significativo en la activación de breas con bajo rendimiento en carbono.
- ii. El efecto que el aumento de la [KOH] tiene en los carbones activados depende de las características de la brea de partida. De modo que, en las breas con bajo rendimiento en carbono el aumento de [KOH] favorece el desarrollo de la porosidad,

tanto de microporos como mesoporos pero en las breas con elevado rendimiento en carbono aumentar [KOH] perjudica el desarrollo de la microporosidad.

- iii. El aumento de la temperatura produce un menor desarrollo de los grupos funcionales.

En cuanto al rendimiento de estos CA en procesos de adsorción en fase líquida:

Los carbones activados químicamente a partir de breas de mesofase de aceite de antraceno previamente pirolizado poseen un elevada área superficial BET (de hasta $3200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) junto con un elevado volumen tanto de microporos como de mesoporos.

Su capacidad de adsorción para compuestos orgánicos aromáticos (benceno y tolueno) en fase acuosa está entre las más altas descritas en la literatura ($860 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ para benceno, $1200 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ para tolueno y $1200 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ para mezclas de ambas moléculas en disolución).

Estas capacidades de adsorción tan elevadas sólo pueden ser explicadas si en el proceso de adsorción está involucrado el sistema completo de poros (microporos y mesoporos).

La cinética de adsorción es muy rápida y sigue un modelo cinético de pseudosegundo orden. La presencia combinada de microporos y mesoporos podría ser la clave para este comportamiento cinético tan sobresaliente.

En cuanto al comportamiento fotocatalítico de las mezclas físicas de CA con TiO_2 :

En procesos fotocatalíticos heterogéneos la ecuación cinética de Langmuir-Hinshelwood (L-H) debe ser manejada con cautela ya que no siempre se puede simplificar a la ecuación de primer orden. Esta simplificación facilita los cálculos pero puede llevar a conclusiones erróneas cuando la

verdadera tendencia cinética de los datos experimentales se desvía del comportamiento de orden 1 como se ha demostrado en el artículo III de esta Tesis.

A la hora de comparar constantes fotocatalíticas se debería partir siempre de la misma concentración inicial de reactivo (tras la etapa de adsorción) con el fin de minimizar los errores que se derivan del uso de diferentes concentraciones de partida.

Se ha demostrado que, en la fotodegradación del fenol en disolución acuosa mediante el empleo de mezclas físicas de CA con TiO_2 , la sinergia aparente entre el CA y las partículas de TiO_2 descrita por varios autores en la literatura, deriva de una simplificación errónea de la ecuación de L-H a la ecuación de primer orden.

Si se aplica la ecuación completa de L-H (la cual incluye el efecto inhibitorio de la concentración de fenol) a las curvas de descenso de la concentración de reactivo para TiO_2 y para TiO_2/AC , se observa que ambas se ajustan satisfactoriamente con la misma constante fotocatalítica.

En el caso particular aquí estudiado, mezclas físicas de CA con TiO_2 , el CA no ejerce un efecto sinérgico en la actividad fotocatalítica de las partículas de TiO_2 , sino que simplemente reduce el efecto inhibitorio de la concentración de fenol al disminuir su concentración inicial durante el proceso de adsorción previo a la fotocatalisis.

CONCLUSIONES GENERALES

La activación química de las breas de aceite de antraceno, tanto de la fase isotrópica como de la mesofase, proporciona carbones activados con magníficas propiedades texturales, muy elevadas áreas superficiales (de hasta $3200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) y un buen desarrollo de porosidad.

La aplicación de estos carbones activados en procesos de adsorción de benceno y tolueno en fase líquida proporciona excelentes capacidades de adsorción tanto para disoluciones monocomponente como para mezclas, siendo éstas las más altas publicadas en la literatura hasta la fecha.

El mal uso de las ecuaciones cinéticas en los procesos fotocatalíticos que emplean carbón activado puede conducir a una mala interpretación de los resultados y por tanto a conclusiones erróneas

Bibliografía

Bibliografía

- [1] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, R. Sanchirico. *Advanced oxidation processes (AOP) for the treatment of mineral oil-contaminated wastewaters*. **Water Research**, **34** (2000) 620-628.
- [2] M. Molina-Sabio, C. Salinas-Martínez, F. Rodríguez-Reinoso, C. Puente-Ruiz, A.L. Solano. *A comparison of different tests to evaluate the apparent surface area of activated carbons*. **Carbon**, **23** (1985) 91-96.
- [3] G.D. Parfitt, C.H. Rochester. *“Adsorption from solution in the solid liquid interface”*, Ed. Academic Press, London, 1983.
- [4] J. Oscik. *“Adsorption”*, Ed. Ellis Horwood Limited, Chichester, 1983.
- [5] P.L. Walker, J. Shyam, K. Verma, J. Rivera-Utrilla, A. Davis. *Densities, porosities and surface areas of coal macerals as measured by their interaction with gases, vapours and liquids*. **Fuel**, **67** (1988) 1615-1623.
- [6] E.F. Lundelius. *Adsorption and solubility*. **Kolloid Zeitschrift**, **26** (1920) 145-151.
- [7] E.L. Bean, S.J. Campbell, F.R. Anspach. *Zeta Potential measurements in the control of coagulation chemical doses*. **Journal of American Water Works Association**, **56** (1964) 214-224.
- [8] C. Costa, G. Calleja, L. Marijuán. *Comparative adsorption of phenol, p-nitrophenol and hydroxybenzoic acid on activated carbon*. **Adsorption Science and Technology**, **5** (1988) 213.

- [9] A. Seidel, E. Tzscheutschler, K.H. Radeke, D. Glebin. *Adsorption equilibria of aqueous phenol and indol solutions on activated carbons*. **Chemical Engineering Science**, **40** (1985) 215-222.
- [10] W. Fritz, E.U. Schlünder. *Competitive adsorption of two dissolved organics onto activated carbon-I*. **Chemical Engineering Science**, **36** (1981) 721-723.
- [11] D.R. Yonge, T.M. Keinath. *The effects of non-ideal competition on multi-component adsorption equilibria*. **Journal of Water Pollution Control Federation**, **58** (1986) 77-81.
- [12] J. Álvarez. *“Adsorción de compuestos fenólicos en fase líquida sobre carbón activado. Equilibrio de mezclas multicomponentes”*, Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, 1989.
- [13] S. Lagergren. *Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe*, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. **Handlingar**, **24** (1898) 1-39.
- [14] V.P. Vinod, T.S. Anirudhan. *Adsorption behaviour of basic dyes on the humic acid immobilized pillared clay*. **Water Air and Soil Pollution**, **150** (2003) 193-217.
- [15] M.J.D. Low. *Kinetics of chemisorption of gases on solids*. **Chemical Reviews**, **60** (1960) 267-312.
- [16] S.H. Chien, W.R. Clayton. *Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils*. **Soil Science Society of America Journal**, **44** (1980) 265-268.
- [17] W.J. Weber, J.C. Morris. *Kinetics of adsorption on carbon from solution*. **Journal of Sanitary Engineering Division of American Society of Civil Engineers**, **89** (1963) 31-60.
- [18] C.H. Giles, T.H. Macewan, S.N. Nakhwa, D. Smith. *Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solutions adsorption isotherms, and*

its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. Journal of the Chemical Society (1960) 3973-3993.

- [19] W. West, B.H. Carroll, D.H. Whitcomb. *The adsorption of sensitizing dyes in photographic emulsions. Journal of Physical Chemistry*, **56** (1952) 1054-1067.
- [20] W.A. Steele. "The interaction of gases with solid surfaces", Chapter 5, Vol. 3, p. 520, Ed. Pergamon Press Ltd., Oxford, 1974.
- [21] J.M. Martín-Martínez. "Adsorción física de gases y vapores por carbones". Ed. Universidad de Alicante, 1988.
- [22] I. Langmuir. *The adsorption of gases on plane surfaces of glass silica and mica. Journal of the American Chemical Society*, **40** (1918) 1361-1368.
- [23] H. Freundlich. "New conception in colloidal chemistry". Colloid and Capillary Chemistry, Ed. Methuen, Londres, 1926.
- [24] J.M. Montgomery. "Water Treatment: Principles and Design", Ed. John Wiley and Sons, INC., New York, 1985.
- [25] J.R. Sips. *On the structure of a catalyst surface. Journal of Chemical Physics*, **16** (1948) 490-495.
- [26] J.R. Sips. *On the structure of a catalyst surface.2. Journal of Chemical Physics*, **18** (1950) 1024-1026.
- [27] P.J. Crickmore, B.W. Wojciechowski. *Kinetics of adsorption on energetically heterogeneous surfaces. Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I*, **73** (1977) 1216-1223.
- [28] B.P. Bering, V.V. Serpinskii. *Theory of adsorption equilibrium, based on thermodynamics of vacancy solutions. Bulletin of the Academy of*

- Sciences of the USSR Division of Chemical Science, **23** (1974) 2342-2353.
- [29] T. Okada, M. Kaneko. *"Molecular catalysts for energy conversion"*, Springer Series in Materials Science, Vol. 111, 2009.
- [30] E. Fitzer, K.H. Köchling, H.P. Boehm, H. Marsh. *Recommended terminology for the description of carbon as a solid*. **Pure and Applied Chemistry**, **67** (1995) 473.
- [31] J.Biscoe, B.E. Warren. *An X-ray study of carbon black*. **Journal of Applied Physics**, **13** (1942) 364-371.
- [32] H. von Kienle. *"Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry"*. 5th ed., Vol. A5, VCH Publishers, Nueva York, 1986.
- [33] F.S. Baker. *"Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology"*. 4^a ed. Vol. 4, John Wiley & Sons, Inc., Nueva York, 1992.
- [34] L.R. Radovic, C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla. *"Carbon Materials as adsorbents in aqueous solutions"*, Chemistry and Physics of Carbon. Ed. L.R. Radovic Marcel Dekker Inc., Nueva York, 27, 227-405, 2001.
- [35] C. Moreno-Castilla. *Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials*. **Carbon**, **42** (2004) 83-94.
- [36] M.A. Montes-Morán, D. Suarez, J.A. Menéndez, E. Fuente. *On the nature of basic sites on carbon surface: An overview*. **Carbon**, **42** (2004) 1219-1225.
- [37] F. Derbyshire, M. Jagtoyen, R Andrews, A. Rao, I. Martín-Gullón, E. Grulke. *"Chemistry and Physics of Carbons"*. Ed. L.R. Radovic, Marcel Dekker, Nueva York, 27, 1-66, 2001.
- [38] *"Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry"*. 5th ed., Advisory Board, Nueva York, 1986.

- [39] World Activated Carbon. Freedonia Group Inc. 2012.
- [40] E. Arnold. "Porosity in Carbons" J.W. Patrick, Ed., Chapter 3, pp 66-97, London 1995
- [41] R.C. Bansal, J.B. Donnet, F. Stoeckli. "Active Carbon". Marcel Dekker Inc, Nueva York, 1988.
- [42] E. Vilaplana-Ortego, M.A. Lillo-Ródenas, J. Alcañiz-Monge, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano. *Isotropic petroleum pitch as a carbon precursor for the preparation of activated carbons by KOH activation*. **Carbon**, **47** (2009) 2141.
- [43] E. Vilaplana-Ortego, M.A. Lillo-Ródenas, J. Alcañiz-Monge, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano. *New insights on the direct activation of isotropic petroleum pitch by alkaline hydroxides*. **Fuel Processing Technology**, **91** (2010) 145.
- [44] A. Alonso, V. Ruiz, C. Blanco, R. Santamaría, M. Granda, R. Menéndez, S.G.E. de Jager. *Activated carbon produced from Sasol-Lurgi gasifier pitch and its application as electrodes in supercapacitors*. **Carbon**, **44** (2006) 441–446.
- [45] E. Mora, V. Ruiz, R. Santamaría, C. Blanco, M. Granda, R. Menéndez, J.M. Juárez-Galán, F. Rodríguez-Reinoso. *Influence of mesophase activation conditions on the specific capacitance of the resulting carbons*. **Journal of Power Sources**, **156** (2006) 719-724.
- [46] P. Álvarez, M. Granda, J. Sutil, R. Santamaría, C. Blanco, R. Menéndez, J.J. Fernández, J.A. Viña. *Preparation of low toxicity pitches by thermal oxidative condensation of anthracene oil*. **Environmental Science and Technology**, **43** (2009) 8126.
- [47] P. Álvarez, M. Granda, J. Sutil, R. Menéndez, J.J. Fernández, J.A. Viña. T.J. Morgan, M. Millan, A.A. Herod, R. Kandiyoti. *Characterization and*

- Pyrolysis Behavior of Novel Anthracene Oil Derivatives. Energy and Fuels, 22* (2008) 4077.
- [48] P. Álvarez, J. Sutil, R. Santamaría, C. Blanco, R. Menéndez, M. Granda. *Mesophase from Anthracene Oil-Based Pitches. Energy and Fuels, 22* (2008) 4146.
- [49] E. Fitzer, K. Mueller, W. Schaefer. "The chemistry of the pyrolytic conversion of organic compounds to carbon". Editado por Walker Jr., P.L., Chemistry and Physics of Carbon vol. 7, Dekker, Nueva York, p. 237–383, 1971.
- [50] D.J. Hucknall. "Coke and carbon formation" Chemistry of hydrocarbon combustion. Chapman and Hall, Londres, 1985.
- [51] Roskill. "The economics of activated carbon". Roskill Information Services Ltd, Londres, 1990.
- [52] A.A. Lizzio, H. Jiang, L.R. Radovic. *On the kinetics of carbon (char) gasification: Reconciling models with experiments. Carbon, 28* (1990) 7-19.
- [53] J.B. Parra, J.C. de Sousa, J.J. Pis, J.A. Pajares, R.C. Bansal. *Effect of gasification on the porous characteristics of activated carbons from a semianthracite. Carbon, 33* (1995) 801-807.
- [54] J.B. Parra, J.J. Pis, J.C. de Sousa, J.A. Pajares, R.C. Bansal. *Effect of coal preoxidation on the development of microporosity in activated carbons. Carbon, 34* (1996) 783-787.
- [55] J.J. Pis, M. Mahamud, J.A. Pajares, J.B. Parra, R.C. Bansal. *Preparation of active carbons from coal. Part III. Activation of char. Fuel Processing Technology, 57* (1998) 149-161.
- [56] T. Wigmans. *Industrial aspects of production and use of activated carbons. Carbon, 27* (1989) 13-22.

- [57] W.H. Glaze, J.W. Kang, D.H. Chapin. *The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. Ozone: Science and Engineering*, **9** (1987) 335-352.
- [58] E.D. Nelson, H. Do, R.S. Lewis, S.A. Carr. *Diurnal Variability of Pharmaceutical, Personal Care Product, Estrogen and Alkylphenol Concentrations in Effluent from a Tertiary Wastewater Treatment Facility. Environmental Science and Technology*, **45** (2011) 1228-1234.
- [59] B.I. Escher, R. Baumgartner, M. Koller, K. Treller, J. Lienert, C.S. McCardell. *Environmental toxicology and risk assessment of pharmaceuticals from hospital wastewater, Water Research*, **45** (2011) 75-92.
- [60] J.L. Tambosi, R.F. de Sena, W Gebhardt, R.F.P.M Moreira, H.J Jose, H.F Schroder. *Physicochemical and Advanced Oxidation Processes – A Comparison of Elimination Results of Antibiotic Compounds Following an MBR Treatment, Ozone: Science and Engineering* **31**, (2009) 428-435.
- [61] D.R. Lide. *“Handbook of Chemistry and Physics. 90th Edition”*, CRC Press Internet Version (2010) 8-27.
- [62] S.E. Braslavsky. *“Glossary of terms used in photochemistry. 3rd edition (IUPAC Recommendations 2006)”*, *Pure Applied Chemistry*, **79** (2007) 293-465.
- [63] M. Grätzel. *Photoelectrochemical cells. Nature*, **414** (2001) 338-344.
- [64] C.O. Ania, L.F. Velasco, T. Valdés-Solís. *“Photochemical response of carbon materials, Novel Carbon Adsorbents”* (JMD Tascon Ed.), Capítulo 17, Elsevier, Londres, 2012.
- [65] K. Rajeshwar. *Photoelectrochemistry and the environment. Journal of Applied Electrochemistry*, **25** (1995) 1067-1082.

- [66] H. Kisch. *On the problem of comparing rates or apparent quantum yields in heterogeneous photocatalysis*. **Angewandte Chemie International Edition**, **49** (2010) 9588-9589.
- [67] S.L. Murov, I. Carmichael, G.L. Huy. *Handbook of photochemistry. Second Edition*, Marcel Dekker Inc., Nueva York, 1993.
- [68] K.J. Laidler. *A glossary of terms used in chemical kinetics, including reaction dynamics (IUPAC Recommendations 1996)*. **Pure and Applied Chemistry**, **68** (1996) 149-192.
- [69] T.A. Egerton, C.J. King. *The influence of light intensity on photoactivity in TiO₂ pigmented systems*. **Journal of the Oil and Colour Chemists Association**, **62** (1979) 386-391.
- [70] P. Fernández-Ibáñez, J. Blanco, S. Malato, F.J. de las Nieves. *Application of the colloidal stability of TiO₂ particles for recovery and reuse in solar photocatalysis*. **Water Research**, **37** (2003) 3180-3188.
- [71] M.A. Fox, M. Dulay. *Heterogeneous photocatalysis*. **Chemical Reviews**, **93** (1993) 341-357.
- [72] W. Zhang, L. Zou, L. Wang. *Photocatalytic TiO₂/adsorbent nanocomposites prepared via wet chemical impregnation for wastewater treatment: A review*. **Applied Catalysis A: General**, **371** (2009) 1-9.
- [73] M.E. Zorn, S.O. Hay, M.A. Anderson. *Effect of molecular functionality on the photocatalytic oxidation of gasphase mixtures*. **Applied Catalysis B: Environmental**, **99** (2010) 420-427.
- [74] P. Pichat. *Some views about indoor air photocatalytic treatment using TiO₂: Conceptualization of humidity effects, active oxygen species, problem of C1-C3 carbonyl pollutants*. **Applied Catalysis B: Environmental**, **99** (2010) 428-434.

- [75] A. Kudo, Y. Miseki. *Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting*. **Chemical Society Reviews**, **38** (2009) 253-278.
- [76] X. Hu, G. Li, J.C. Yu. *Design, fabrication, and modification of nanostructured semiconductor materials for environmental and energy applications*. **Langmuir**, **26** (2009) 3031-3039.
- [77] J.L. Faria, W. Wang. "Carbon Materials in Photocatalysis" (chapter 13), In: Ph. Serp, J.L. Figueiredo (Eds.), *Carbon Materials for Catalysis*, Wiley & Sons, 2009.
- [78] R. Leary, A. Westwood. *Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO₂ photocatalysis*. **Carbon**, **49** (2011) 741-772.
- [79] E. Pelizzetti, N. Serpone. "Photocatalysis: fundamental and applications", Wiley-Interscience, 1989.
- [80] S. Sakthivel, H. Kisch. *Daylight photocatalysis by carbon-modified titanium dioxide*. **Angewandte Chemie International Edition**, **42** (2003) 4908-4911.
- [81] C. DiValentin, G. Pacchioni, A. Selloni. *Theory of carbon doping of titanium dioxide*. **Chemistry of Materials**, **17** (2005) 6656-6665.
- [82] R. Leary, A. Westwood. *Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO₂ photocatalysis*. **Carbon**, **49** (2011) 741-772.
- [83] A. Fernández, G. Lassaletta, V.M. Jiménez, A. Justo, A.R. González-Elipe, J.M. Herrmann, H. Tahiri, Y. Ait-Ichou. *Preparation and characterization of TiO₂ photocatalysts supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel). Comparative studies of photocatalytic activity in water purification*. **Applied Catalysis B: Environmental**, **7** (1995) 49-63.
- [84] M. Mohseni. *Gas phase trichloroethylene (TCE) photooxidation and byproduct formation: photolysis vs. titania/silica based photocatalysis*. **Chemosphere**, **59** (2005) 335-342.

- [85] H. Choi, E. Stathatos, D. Dionysiou. *Sol-gel preparation of mesoporous photocatalytic TiO₂ films and TiO₂/Al₂O₃ composite membranes for environmental applications*. **Applied Catalysis B**, **63** (2006) 60-67.
- [86] C. Minero, F. Catozzo, E. Pelizzetti. *Role of adsorption in photocatalyzed reactions of organic molecules in aqueous TiO₂ suspensions*. **Langmuir**, **8** (1992) 481-486.
- [87] G.L. Puma, A. Bonob, D. Krishnaiah, J.G. Collin. *Preparation of titanium dioxide photocatalyst loaded onto activated carbon support using chemical vapor deposition: a review paper*. **Journal of Hazardous Materials**, **157** (2008) 209-219.
- [88] T. Cordero, J.M. Chovelon, C. Duchamp, C. Ferronato, J. Matos. *Surface nano-aggregation and photocatalytic activity of TiO₂ on H-type activated carbons*. **Applied Catalysis B: Environmental**, **73** (2007) 227-235.
- [89] J. Matos, J. Laine, J.M. Herrmann. *Synergy effect in the photocatalytic degradation of phenol on a suspended mixture of titania and activated carbon*. **Applied Catalysis B**, **18** (1998) 281-291.
- [90] J. Matos, J. Laine, J.M. Herrmann. *Association of activated carbons of different origins with titania in the photocatalytic purification of water*. **Carbon**, **37** (1999) 1870-1872.
- [91] J.M. Herrmann, J. Matos, J. Disdier, C. Guillard, J. Laine, S. Malato, J. Blanco. *Solar photocatalytic degradation of 4-chlorophenol using the synergistic effect between titania and activated carbon in aqueous suspension*. **Catalysis Today**, **54** (1999) 255-265.
- [92] J. Araña, J.M. Doña-Rodríguez, E. Tello Rendón, C. Garriga i Cabo, O. González-Díaz, J.A. Herrera-Melián, J. Pérez-Peña, G. Colón, J.A. Navío. *TiO₂ activation by using activated carbon as a support. Part II*.

- Photoreactivity and FTIR study. Applied Catalysis B: Environmental*, **44** (2003) 153-160.
- [93] W. Wang, C.G. Silva, J.L. Faria. *Photocatalytic degradation of chromotrope 2R using nanocrystalline TiO₂/activated-carbon composite catalysts. Applied Catalysis B: Environmental*, **70** (2007) 470-478.
- [94] K. Woan, G. Pyrgiotakis, W. Sigmund. *Photocatalytic carbon-nanotube-TiO₂ composites. Advanced Materials*, **21** (2009) 2233-2239.
- [95] C. Lettmann, K. Hildenbrand, H. Kisch, W. Macyk, W.F. Maier. *Visible light photodegradation of 4-chlorophenol with a coke-containing titanium dioxide photocatalyst. Applied Catalysis B*, **32** (2001) 215-227.
- [96] W.D. Wang, P. Serp, P. Kalck, J.L. Faria. *Visible light photodegradation of phenol on MWNT-TiO₂ composite catalysts prepared by a modified sol-gel method. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **235** (2005) 194-199.
- [97] Y. Zhang, Z.R. Tang, X. Fu, Y.J. Xu. *TiO₂-graphene nanocomposites for gas-phase photocatalytic degradation of volatile aromatic pollutant: is TiO₂-graphene truly different from other TiO₂-carbon composite materials?. American Chemical Society Nano*, **4** (2010) 7303-7314.
- [98] J.L. Faria, W. Wang. "Carbon Materials in Photocatalysis (chapter 13)", In: Ph. Serp, J.L. Figueiredo (Eds.), *Carbon Materials for Catalysis*, Wiley & Sons, 2009.
- [99] R. Leary, A. Westwood. *Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO₂ photocatalysis. Carbon*, **49** (2011) 741-772.
- [100] E. Mora, C. Blanco, J.A. Pajares, R. Santamaría, R. Menéndez. *Chemical activation of carbon mesophase pitches. Journal of Colloid Interface Science*, **298** (2006) 341.

- [101] J.M.M. Martínez. *“Adsorción física de gases y vapores por carbones”*. Secretariado de Publicaciones de la Universidad de Alicante, 1990.
- [102] S. Brunauer, P.H. Emmett, E.J. Teller. *Adsorption of gases in multimolecular layers*. **Journal of Colloid Interface Science**, **298** (1938) 309-319.
- [103] M.M. Dubinin, D.A. Cadenhead. *“Progress in Surface and Membrane Science”*, vol. 9, Academic Press, London, 1975.
- [104] M.M. Dubinin, E.D. Zaverina, L.V. Radushkevich, **J. Phys. Chem. (USSR)**, **21** (1947) 1351.
- [105] A. Guillot, F. Stoeckli. *Reference isotherm for high pressure adsorption of CO₂ by carbons at 273 K*. **Carbon**, **39** (2001) 2059-2064.
- [106] H.F. Stoeckli, L. Balleri. *Evolution of microporosity during activation of carbon*. **Fuel**, **70** (1991) 557-559.
- [107] H.F. Stoeckli. *“Porosity in carbons: characterizations and applications”*, J.W. Patrick, Editor: Halsted Press, London, 1995.
- [108] D.A. Skoog, F.J. Holler, T.A. Nieman. *“Principios de Análisis Instrumental”*. McGraw-Hill/Interamericana de España S.A.U. 2001.
- [109] W. Shen, Z. Li, Y. Liu. *Surface chemical functional groups modification of porous carbon*. **Recent Patents on Chemical Engineering**, **1** (2008) 27-40.
- [110] H.P. Boehm. *Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons Review*. **Carbon**, **32** (1994) 759-769.
- [111] H.P. Boehm. *Surface oxides on carbon*. **High Temperatures - High Pressures**, **22** (1990) 275-288.
- [112] H. Tamon, M. Okaza. *Influence of acidic surface oxides of activated carbon on gas adsorption characteristics*. **Carbon**, **34** (1996) 741-746.

- [113] E. Papier, S. Li, J. Donnet. *Contribution to the study of basic surface groups on carbons*. **Carbon**, **25** (1987) 243-247.
- [114] Y. Otake, R.G. Jenkins. *Characterization of oxygen-containing surface complexes created on a microporous carbon by air and nitric acid treatment*. **Carbon**, **31** (1993) 109-121.
- [115] Q.L. Zhuang, T. Kyotani, A. Tomita. *The change of TPD pattern of O₂-gasified carbon upon air exposure*. **Carbon**, **32** (1994) 539-540.
- [116] A. Ebadi, J.S. Mohammadzadeh, A. Khudiev. *What is the correct form of BET isotherm for modeling liquid phase adsorption?*. **Adsorption**, **15** (2009) 65-73.
- [117] G. Lesage, L. Sperandio, L. Tiruta-Barna. *Analysis and modelling of non-equilibrium sorption of aromatic micro-pollutants on GAC with a multi-compartment dynamic model*. **Chemical Engineering Journal**, **160** (2010) 457-465.
- [118] J.W. Choi, K.S. Yang, D.J. Kim, C.E. Lee. *Adsorption of zinc and toluene by alginate complex impregnated with zeolite and activated carbon*. **Current Applied Physics**, **9** (2009) 694-697.
- [119] S.J. Lee, S.G. Chung, D.J. Kim, C.E. Lee, J.W. Choi. *New method for determination of equilibrium/kinetic sorption parameters*. **Current Applied Physics**, **9** (2009) 1323-1325.
- [120] M. Arora, I. Snape, G.W. Stevens. *The effect of temperature on toluene sorption by granular activated carbon and its use in permeable reactive barriers in cold regions*. **Cold Regions Science and Technology**, **66** (2011) 12-16.
- [121] F. Su, C. Lu, S. Hu. *Adsorption of benzene, toluene, ethylbenzene and p-xylene by NaOCl-oxidized carbon nanotubes*. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, **353** (2010) 83-91.

- [122] D. Wang, E. McLaughlin, R. Pfeffer, Y.S. Lin. *Aqueous phase adsorption of toluene in a packed and fluidized bed of hydrophobic aerogels*. **Chemical Engineering Journal**, **168** (2011) 1201-1208.
- [123] A. Silvestre-Albero, J.M. Ramos-Fernández, M. Martínez-Escandell, A. Sepúlveda-Escribano, J. Silvestre-Albero, F. Rodríguez-Reinoso. *High saturation capacity of activated carbons prepared from mesophase pitch in the removal of volatile organic compounds*. **Carbon**, **48** (2010) 548-556.
- [124] D.F. Ollis, E. Pelizzetti, N. Serpone. *Photocatalyzed destruction of water contaminants*. **Environmental Science Technology**, **25** (1991) 1523.
- [125] R. Ocampo-Pérez, M. Sánchez-Polo, J. Rivera-Utrilla, R. Leyva-Ramos. *Enhancement of the catalytic activity of TiO₂ by using activated carbon in the photocatalytic degradation of cytarabine*. **Applied Catalysis B: Environmental**, **104** (2011) 177-184.
- [126] S. Bekkouche, M. Bouhelassa, N. Hadj Salah, F.Z. Meghlaou. *Study of adsorption of phenol on titanium oxide (TiO₂)*. **Desalination**, **166** (2004) 355-362.

Anexo

Anexo

Tabla 8. *Detalle de las revistas científicas en las que se han publicado los artículos publicados en esta Memoria.*

Publicación	Año	Revista	Factor de Impacto
Synthesis of activated carbons by chemical activation of new anthracene oil-based pitches and their optimization by response surface methodology	2011	Fuel Processing Technology	3.493
High performance activated carbon for benzene/toluene adsorption from industrial wastewater	2011	Journal of Hazardous Materials	4.679
Correct use of the Langmuir–Hinshelwood equation for proving the absence of a synergy effect in the photocatalytic degradation of phenol on a suspended mixture of titania and activated carbon	2013	Carbon	6.350
<i>* Otras publicaciones:</i>			
Surface Area Measurement of Graphene Oxide in Aqueous Solutions	2013	Langmuir	4.187

PRESENTACIONES A CONGRESOS

- **X Reunión del Grupo Español del Carbón (GEC). Girona (España). Mayo 9-12, 2011.**
 - *Influencia de las propiedades químico-estructurales de derivados de aceite de antraceno en su activación química.* Natalia G. Asenjo, Patricia Álvarez, Clara Blanco, Ricardo Santamaría, Marcos Granda and Rosa Menéndez. *Comunicación tipo póster.*
 - *Preparación de materiales carbono/tio₂ a partir de derivados de carbón para aplicaciones en fotocatalisis.* Natalia G. Asenjo, Patricia Álvarez, Clara Blanco, Ricardo Santamaría, Marcos Granda and Rosa Menéndez. *Comunicación oral.*

- **Carbon 2011. Shanghai (China). July 24-29, 2011**

Study of the competitive adsorption of benzene and toluene in industrial wastewater by anthracene oil-based activated carbons of high surface area. Natalia G. Asenjo, Patricia Álvarez, Clara Blanco, Ricardo Santamaría, Marcos Granda and Rosa Menéndez. *Comunicación tipo póster.*

- **International Conference on Coal Science & Technology (ICCS&T). Oviedo (Spain). October 9-13, 2011**

Benzene and toluene adsorption on high surface area activated carbons obtained from an anthracene oil derivate. Natalia G. Asenjo, Patricia Álvarez, Clara Blanco, Ricardo Santamaría, Marcos Granda and Rosa Menéndez. *Comunicación oral.*

- **XI Reunión del Grupo Español del Carbón (GEC). Badajoz (España). Octubre 24-26, 2011**

Adsorción de compuestos orgánicos en aguas residuales industriales por carbones activados de alta área superficial derivados de aceite de antraceno. Natalia G. Asenjo, Patricia Álvarez, Clara Blanco, Ricardo Santamaría, Marcos Granda and Rosa Menéndez. Comunicación tipo póster.

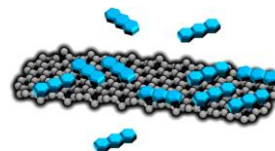
- **8th International Congress of ANQUE: Science and Technology of Materials. Madrid (España). July 1-4, 2014**

Surface Area Measurement of Graphene Oxide in Aqueous Solutions. Natalia G. Asenjo, Pedro Montes-Navajas, Ricardo Santamaría, Rosa Menéndez, Avelino Corma and Hermenegildo García.

OTRAS PUBLICACIONES:

*“Surface Area Measurement of Graphene Oxide in Aqueous Solutions”. Pedro Montes-Navajas, Natalia G. Asenjo, Ricardo Santamaría, Rosa Menéndez, Avelino Corma and Hermenegildo García. **Langmuir**, **29** (2013) 13443-13448.*

(Se incluye copia a continuación)



Surface Area Measurement of Graphene Oxide in Aqueous Solutions

Pedro Montes-Navajas,^a Natalia G. Asenjo,^{a,b} Ricardo Santamaría,^b Rosa Menéndez,^b Avelino Corma^a and Hermenegildo García^{a*}

^a Instituto de Tecnología Química, CSIC-UPV, Universidad Politécnica de Valencia, av. de los Naranjos s/n, 46022 Valencia, Spain

^b Departamento de Química de Materiales, Instituto Nacional del Carbón, INCAR-CSIC, Francisco Pintado Fe, 26 - 33011-Oviedo, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received: August 3, 2013

Revised: October 5, 2013

Published: October 10, 2013

ABSTRACT

Graphene oxide (GO) forms persistent dispersions in aqueous solutions up to concentrations of $0.2 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$. Addition of methylene blue (MB) to these aqueous dispersion of GO gives rise to the observation in optical spectroscopy of new absorption bands that are indicative of the formation of MB/GO conjugates. Four new absorption maxima have been characterized, their intensity varying depending on the relative concentration of MB with respect to GO. Two of these bands appearing at 677 and 757 nm correspond to individual MB molecules adsorbed on neutral or acid sites of GO, respectively. Two other bands at 615 and 580 nm are attributable to adsorbed MB molecules showing interaction with other neighbor dye molecules at incomplete (615 nm) or complete (580 nm) surface coverage. Complete coverage of GO surface by MB causes the formation of a precipitate and the separation of the MB/GO conjugate. EDS mapping of carbon and sulfur atoms of MB/GO conjugate indicates the homogeneous distribution of MB molecules coating GO sheets. A simple and reliable protocol for surface area measurement and determination of the level of aggregation for GO dispersions in water has been proposed by determining the amount of MB that leads to the maximum intensity of the 580 nm band and precipitation of the MB/GO conjugate. Specific surface area as high as $736.6 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ in the range of the theoretical value for GO has been experimentally measured for diluted GO solutions, but aggregation levels of 15% were estimated for GO concentration of $50 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$.

*Corresponding author. E-mail address: hgarcia@qim.upv.es

<http://dx.doi.org/10.1021/la4029904>

1. INTRODUCTION

The key feature of graphene (G)-based materials is a 2D surface morphology constituted by one-atom

depth carbon atoms hexagonally arranged.^{1, 2} Typically, G and related materials are constituted by a distribution of platelets in which some single layer G is accompanied by few-

layers or multilayer particles.³⁻⁵ Determination of the number of layers for G films deposited on flat substrates can be relatively straightforward by AFM, Raman, profilometry or other image techniques.⁶⁻⁹ In contrast, many G applications are based on the use of these materials suspended in a liquid phase and, in this case, determination of the presence of single-layer G and the proportion of few-layers platelets is considerably more complicated. Generally, characterization of G-based materials is carried out after drying the solution, by measuring certain properties of dry powders.¹⁰⁻¹⁴ It is possible that the degree of exfoliation and the surface area as well as other properties in suspension are different from those measured after drying, due to the unavoidable stacking and agglomeration upon solvent removal. In the present manuscript, we will present a reliable procedure for determination of surface area of G oxide (GO) directly in aqueous solution based on adsorption of methylene blue (MB) dye.

Most of the articles in which MB has been used to determine the surface area of G-based materials directly in suspension are based on the method initially reported by Aksay and coworkers or slight modifications of their protocol.¹⁵ The procedure was applied for the measurement of reconstituted Gs (rGs) generated by thermal treatment of graphite oxide in which the strong evolution of gases

generated in the reconstitution of G sheet produces exfoliation of graphite oxide leading to rG samples poorly dispersible in water.¹⁵ For this reason, the original surface area measurement with MB was carried out by suspending rG samples and an excess of MB in ethanol after presumably formation of MB/rG conjugate.¹⁵ Ethanol was removed and then water was added to dissolve selectively MB not associated to rG sheets.¹⁵ Although this method has been the most used for G surface area measurement in suspension, there are several issues that still remain unaddressed. Thus, it is of interest to determine what type of aggregates between MB and G materials are formed, what is the consequence of the formation of these aggregates with respect to the dispersability of the sample and how to perform measurements directly in aqueous solutions that is more convenient medium for hydrophilic G-based samples, such as the case of GO.

With regard to the use of water as medium, adsorption of MB on GO in water has been reported¹⁶⁻³⁰ and observed that GO can adsorb a large quantity of MB in the range of 220-240 mg·g⁻¹. This amount was, however, considered much lower than the maximum theoretical adsorption capacity that based on Langmuir adsorption models was estimated around 350 mg·g⁻¹.¹⁷ This strong interaction between MB and GO was

not used to determine the surface area of the GO.¹⁷ On other precedents, based on absorption optical spectroscopy, it was observed that MB forms different species on GO depending on MB concentration characterized by different absorption maxima.³¹ However also in these studies, no connection of dye adsorption with the possibility to determine surface area was established.

In the present article, we will present a brief description of the changes in the visible absorption spectra of aqueous MB solutions in the presence of various amounts of GO that clearly support the formation of strong MB/GO conjugates that upon increasing GO surface coverage become insoluble and completely precipitate from the aqueous medium. We will also show how, by determining the maximum intensity of the absorption band associated to maximum GO surface coverage, confident estimation of the surface area of GO in aqueous solution can be obtained.

2. RESULTS AND DISCUSSION

We will start describing the changes in Vis absorption spectroscopy of a solution containing a fixed amount of GO upon addition of increasing concentrations of MB. Then, we will assign each of these absorption bands to the assembly of MB to specific sites on GO. This assignment will be supported by high-resolution TEM (HRTEM) of the

MB/GO conjugates and we will conclude showing how the observation of a specific band characteristic of maximum GO surface coverage by MB can be used to determine the specific surface area of GO solutions in water.

2.1 VIS Absorption Spectra of Aqueous GO Solutions upon addition of MB

MB is a basic tricyclic dye that, in aqueous solution, exhibits a characteristic absorption band at λ_{\max} 664 nm for diluted concentrations ($<10^{-6}$ M) at 2.5 pH value. When the concentration of MB increases in the range from 10^{-6} to 10^{-4} M at the same pH value, a gradual increase in intensity of a new absorption band at λ_{\max} 611 nm, that is well-documented in the literature as due to the formation of H aggregates, is observed.³²⁻³⁴ No additional bands besides 664 and 611 nm are observed for MB in water. This pH value of 2.5 units was selected for these measurements because it corresponds to the free pH of aqueous GO solutions. It is known that GO, even after extensive washings to remove any trace of inorganic acids used in its preparation, exhibits in water an acidic pH value as consequence of the presence of carboxylic acid groups.^{35, 36} In the present study, chemical analysis showed the absence of sulfur in the GO samples used for this study, indicating that these particular samples are free from sulfuric acid employed in the graphite oxidation step. Nevertheless, even in the absence of any trace of co-

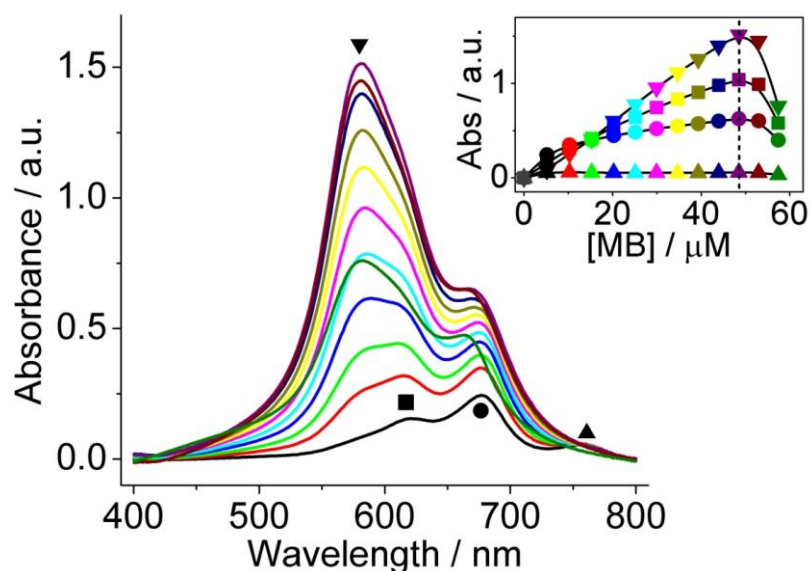


Figure 1. Visible absorption spectra of a diluted aqueous dispersion of GO ($0.08 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$) upon addition of increasing volumes of a MB stock aqueous solution ($0.3 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$). Inset: Titration plot for the same samples showing the evolution of four different wavelengths: 757 (▲), 677 (●), 615 (■) and 580 (▼) nm. MB concentration at which a precipitate evolves has been indicated by a vertical line. The line color in the main graph corresponds to the symbol color of the inset for each MB concentration.

adsorbed sulfuric acid, pH value as low as 2.5 was measured. In the following measurements this is the pH value at which all the visible absorption spectra were recorded.

When an aqueous solution containing a fixed amount of GO (in the range from 8 to $850 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) is used instead of distilled water and the same study of the influence of MB concentration on the visible optical spectrum is performed, distinctive features are observed. At low MB concentrations a new band at 679 nm is observed. This λ_{max} is similar, although shifted with respect to the λ_{max} of non-

aggregated MB. We attribute this small (13 nm), but reproducible shift in λ_{max} , to the association between MB and GO. As mentioned earlier, there is a recent precedent in the literature where this conjugate between MB and GO has been also observed, based on changes in optical spectroscopy.³¹ Further increase in the concentration of MB gives rise to the development of a new band at λ_{max} 757 nm that is not observed in aqueous solution at pH 2.5 and we attributed to protonation of MB. As we have already commented, the pH of the solutions containing GO was relatively acidic. However, this value is insufficient

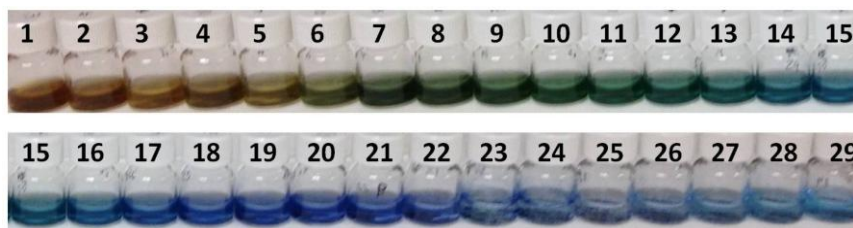


Figure 2. Photographs corresponding to an aqueous GO ($0.08 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$) solution upon consecutive addition of $5 \mu\text{l}$ of a stock MB solution ($0.3 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$).

to protonate MB and soluble inorganic acids at the same pH value do not lead to the observation of the 757 nm band.³⁴ We propose that protonation of MB is driven by the strong association between MB and GO favoring proton transfer at the conjugate. The potential implications of this acidity originated by adsorption in catalysis remain to be developed, but we notice that earlier claims of an apparent enhanced strength of acid sites on GO have been reported and applied to the room-temperature acetylation of aldehydes³⁶ and room-temperature epoxide ring aperture.³⁵

Further increase in the concentration in the MB leads to saturation in the intensity of the 677 nm and 757 nm bands. In the later case, we consider that all the acid sites of GO of sufficient acidity have been titrated by MB. In contrast to the saturation of the intensity of the 677 and 757 nm bands, a new band appearing at 615 nm starts to grow. This 615 nm band is close to the 611 nm band observed in pure water solutions for H-aggregates for MB and in analogy with solutions of MB in

pure water it can be attributed to the interaction between MB molecules adsorbed on GO. The presence of this 615 nm band will be a consequence of the increase in the density of MB adsorbed on GO and the interaction between two adsorbed MB in close proximity. Further increase in the MB concentration leads to the appearance of a fourth maxima at 580 nm. This band is not observed in pure water whatever the MB concentration and we attributed to the close packing between MB in the upper and lower faces of the GO sheets. In a certain way, this close packing would correspond to an aggregation state higher than dimers that apparently is not possible to achieve in aqueous solution in the absence of a support or scaffold to organize MB molecules in a closer packing. To illustrate these changes in the visible absorption spectra, Figure 1 presents selected spectra recorded for a fixed GO concentration upon increasing the amount of MB. It should be noted that analogous spectra to those shown in Figure 1 have been also recorded for more diluted or concentrated aqueous

solutions of GO, the main difference been the amount of MB required for achieve saturation of the 677 and 757 nm bands, as well as concentrations required to observe the appearance of the 580 nm band. Supporting information provides a more comprehensive set of spectra recorded for different GO concentrations. Table 1, on the other hand, summarizes the position and assignment of the absorption bands appearing in Vis absorption spectroscopy both in pure water and in the presence of GO.

Further increase in the concentration of MB reaches one point in which the formation of a precipitate appears. Figure 2 shows photographs recorded for aqueous GO solutions as a function of the amount of MB added. This point of precipitate formation corresponds to the maximum intensity of the four bands previously commented (see inset in Figure 1). In fact, sedimentation of this precipitate results in a clarification of the aqueous

solution, this leading to the complete disappearance in the absorption intensity of these four bands (see inset Figure 1). Beyond this point, further addition of MB leads to the observation of the typical bands for MB in pure water, i.e. 664 nm for monomers and 611 nm for H aggregates, indicating that GO is no longer present in the solution and has been removed completely in the precipitate.

2.2 HRTEM Study of MB/GO Aggregates

As commented above, the visible absorption spectra suggest the strong interaction of MB and GO and the existence of, at least, three regimes. The first one characterized by 679 to 757 nm bands corresponding to MB adsorbed on GO with a large excess of GO surface area and basically without interaction between MB dyes. A second regime is arising when the density of MB adsorbed on GO increases and interaction between two MBs near neighbors occurs similarly to the H

Table 1. Visible absorption band wavelength maxima for the different species of MB as a function of the medium

species	λ_{\max} (nm)	
	pure H ₂ O	GO aqueous suspensions
protonated monomer	744	757
neutral monomer	664	677
H-aggregate	611	615
higher aggregate	not yet described	580

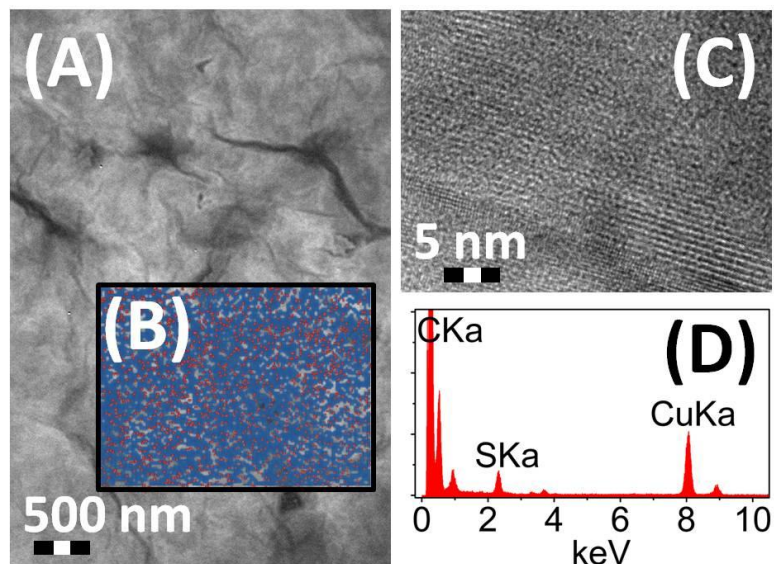
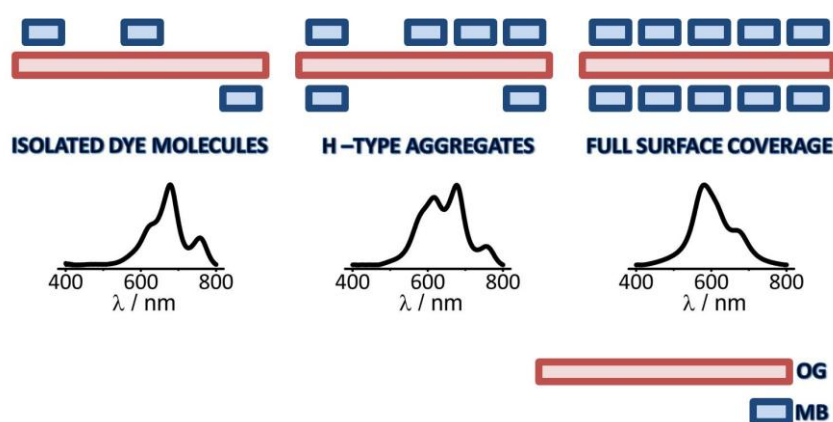


Figure 3. (A) General view of the MB/GO conjugate that precipitates in aqueous solution. Inset (B) shows the elements mapping of C (blue) and S (Red) of the HRTEM image (A). Inset (C) shows a high-resolution image of a cross section of MB/GO conjugate, where the interplanar distance can be determined. Inset (D) shows the elemental analysis of the sample obtained by EDS. Cu atoms are due to the sample grid.

aggregates in solution. The third regime corresponds to the close packing of MB on the GO sheets that finally leads to the precipitation of the heavy conjugate. In order to provide some evidence in support of this interpretation, a HRTEM study was performed to gain information about the situation corresponding to the close packing of MB on GO that is responsible for the unprecedented 580 nm band. In this case we tried to assess the monolayer coverage of MB on the two sides of the GO sheet.

Toward this aim, HRTEM images of the precipitate evolved at the point of

maximum intensity of the 580 nm band was recorded. The images show the expected bidimensional structure characteristic of GO samples (Figure 3). Importantly, EDS analysis mapping carbon and sulfur atoms were able to reproduce the image of the TEM. In particular, mapping of sulfur atoms (see also Figure 3) indicates specifically the position of MB matching the position of GO layers. This coincidence of the TEM images for the MB/GO conjugates with that of the EDS of sulfur and carbon atoms provides a strong support indicating the full coverage of GO by MB. We were also interested in



Scheme 1. Pictorial illustration of the three regimes that can explain the properties of MB-GO conjugates.

determining that MB is located in both sides of GO sheets. This was supported by analyzing specifically those areas of the sample in where a view of the cross-section of the sheets could be observed. It was noticed that the depth of a single MB/GO conjugate layer was about 0.8 nm thicker than the expected value for GO (0.68 nm). Moreover, EDS mapping shows that S atoms were distributed uniformly on the carbon atoms (see inset B in Figure 3). Overall, this HRTEM study provides evidence for an interpretation of the MB/GO aggregation that is summarized in Scheme 1 and is compatible with the observations based on visible absorption spectroscopy. The three regimes correspond to isolated MB on GO (MB-GO interaction, no MB-MB interaction), two MB molecules interacting as H dimers on GO and the third regime causing precipitation corresponding to

the complete coverage of GO by MB. The important point of this Scheme 1 is the monolayer coverage of GO by MB and the strong interaction between MB and GO arising from coulombic positive (MB)-negative (GO) interactions and hydrophobic forces.

2.3 Surface Area Measurements based on the use of MB

Surface area measurements were carried out starting from an aqueous dispersion of a known weight of GO to which increasing amounts of MB were added, following the evolution of the Vis absorption spectra. The spectroscopic changes previously commented were observed and the addition of MB was continued until precipitation of MB/GO conjugate. The value of the amount of MB corresponding to the maximum intensity of the 580 nm band was then taken as

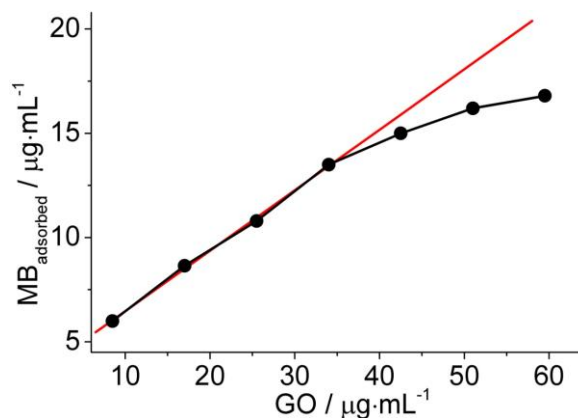


Figure 4. Plot of the amount of MB necessary to reach the maximum intensity of the 580 nm band and formation of precipitate vs the concentration of GO. The straight line corresponds to a extrapolation for the best fitting of the more diluted data points.

indicative of complete surface coverage of GO. We noticed that this long wavelength is very different to the 295 nm wavelength originally employed by Aksay and coworkers¹⁵ and is in better agreement with the use of MB as probe. Such long wavelengths are less prone to interference by the presence of impurities.

This protocol was tested to determine the surface area for the same GO powder dispersed in water at different concentrations, whereby the plot shown in Figure 4 was observed. It should be noticed that deviation from the linearity indicates aggregation of GO sheets, leading to lower MB amount for complete surface coverage as expected based on the GO mass. For diluted GO suspensions a surface area of $736.6 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ was estimated considering 2.54

m^2 as the area covered by mg of MB.^{15, 37} Although it is clear that this surface area must depend on the degree of oxidation of the GO as well as on the aggregation level, the value obtained is closed to the maximum theoretical value estimated for GO that is $890 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.¹⁷ This coincidence between the theoretical and experimental values support that GO dispersions below to $35 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ in aqueous solution are constituted by single layer particles, but aggregation increases upon increase of GO concentration. Furthermore, deviation from the linearity can serve to estimate a quantitative percentage of agglomeration that is a useful information difficult to obtain by other methods. Thus, AFM reports on the single or multiple layer distribution of dry samples and requires a detailed statistical analysis to determine the

degree of exfoliation. Using the information of the MB measurements, the difference between the expected surface area for complete single layer GO and the experimental area for a given GO suspension can determine the level of exfoliation. For instance, the GO sample at $50 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ gives an area that is 13% lower than the corresponding to complete single layer samples and this number gives a value that can be used for quantitatively assessment of aggregation.

4. CONCLUSIONS

In the present manuscript we have shown that depending on the surface coverage, MB adsorbed on GO exhibits characteristic visible absorption bands that can be attributed to independent dye molecules on neutral (677 nm) and acid (750 nm) sites or to MB interacting with near neighbors at incomplete (615 nm) or complete (580 nm) surface coverage. When total surface coverage of GO by MB is achieved, completely precipitation of the MB/GO conjugate occurs and further addition of MB gives the optical spectra that can be recorded for this dye in pure water. HRTEM images of the MB/GO conjugate at maximum surface coverage indicate that MB is coating both sides of the GO sheet. A reliable and simple procedure for surface area measurement and quantification of aggregation level in GO aqueous

dispersions is proposed based on these changes in optical spectroscopy.

ACKNOWLEDGEMENTS

Financial support by the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness (Severo Ochoa and CTQ2012-32315) is gratefully acknowledged. P. Montes-Navajas also thanks the Universidad Politecnica de Valencia for a postdoctoral contract for excellence (CEI-01-11, 20090796).

5. METHODS

GO was synthesized from synthetic graphite powder (Sigma-Aldrich, $<20 \mu\text{m}$) by the modified Hummers method.³⁸ This method makes use of the Hummers reagents with additional amounts of NaNO_3 and KMnO_4 : concentrated H_2SO_4 (360 mL) was added to a mixture of synthetic graphite (7.5 g) and NaNO_3 (7.5 g), and the mixture was cooled down to 0°C using an ice bath. KMnO_4 (45 g) was slowly added in small doses to keep the reaction temperature below 20°C . The solution was heated to 35°C and stirred for 3 h, at which point 3% of H_2O_2 (1.5 L) was added slowly, giving rise to a pronounced exothermal effect up to 98°C . The reaction mixture was stirred for 30 min and, finally, the mixture was centrifuged (3700 rpm for 30 min), the supernatant being decanted away. The remaining solid material was then

washed with 600 mL of water and centrifuged again, this process being repeated until the pH was neutral. A colloidal suspension of individual GO sheets in purified water (1 mg mL^{-1}) was prepared in 1 L batches, and kept under ultrasound for 8 h. The suspension was centrifuged again (3700 rpm for 30 min), the solid was discarded and the supernatant was filtered over cellulose to obtain the GO used in this study.

Absorption optical spectra were recorded using a Shimadzu PC4140 spectrophotometer. Spectroscopic measurements were performed by placing 2 mL of each OG sample in 1 cm path length Suprasil quartz cuvettes and small aliquots of a stock aqueous solution of MB where added up to 200 μL under continuous magnetic stirring.

REFERENCES

- [1] A. K. Geim, *Science*, 2009, **324**, 1530-1534.
- [2] A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nature Materials*, 2007, **6**, 183-191.
- [3] D. Graf, F. Molitor, K. Ensslin, C. Stampfer, A. Jungen, C. Hierold and L. Wirtz, *Nano Letters*, 2007, **7**, 238-242.
- [4] J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, A. Martinez-Alonso and J. M. D. Tascon, *Langmuir*, 2008, **24**, 10560-10564.
- [5] C. N. R. Rao, A. K. Sood, K. S. Subrahmanyam and A. Govindaraj, *Angewandte Chemie-International Edition*, 2009, **48**, 7752-7777.
- [6] H. Hiura, H. Miyazaki and K. Tsukagoshi, *Applied Physics Express*, 2010, **3**.
- [7] L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, *Physics Reports-Review Section of Physics Letters*, 2009, **473**, 51-87.
- [8] Z. H. Ni, H. M. Wang, J. Kasim, H. M. Fan, T. Yu, Y. H. Wu, Y. P. Feng and Z. X. Shen, *Nano Letters*, 2007, **7**, 2758-2763.
- [9] C. Riedl, A. A. Zakharov and U. Starke, *Applied Physics Letters*, 2008, **93**.
- [10] D. A. Dikin, S. Stankovich, E. J. Zimney, R. D. Piner, G. H. B. Dommett, G. Evmenenko, S. T. Nguyen and R. S. Ruoff, *Nature*, 2007, **448**, 457-460.
- [11] X. Huang, Z. Y. Yin, S. X. Wu, X. Y. Qi, Q. Y. He, Q. C. Zhang, Q. Y. Yan, F. Boey and H. Zhang, *Small*, 2010, **7**, 1876-1902.
- [12] S. Park, J. H. An, R. D. Piner, I. Jung, D. X. Yang, A. Velamakanni, S. T. Nguyen and R. S. Ruoff, *Chemistry of Materials*, 2008, **20**, 6592-6594.
- [13] V. C. Tung, M. J. Allen, Y. Yang and R. B. Kaner, *Nature Nanotechnology*, 2009, **4**, 25-29.
- [14] G. X. Wang, J. Yang, J. Park, X. L. Gou, B. Wang, H. Liu and J. Yao, *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, **112**, 8192-8195.
- [15] M. J. McAllister, J. L. Li, D. H.

- Adamson, H. C. Schniepp, A. A. Abdala, J. Liu, M. Herrera-Alonso, D. L. Milius, R. Car, R. K. Prud'homme and I. A. Aksay, *Chemistry of Materials*, 2007, **19**, 4396-4404.
- [16] L. H. Ai, C. Y. Zhang and Z. L. Chen, *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **192**, 1515-1524.
- [17] P. Bradder, S. K. Ling, S. B. Wang and S. M. Liu, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2011, **56**, 138-141.
- [18] M. de Miguel, M. Alvaro and H. Garcia, *Langmuir*, 2012, **28**, 2849-2857.
- [19] B. J. Li, H. Q. Cao and G. Yin, *Journal of Materials Chemistry*, 2011, **21**, 13765-13768.
- [20] Y. H. Li, Q. J. Du, T. H. Liu, X. J. Peng, J. J. Wang, J. K. Sun, Y. H. Wang, S. L. Wu, Z. H. Wang, Y. Z. Xia and L. H. Xia, *Chemical Engineering Research & Design*, 2013, **91**, 361-368.
- [21] J. H. Liu, Z. C. Wang, L. W. Liu and W. Chen, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, **13**, 13216-13221.
- [22] T. H. Liu, Y. H. Li, Q. J. Du, J. K. Sun, Y. Q. Jiao, G. M. Yang, Z. H. Wang, Y. Z. Xia, W. Zhang, K. L. Wang, H. W. Zhu and D. H. Wu, *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces*, 2012, **90**, 197-203.
- [23] Y. Liu and C. Y. Liu, *Applied Surface Science*, 2011, **257**, 5513-5518.
- [24] G. K. Ramesha, A. V. Kumara, H. B. Muralidhara and S. Sampath, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, **361**, 270-277.
- [25] P. Sharma and M. R. Das, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2013, **58**, 151-158.
- [26] Y. L. Wang, P. Gao, L. H. Huang, X. J. Wu and Y. L. Liu, *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2012, **28**, 391-397.
- [27] G. Q. Xie, P. X. Xi, H. Y. Liu, F. J. Chen, L. Huang, Y. J. Shi, F. P. Hou, Z. Z. Zeng, C. W. Shao and J. Wang, *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22**, 1033-1039.
- [28] S. T. Yang, S. Chen, Y. L. Chang, A. N. Cao, Y. F. Liu and H. F. Wang, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, **359**, 24-29.
- [29] W. J. Zhang, C. J. Zhou, W. C. Zhou, A. H. Lei, Q. L. Zhang, Q. Wan and B. S. Zou, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2011, **87**, 86-90.
- [30] J. P. Zhao, W. C. Ren and H. M. Cheng, *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22**, 20197-20202.
- [31] K. Haubner, J. Morawski, P. olk, L. M. Eng, C. Ziegler, B. Adolphi and E. Jaehne, *ChemPhysChem.*, 2010, **11**, 2131-2139.
- [32] K. Fujita, K. Taniguchi and H. Ohno, *Talanta*, 2005, **65**, 1066-1070.
- [33] M. Gonzalez-Bejar, P. Montes-Navajas, H. Garcia and J. C. Scaiano, *Langmuir*, 2009, **25**, 10490-10494.
- [34] P. Montes-Navajas and H. Garcia, *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, 2009, **204**,

97-101.

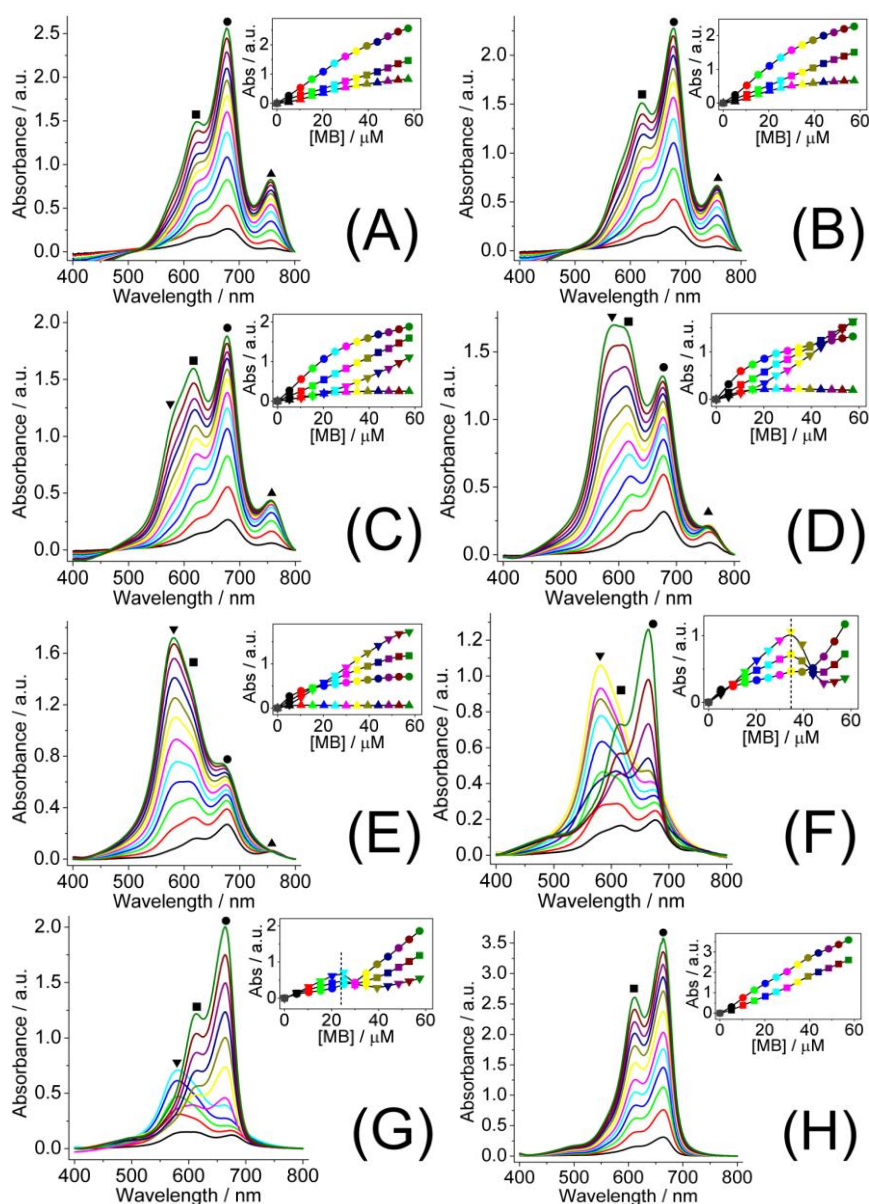
[35] A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro, P. Concepcion, V. Fornes and H. Garcia, *Chemical Communications*, 2012, **48**, 5443-5445.

[36] A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro, M. Puche, V. Fornes and H. Garcia, *Chemcatchem*, 2012, **4**, 2026-2030.

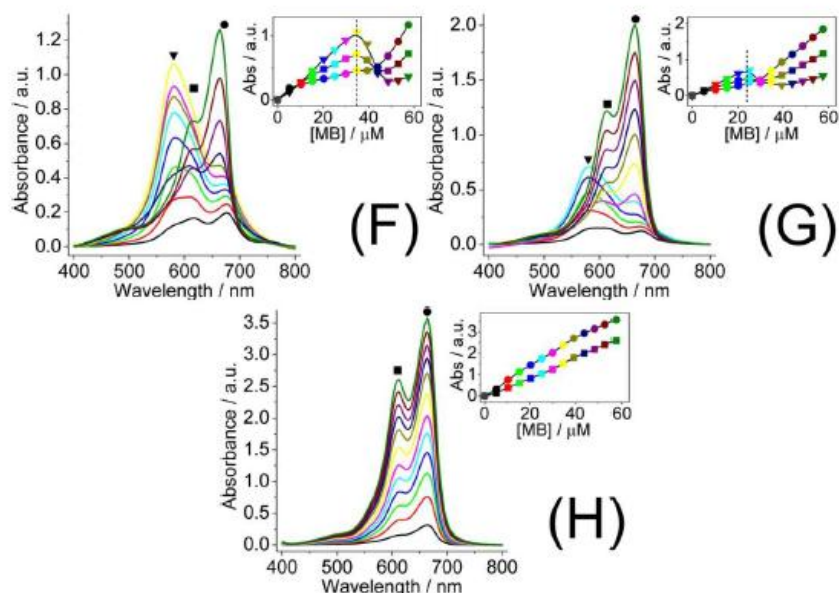
[37] R. S. Rubino and E. S. Takeuchi, *Journal of Power Sources*, 1999, **81**, 373-377.

[38] W. S. Hummers and R. E. Offeman, *Journal of the American Chemical Society*, 1958, **80**, 1339-1339.

SUPPORTING INFORMATION



Figures S1. Visible absorption spectra of diluted aqueous dispersions of GO at different concentrations (A: 0.85 mg/mL, B: 0.64 mg/mL, C: 0.43 mg/mL, D: 0.21 mg/mL, E: 0.085 mg/mL, F: 0.043 mg/mL, G: 0.024 mg/mL, H: 0 mg/mL) upon addition of increasing volumes of a MB stock aqueous solution (0.3 mg·mL⁻¹). Insets: Titration plots for the same samples showing the evolution of absorbance for four different wavelengths: 757 (▲), 677 (●), 615 (■) and 580 (▼) nm. MB concentration at which a precipitate evolves has been indicated by a vertical line. The line color in the main graph corresponds to the symbol color of the inset for each MB concentration.



Figures S1. Visible absorption spectra of diluted aqueous dispersions of GO at different concentrations (A: 0.85 mg/mL, B: 0.64 mg/mL, C: 0.43 mg/mL, D: 0.21 mg/mL, E: 0.085 mg/mL, F: 0.043 mg/mL, G: 0.024 mg/mL, H: 0 mg/mL) upon addition of increasing volumes of a MB stock aqueous solution ($0.3 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$). Insets: Titration plots for the same samples showing the evolution of four different wavelengths: 757 (▲), 677 (●), 615 (■) and 580 (▼) nm. MB concentration at which a precipitate evolves has been indicated by a vertical line. The line color in the main graph corresponds to the symbol color of the inset for each MB concentration.

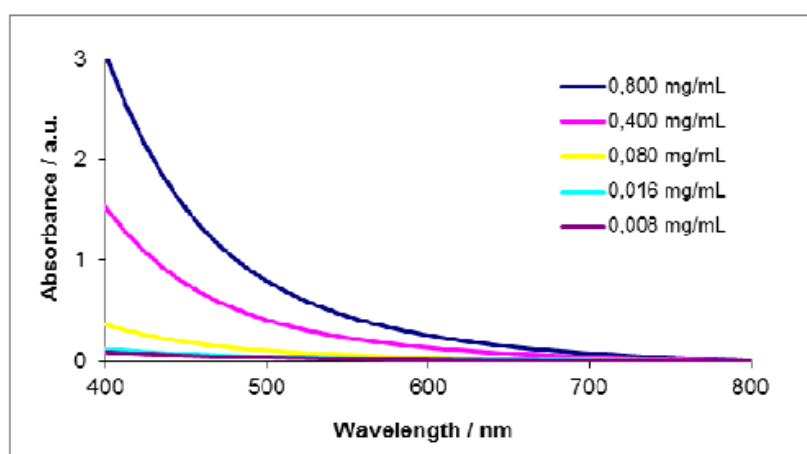


Figure S2. UV-Vis optical spectra of GO solutions in water (see concentration in the text) corresponding to the baseline to be subtracted upon addition of increasing amounts of MB.

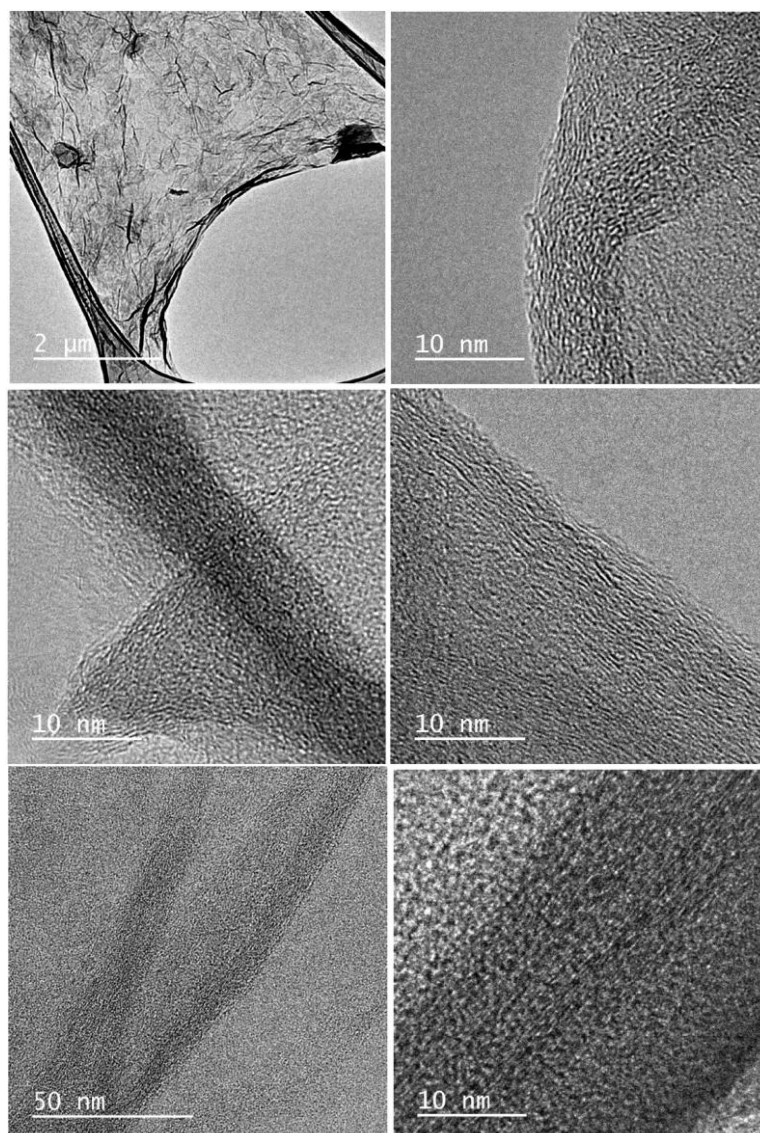


Figure S3. TEM images of MB/GO conjugate after precipitation and determination of the interlayer distance and crystallinity of the material.

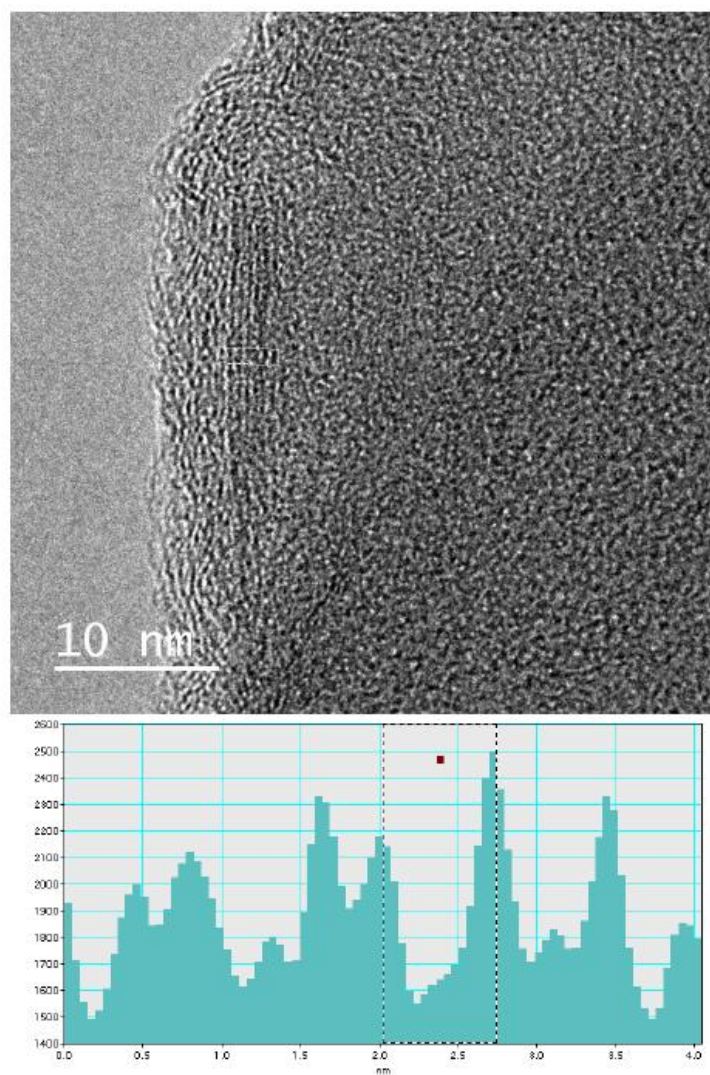


Figure S3. TEM images of MB/GO conjugate after precipitation and determination of the interlayer distance and crystallinity of the material.