



Universitat de Girona

PROCESOS SECUENCIALES DE ADSORCIÓN/OXIDACIÓN CON H₂O₂ PARA LA ELIMINACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES

Alba ANFRUNS BAGARIA

Dipòsit legal: GI-I 10-2012

<http://hdl.handle.net/10803/52866>

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei [TDX](#) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio [TDR](#) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the [TDX](#) service has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized neither its spreading and availability from a site foreign to the TDX service. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service is not authorized (framing). This rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.



Universitat de Girona

TESIS DOCTORAL

**PROCESOS SECUENCIALES DE ADSORCIÓN/OXIDACIÓN
CON H₂O₂ PARA LA ELIMINACIÓN DE COMPUESTOS
ORGÁNICOS VOLÁTILES**

ALBA ANFRUNS BAGARIA

2011

Dirigida per:

**Maria J. Martín Sanchez
Miguel Ángel Montes Morán**

PROGRAMA DE DOCTORAT DE CIÈNCIES EXPERIMENTALS I SOSTENIBILITAT
Memòria presentada per optar al títol de doctora per la Universitat de Girona



Universitat de Girona

La Dra. Maria José Martín Sánchez, professora del Departament d'Enginyeria Química, Agrària i Tecnologia Agroalimentària de la Universitat de Girona i el Dr. Miguel Ángel Montes Morán científic titular de l'Institut Nacional del Carbón del Consell Superior d'Investigacions Científiques

CERTIFIQUEN:

Que la llicenciada Alba Anfruns Bagaria ha dut a terme, sota la seva direcció, el treball titulat *Procesos secuenciales de adsorción/oxidación con H₂O₂ para la eliminación de Compuestos Orgánicos Volátiles*, es presenta en aquesta memòria, la qual constitueix la seva Tesi per optar al Grau de Doctora per la Universitat de Girona, i que compleix els requeriments per poder optar a Menció Europea.

I perquè prengueu coneixement i tingui els efectes que correspongui, presentem davant la Facultat de Ciències de la Universitat de Girona l'esmentada Tesi, signant aquesta certificació a

Girona, 7 d'Octubre de 2011

Maria José Martín Sánchez

Miguel Ángel Montes Morán

Als meus pares, Pep i Àngels

A les meves germanes, Laia i Irene

Això va començar molt bé
i tot ha anat molt bé
i ara ha acabat també molt bé.
Què més es pot demanar?
Tu i jo hem estat molt bé
i a partir d'ara també.
Molt bé, ha estat molt bé.

Pau Vallvé, 2010

AGRAÏMENTS

Encara no em crec que estigui davant aquesta pàgina en blanc, a punt per escriure els agraïments de la tesi... moltes vegades he pensat que aquest moment no arribaria mai. Doncs som-hi!

En primer lloc volia donar les gràcies als meus directors de tesi Maria i Miguel, ja que gràcies a vosaltres aquesta tesi és una realitat. Maria, moltes gràcies per donar-me l'oportunitat d'entrar al món de la recerca, i conèixer tot el món del carbó. Miguel, muchas gracias por todo tu apoyo, por tu manera de hacerme razonar y por estar aquí hasta el final de la película. Espero seguir contando contigo aunque sea una llorona☺.

Igualment, agrair a la resta de *staff* del LEQUIA per l'oportunitat d'estar al grup durant tot aquest temps.

Als que per mi sempre sereu els *veteranos*: Helio, Sebas, Sergio, Montse Aulinas, Xavi Flores i Jordi Dalmau. Tots vosaltres heu contribuït d'una o altra manera a la meua tesi, ja fos donant-me consells, ajudant-me a desconnectar sortint de festa o donant-me ànims. Sempre ajuda sentir un: t'entenc perfectament. Moltes gràcies!

Anna Ros, la meua veterana especial. Moltes gràcies pels inicis, per guiar-me, per aconsellar-me. Tot i que ja fa un temps que no voltes per aquí, estàs molt present.

I Ramon, tal com tu em vas dir... què hauria fet jo sense tu?! Gràcies per ser-hi, per les nostres xerrades i les teves abraçades. Tot i tenir-te a l'altra punta del món sé que estàs al meu costat.

Igualment, a gent que ha passat pel LEQUIA per una temporadeta, en especial a la Virgínia, per tota la feina feta al laboratori. I la Núria, no saps com enyoro arribar al matí al laboratori i sentir una de les teves aventuretes!

A les que sempre hi són, fent molta feina però sense fer massa soroll: Ari, Rustu, Anna, Jordi Casanovas i Montse. Moltes gràcies!

Als companys de camí: Maël, Marta, Pau i Hèctor. Costa de creure però ho estem aconseguint! Ha estat un plaer compartir tots aquests anys amb vosaltres.

A tots els xiquis (o ja no tant xiquis) i noves generacions, Neus, Xavi, Tico, Sara, Montse, Ester, Mariona, Marina, Jordi M., Narcís,... segur que em deixo a algú!

És el torn de les carboneres. Alba, amb tu hem compartit menys temps, però moltes gràcies pels moments viscuts fins ara. Carla i Esther, em falten paraules per donar-vos les gràcies. Sabeu que sense vosaltres aquesta tesi no seria una realitat. Encantada d'haver compartit ploreres, riures, dinars, sopars, vacances, dies de feina,... en fi, el nostre dia a dia durant tot aquest temps. Moltes gràcies marranes meves!

A en Rafa, que tot i haver coincidit només una temporadeta curta, m'has ajudat molt.

I no em vull deixar les meves companyes d'Eix Transversal durant molt de temps, Marta i Berta. Sempre era agradable entrar o sortir de la feina havent fet una xerrada amb vosaltres.

Deixant a part tot el món universitari, hi ha molta altra gent a qui vull donar les gràcies pel seu suport durant tot aquest llarg camí.

Al Klan del Peu: Marta, Judith, Eva, Xonxi, Anna i Mireia. Tot i la distància heu estat al meu costat en tot moment, donant ànims quan ho he necessitat. Les nostres trobades són injecció d'energia per tirar endavant amb el què sigui. Gràcies per ser-hi. I Anna, un gràcies especial per tot aquest últim any, no sé què serien els dijous al vespre sense estar amb tu a la bodega!

A tota la colla de Sta. Eugènia: n'hem passat moltes de junts, i aquí seguim. Jou pels sopars a casa vostra, Pau per les nostres xerrades, Lennon i Pirri per estar a prop encara que estiguen lluny, Wells perquè m'encanta desconnectar ballant al teu costat, Sanyé per posar-me al dia de temes informàtics, Mane per ser el nostre Dj preferit (Vaka Paka forever!), Xevi Font per les teves *videollamadas*, Eske per les nostres discussions sobre Manel (jeje), Pedri per ser el millor amfitrió i pare, i Nin perquè sempre vas un pas endavant amb els catxés. Nogué, has viscut bona part d'aquesta tesi de ben a prop, moltes gràcies per estar al meu costat tant en els bons com en els mals moments. Espero que quan em treguin del toluè, segueixi tirant endavant! ☺ Finalment, les dues maries que falten, Iris i Mireia, em quedaré curta digui el què digui, no únicament gràcies per estar al meu costat durant tot aquest temps, sinó gràcies per ser les meves companyes de vida.

Als meus avis, en especial a l'avi Ventura, que m'hagués agradat que hagués pogut veure "el llibre" finalment acabat. Penso molt en tu. Seguint amb la família, al meu cosí Albert, perquè sempre hi ets. Ara ja em pots demanar els cops que vulguis com tinc la tesi!

Als meus pares, Pep i Àngels, i les meves germanes, Laia i Irene, perquè sense vosaltres no seria qui sóc. Gràcies pel vostre suport incondicional i per fer-me costat en totes les meves decisions, siguin bones o no tant bones. Em sento molt afortunada de formar part d'aquesta família, i orgullosa dels valors que em transmeteu.

Finalment, a en Jordi, moltes gràcies per estar al meu costat en tot moment, i ajudar a fer-me veure que no tot és tant complicat, sobretot en aquests últims mesos. Gràcies per saber arrencar-me un somriure en els moments que només tenia ganes de plorar. De tot cor, espero que puguem veure nevar durant molt de temps!

Esta tesis ha sido financiada por la Universitat de Girona (Beca UdG, BR 06/05) y por el Ministerio de Ciencia e Innovación (CTM2005-07524-C02-01, CTQ2008-06869-C00 y CSD-2007-0055).

ÍNDICE

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE	iii
ÍNDICE GENERAL	iii
ÍNDICE FIGURAS	ix
ÍNDICE TABLAS.....	xv
NOMENCLATURA Y ABREVIACIONES	xix
RESUMEN	xxv
RESUM	xxix
SUMMARY	xxxí
INTRODUCCIÓN	3
1.1 EMISIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES CAUSANTES DE OLORES EN ESTACIONES DEPURADORAS DE AGUAS RESIDUALES.....	3
1.2 TRATAMIENTOS PARA LA ELIMINACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES CAUSANTES DE OLORES	5
1.2.1 ADSORCIÓN.....	6
1.3 ELIMINACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES A BAJAS CONCENTRACIONES POR ADSORCIÓN.....	7
1.3.1 ADSORCIÓN DE TOLUENO.....	8
1.3.2 ADSORCIÓN DE METIL ÉTIL CETONA.....	13
1.3.3 ADSORCIÓN DE LIMONENO.....	13
1.3.4 ADSORCIÓN MULTICOMPONENTE	16
1.4 REGENERACIÓN DE CARBONES ACTIVADOS SATURADOS MEDIANTE PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN CON H ₂ O ₂	17
1.4.1 EL CARBÓN ACTIVADO COMO CATALIZADOR DEL PROCESO DE DESCOMPOSICIÓN DE H ₂ O ₂	23
1.5 BIBLIOGRAFÍA	29

OBJETIVOS **43**

MATERIALES Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES **47**

3.1	PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES	47
3.1.1	CARBONES ACTIVADOS Y MATERIALES ADSORBENTES	47
3.1.2	TÉCNICAS EXPERIMENTALES DE CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES	51
3.2	APLICACIÓN DE LOS MATERIALES ADSORBENTES A LA ELIMINACIÓN DE COVs.....	60
3.2.1	PRUEBAS ADSORCIÓN MONOCOMPONENTE	60
3.2.2	PRUEBAS DE ADSORCIÓN MULTICOMPONENTE	67
3.3	REGENERACIÓN DE LOS MATERIALES SATURADOS MEDIANTE PROCESOS DE OXIDACIÓN CON H ₂ O ₂	71
3.3.1	REACTIVOS	71
3.3.2	ENSAYOS DE OXIDACIÓN Y DETERMINACIÓN DE SU EFICIENCIA DE REGENERACIÓN	71
3.3.3	BALANCE DEL COV DESPUÉS DEL TRATAMIENTO DE REGENERACIÓN	72
3.3.4	OXIDACIÓN HOMOGÉNEA ENTRE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES Y H ₂ O ₂	78
3.3.5	CINÉTICA DE DESORCIÓN DE LOS COVs EN FASE LÍQUIDA.....	79
3.3.6	CUANTIFICACIÓN DE LOS OH [•] GENERADOS	80
3.4	BIBLIOGRAFÍA	82

RESULTADOS Y DISCUSIÓN **91**

4	ADSORBENTES OBTENIDOS A PARTIR DE LODOS DE DEPURADORA PARA LA ELIMINACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES	91
4.1	INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	91
4.2	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	93
4.3	RESULTADOS.....	94
4.3.1	CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y TEXTURAL DE LOS MATERIALES ADSORBENTES ESTUDIADOS	94
4.3.2	EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN MONOCOMPONENTE	98

4.3.3	EXPERIMENTOS DE DESORCIÓN MONOCOMPONENTE	106
4.3.4	EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN MULTICOMPONENTE	113
4.4	CONCLUSIONES.....	118
4.5	BIBLIOGRAFÍA	119
5	REGENERACIÓN DE CARBONES ACTIVADOS SATURADOS CON COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES UTILIZANDO PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN CON H₂O₂	127
5.1	INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	127
5.2	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	128
5.3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	130
5.3.1	TRATAMIENTOS DE OXIDACIÓN EN EL NORIT RB3 SATURADO CON COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES	130
5.3.2	ESTUDIO DE LOS MECANISMOS DE OXIDACIÓN DE LOS TRATAMIENTOS DE REGENERACIÓN ESTUDIADOS.....	135
5.3.3	ESTADO DEL COMPUESTO ORGÁNICO VOLÁTIL DESPUÉS DE LOS TRATAMIENTOS DE OXIDACIÓN	140
5.3.4	PÉRDIDA DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN TRAS EL TRATAMIENTO DE REGENERACIÓN POR OXIDACIÓN	143
5.3.5	EVALUACIÓN ECONÓMICA DEL TRATAMIENTO DE REGENERACIÓN POR OXIDACIÓN	148
5.4	CONCLUSIONES.....	149
5.5	BIBLIOGRAFÍA	150
6	EFFECTO DE LA QUÍMICA SUPERFICIAL EN LA REGENERACIÓN DE CARBONES ACTIVADOS CON H₂O₂	157
6.1	INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	157
6.2	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	158
6.3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	160
6.3.1	CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y TEXTURAL DE LOS ADSORBENTES.....	160
6.3.2	DESCOMPOSICIÓN RADICALARIA DEL H ₂ O ₂ UTILIZANDO LOS CARBONES ACTIVADOS MODIFICADOS COMO CATALIZADORES	171

6.3.3	ESTUDIO DE LA OXIDACIÓN CON H ₂ O ₂ DE LOS CARBONES ACTIVADOS SATURADOS CON COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES: INFLUENCIA DE LA QUÍMICA SUPERFICIAL.....	176
6.4	CONCLUSIONES.....	189
6.5	BIBLIOGRAFÍA	190
CONCLUSIONES GENERALES		195
7.1	PROCESO DE ADSORCIÓN	195
7.2	PROCESO DE REGENERACIÓN	196
7.3	TRABAJO FUTURO	197
7	GENERAL CONCLUSIONS.....	199
7.1	ADSORPTION PROCESS	199
7.2	REGENERATION PROCESS	200
7.3	FUTURE WORK	201
ANEXO		205
I	INFORMACIÓN ADICIONAL DE CARBONES COMERCIALES UTILIZADOS	205
I.I	CENTAUR [®] HSV.....	205
I.II	WESTVACO A1100 10X25	206
I.III	NORIT RB3	207
II	RECTAS DE CALIBRADO	208
II.I	RECTAS DE CALIBRADO DE TOLUENO, MEK Y LIMONENO PARA EL CROMATÓGRAFO DE GASES CON INYECCIÓN AUTOMÁTICA.....	208
II.II	RECTAS DE CALIBRADO DE TOLUENO, MEK Y LIMONENO PARA LA CROMATOGRFÍA DE GASES POR ESPACIO DE CABEZA.....	209
II.III	RECTAS DE CALIBRADO DE LOS ÁCIDOS GRASOS VOLÁTILES	210
II.IV	RECTAS DE CALIBRADO DEL ÁCIDO PARA-CLOROBENZOICO	212
III	CURVAS DE RUPTURA DE LOS ADSORBENTES EMPLEADOS.....	213

III.I	CURVAS DE RUPTURA DE ELIMINACIÓN DE COVs CON EL NORIT RB3 REGENERADO	213
III.II	CURVAS DE RUPTURA DE ELIMINACIÓN DE COVs CON EL MAST-MICRO Y LOS MATERIALES OBTENIDOS A PARTIR DE SU TRATAMIENTO	219
III.III	CURVAS DE RUPTURA DE ELIMINACIÓN DE COVs CON EL MAST-MICRO Y LOS MATERIALES OBTENIDOS A PARTIR DE SU TRATAMIENTO DESPUÉS DE SU REGENERACIÓN.....	222

ÍNDICE FIGURAS

FIGURA 1.1. Principales etapas de una EDAR con sus emisiones de olor y sus correspondientes emisiones de COVs totales	4
FIGURA 1.2. Tecnologías existentes para el tratamiento de COVs dependiendo del rango de concentraciones de COVs del efluente a tratar y de su caudal [11].....	5
FIGURA 1.3. Esquema del proceso de regeneración propuesto, dónde el carbón activado actuaría como catalizador de la descomposición del H_2O_2 , generando OH^\cdot que oxidarían los COVs previamente adsorbidos a la superficie del carbón.....	18
FIGURA 3.1. Fotografía del equipo Micromeritics empleado para la obtención de las isotermas de adsorción	54
FIGURA 3.2. Fotografía del equipo utilizado para la obtención de los espectros XPS	56
FIGURA 3.3. Fotografía del equipo utilizado para la obtención de las curvas TPD	57
FIGURA 3.4. Fotografía del equipo valorador automático empleado para la realización de valoraciones ácido/base.....	58
FIGURA 3.5. Esquema de la celda de valoración.....	58
FIGURA 3.6. Fotografía y esquema de la planta piloto utilizada para llevar a cabo los experimentos de adsorción monocomponente	62
FIGURA 3.7. Esquema del funcionamiento del detector de fotoionización utilizado	63
FIGURA 3.8. Ejemplo de una de las curvas de ruptura obtenidas con el sistema experimental	64

FIGURA 3.9. Ejemplo de una de las curvas de desorción obtenidas con el sistema experimental.....	65
FIGURA 3.10. Fotografía de la planta piloto utilizada para llevar a cabo los experimentos de adsorción multicomponente.....	68
FIGURA 3.11. Cromatógrafo de gases CP-3800.	69
FIGURA 3.12. Ejemplo de las curvas de ruptura de un ensayo multicomponente obtenidas con el sistema experimental	70
FIGURA 3.13. Esquema de una botella utilizada en la técnica de espacio de cabeza	73
FIGURA 3.14. Fotografía del equipo utilizado para la determinación del TOC.....	74
FIGURA 3.15. Detalle del regulador de temperatura utilizado (A), y de la columna de vidrio envuelta con la manta calefactora (B)	76
FIGURA 4.1. Isotermas de adsorción de N ₂ a -196 °C de a) los CAs y b) los adsorbentes derivados de lodos de depuradora	94
FIGURA 4.2. Isotermas de adsorción de CO ₂ a 0 °C de a) los CAs y b) los adsorbentes derivados de lodos de depuradora	95
FIGURA 4.3. Aplicación de la ecuación de DR a las isotermas de adsorción de N ₂ a -196 °C de a) los CAs y b) los adsorbentes derivados de lodos.....	95
FIGURA 4.4. Aplicación de la ecuación de DR a las isotermas de adsorción de CO ₂ a 0 °C de a) los CAs y b) los adsorbentes derivados de lodos.....	96
FIGURA 4.5. Curvas de ruptura obtenidas para los tres COVs estudiados con los carbones activados comerciales y con los adsorbentes derivados de lodos: a) MEK, b) tolueno y c) limoneno	98
FIGURA 4.6. Capacidades de adsorción frente a las distintas propiedades texturales de los adsorbentes (Tabla 4.1) para la adsorción de: a) MEK, b) tolueno y c) limoneno.....	103

FIGURA 4.7. Representación de la relación existente entre la H_{ZTM} (cm) y la anchura media de los microporos de los adsorbentes (nm): a) MEK, b) tolueno y c) limoneno	106
FIGURA 4.8. Curvas de desorción obtenidas para los tres COVs estudiados con los carbones activados comerciales y con los adsorbentes derivados de lodos: a) MEK, b) tolueno y c) limoneno.....	107
FIGURA 4.9. Capacidad de adsorción (x/M) y cantidad de COV desorbida por gramo de adsorbente (Γ) de los distintos materiales: a) MEK, b) tolueno y c) limoneno.....	108
FIGURA 4.10. Cantidad de COV desorbida frente a distintas propiedades texturales de los adsorbentes (Tabla 4.1) para la adsorción de: a) MEK, b) tolueno y c) limoneno	110
FIGURA 4.11. Representación de la relación existente entre la H_{ZTM} (cm) del proceso de desorción y la anchura media de los microporos de los adsorbentes (nm): a) MEK, b) tolueno y c) limoneno.....	113
FIGURA 4.12. Curvas de ruptura obtenidas con todos los materiales adsorbentes estudiados para la mezcla de los 3 COVs (MEK, tolueno y limoneno).....	114
FIGURA 4.13. Capacidades de adsorción de todos los materiales estudiados para los 3 COVs: a) adsorción individual y b) adsorción multicomponente.....	116
FIGURA 4.14. Relación de la cantidad de COV total adsorbida en los experimentos multicomponente y las propiedades texturales de los adsorbentes.....	117
FIGURA 5.1. Esquema del proceso de adsorción/oxidación propuesto.....	128
FIGURA 5.2. Capacidades de adsorción obtenidas con el Norit RB3 virgen, húmedo y vuelto a sacar para los tres COVs estudiados.....	131
FIGURA 5.3. Capacidades de adsorción de los carbones regenerados con los tratamientos de H_2O_2 y tipo Fenton en las condiciones óptimas de	

regeneración: Relación Molar COV:H ₂ O ₂ :Fe ²⁺ = 1:14:0.6; MEK: pH 3; Tolueno y Limoneno: pH 10.	134
FIGURA 5.4. Capacidades de adsorción en los 3 ciclos sucesivos de adsorción/oxidación, bajo las condiciones determinadas como óptimas (RM COV:H ₂ O ₂ :Fe ²⁺ = 1:14:0.6. MEK: pH3; Tolueno y Limoneno: pH 10). a) tratamiento con H ₂ O ₂ y b) tratamiento con H ₂ O ₂ + Fe	135
FIGURA 5.5. Evolución de las concentraciones relativas de los COVs durante los experimentos de oxidación homogénea con H ₂ O ₂ . T = 25 °C. Relaciones Molares COV:H ₂ O ₂ =1:14; MEK: pH 3; Tolueno y Limoneno: pH 10. Concentración inicial: 1.6 M de MEK, 5.4 mM de tolueno y 0.12 mM de limoneno.....	136
FIGURA 5.6. Evolución de las concentraciones relativas de los COVs durante los experimentos de oxidación homogénea con H ₂ O ₂ y Fe ²⁺ . T = 25 °C; Relaciones Molares COV:H ₂ O ₂ :Fe ²⁺ = 1:14:0.6. MEK: pH3; Tolueno y Limoneno. Concentración inicial: 1.6 M de MEK, 5.4 mM de tolueno y 0.12 mM de limoneno.....	138
FIGURA 5.7. Cinética de desorción de los COVs estudiados de la superficie del CA al a fase líquida. Cantidad de COV inicial: 103 mg MEK g ⁻¹ CA, 394 mg Tolueno g ⁻¹ CA y 321 mg Limoneno g ⁻¹ CA.....	139
FIGURA 5.8. Balance de COV después de los tratamientos de oxidación a condiciones óptimas (Relaciones Molares COV:H ₂ O ₂ =1:14; MEK: pH 3; Tolueno y Limoneno: pH 10) (Izquierda). Porcentaje de pérdida de peso no debido a la desorción del COV después del tratamiento térmico de los CAs regenerados (Derecha).....	141
FIGURA 5.9. Composición de las fracciones líquidas obtenidas en los tratamientos de oxidación (Relaciones Molares COV:H ₂ O ₂ =1:14; MEK: pH 3; Tolueno y Limoneno: pH 10). a) MEK, b) tolueno y c) limoneno	142
FIGURA 5.10. Comparación de las capacidades de adsorción, para el tolueno y el limoneno, del carbón virgen y del carbón regenerado	

(Relaciones Molares COV:H ₂ O ₂ =1:14; pH 10) y posteriormente tratado térmicamente (T=200 °C)	144
FIGURA 5.11. Capacidad de adsorción para el tolueno y limoneno del carbón activado tratado a las mismas condiciones de oxidación que las condiciones óptimas de los tratamientos de regeneración: Relaciones Molares COV:H ₂ O ₂ :Fe ²⁺ = 1:14:0.6; pH 10	145
FIGURA 5.12. Capacidades de adsorción para el tolueno de: A) CA virgen, B) CA tratado térmicamente después del primer ciclo de adsorción de tolueno/ oxidación con H ₂ O ₂ , C) CA tratado térmicamente después de tres ciclos de adsorción de tolueno/oxidación con H ₂ O ₂ , D) CA tratado con H ₂ O ₂ con una relación molar COV:H ₂ O ₂ = 1:14 y E) CA tratado con H ₂ O ₂ con una relación molar COV:H ₂ O ₂ = 1:42.	148
FIGURA 6.1. Isotermas de adsorción de nitrógeno a -196 °C del MAST-Micro y los CAs preparados a partir de su modificación. Se muestra un detalle del ciclo de histéresis que presentan las isotermas indicando la existencia de mesoporosidad en los materiales	160
FIGURA 6.2. Fotografías SEM del MAST-Micro y los CAs preparados a partir de su modificación: a) MAST-Micro, b) MAST-T, c) MAST-LTA Y d) MAST-H2O2	161
FIGURA 6.3. Fotografías SEM tomadas a mayor aumento del MAST-Micro y los CAs preparados a partir de su modificación: a) MAST-Micro, b) MAST-T, c) MAST-LTA Y d) MAST-H2O2	162
FIGURA 6.4. Curvas TPD del MAST –Micro y los CAs preparados a partir de su modificación: a) CO y b) CO ₂	163
FIGURA 6.5. Deconvoluciones de las curvas TPD (CO y CO ₂) del MAST-Micro y los CAs preparados a partir de su modificación.....	164
FIGURA 6.6. Espectros XPS de los CAs considerados: región espectral C (1s)	167
FIGURA 6.7. Espectros XPS de alta resolución C (1s) de los CAs estudiados, así como las distintas componentes obtenidas a partir de la deconvolución de los mismos	168

FIGURA 6.8. Evolución de la concentración de pCBA en a) presencia únicamente de CA y b) con presencia de CA y H₂O₂, en los cuatro CAs estudiados 173

FIGURA 6.9. Capacidades de adsorción para la MEK (mg g⁻¹) obtenidas para los diferentes CAs regenerados con H₂O₂ a distintas condiciones de oxidación: i) pH 3/RM:14, ii) pH 10/RM:14 y iii) pH libre/RM:5..... 179

FIGURA 6.10. Balance de la MEK después de los tratamientos de regeneración en las diferentes condiciones estudiadas: pH 3/RM: 14, pH 10/RM: 14 y pH libre/RM: 5 (izquierda). Porcentaje de pérdida de peso no debido a la desorción del COV después del tratamiento térmico de los CAs regenerados (derecha)..... 180

FIGURA 6.11. Capacidades de adsorción para el tolueno (mg g⁻¹) obtenidas para los diferentes CAs regenerados con H₂O₂ a distintas condiciones de oxidación: i) pH 3/RM: 14, ii) pH 10/RM: 14 y iii) pH libre/RM: 18 182

FIGURA 6.12. Balance de la tolueno después de los tratamientos de regeneración en las diferentes condiciones estudiadas: pH 3/RM: 14, pH 10/RM: 14 y pH libre/RM: 18 (izquierda). Porcentaje de pérdida de peso no debido a la desorción del COV después del tratamiento térmico de los CAs regenerados (derecha)..... 184

FIGURA 6.13. Capacidades de adsorción para el limoneno (mg g⁻¹) obtenidas para los diferentes CAs regenerados con H₂O₂ a distintas condiciones de oxidación: i) pH 3/RM: 14, ii) pH 10/RM: 14 y iii) pH libre/RM: 28. 186

FIGURA 6.14. Balance del limoneno después de los tratamientos de regeneración en las diferentes condiciones estudiadas: pH 3/RM: 14, pH 10/RM: 14 y pH libre/RM: 28 (izquierda). Porcentaje de pérdida de peso no debido a la desorción del COV después del tratamiento térmico de los CAs regenerados (derecha)..... 188

ÍNDICE TABLAS

TABLA 1.1. Resumen de los estudios relacionados con la adsorción del tolueno.	10
TABLA 1.2. Resumen de los estudios relacionados con la adsorción de la MEK	14
TABLA 1.3. Resumen de los estudios relacionados con la adsorción del limoneno	15
TABLA 1.4. Resumen de los estudios referentes a adsorción multicomponente encontrados en la bibliografía.	16
TABLA 1.5. Resumen de los estudios relacionados con la regeneración de carbones activados mediante PAOs que utilizan H ₂ O ₂	20
TABLA 1.6. Resumen de los estudios relacionados con el uso de carbones activados como catalizadores para la descomposición de H ₂ O ₂	25
TABLA 3.1. Principales propiedades químicas y texturales de los carbones activados comerciales utilizados	50
TABLA 3.2. Principales propiedades de los COVs estudiados	60
TABLA 3.3. Resumen de las condiciones de operación del CP-3800	69
TABLA 3.4. Resumen de las condiciones de operación del CP-3800 para el análisis por espacio de cabeza	73
TABLA 3.5. Resumen de las condiciones de operación del TRACE™ GC 2000 para la determinación de los AGV	75
TABLA 4.1. Selección de propiedades químicas y texturales de los materiales adsorbentes y de los carbones activados comerciales utilizados	97

TABLA 4.2. Capacidades de adsorción (x/M), capacidades fraccionales y alturas de zona de transferencia de masa (H_{zTM}) para la adsorción de los COVs: tolueno (T), MEK (M) y limoneno (L) 100

TABLA 4.3. Capacidades fraccionales y altruas de zona de transferencia de masa para la desorción de los COVs: tolueno (T), MEK (M) y limoneno (L) 110

TABLA 5.1. Principales propiedades químicas y texturales del CA Norit RB3 128

TABLA 5.2. Capacidad de adsorción y eficiencia de regeneración bajo distintas condiciones operacionales 131

TABLA 5.3. Ajuste de los datos obtenidos de forma experimental a una ecuación utilizando la metodología de superficie de respuesta para cada uno de los tres COVs: MEK (M), tolueno (T) y limoneno (L) 132

TABLA 5.4. Composición de los AGV presentes en las fracciones líquidas de los tratamientos de oxidación (RM COV:H₂O₂:Fe²⁺ = 1:14:0.6; MEK: pH 3, tolueno y limoneno: pH 10). 143

TABLA 5.5. Cambios en la porosidad y química superficial del Norit RB3 provocados por la aplicación de los tratamientos de oxidación en las condiciones óptimas de oxidación del tolueno y limoneno 146

TABLA 6.1. Parámetros texturales calculados a partir de las isothermas de adsorción de N₂ a -196 °C de los CAs estudiados 161

TABLA 6.2. Resultados de la deconvolución de los espectros de TPD de CO de los CAs considerados utilizando una función múltiple Gaussiana 165

TABLA 6.3. Resultados de la deconvolución de los espectros de TPD de CO₂ utilizando una función múltiple Gaussiana 165

TABLA 6.4. Porcentajes atómicos de C, N y O determinados a partir de XPS del MAST-Micro y los CAs obtenidos a partir de su modificación 166

TABLA 6.5. Distribución de los grupos superficiales (%) obtenida a partir de la deconvolución de los datos de XPS C (1s) de los CAs estudiados.

Se indica el grupo funcional asociado a cada valor de energía de ligadura (EL).....	168
TABLA 6.6. Relaciones atómicas O/C de los CAs utilizados calculadas mediante las técnicas de caracterización empleadas	169
TABLA 6.7. Tabla resumen de las principales características químicas de los CAs estudiados	170
TABLA 6.8. Constantes cinéticas de adsorción y oxidación del pCBA (con los coeficientes de correlación correspondientes al ajuste de los datos experimentales a un modelo de primer orden) y cantidad de OH ⁻ generados en los 10 primeros minutos por cada CA estudiado.....	174
TABLA 6.9. Capacidades de adsorción de los CAs estudiados para los tres COVs	177
Tabla 6.10. Eficiencias de regeneración (ER) (%) y porcentaje de COV oxidado (O) obtenidos para los diferentes CAs saturados con MEK y regenerados con H ₂ O ₂ a las distintas condiciones de oxidación.	179
Tabla 6.11. Eficiencias de regeneración (ER) (%) y porcentaje de COV oxidado (O) obtenidos para los diferentes CAs saturados con tolueno y regenerados con H ₂ O ₂ a las distintas condiciones de oxidación.	183
Tabla 6.12. Eficiencias de regeneración (ER) (%) y porcentaje de COV oxidado (O) obtenidos para los diferentes CAs saturados con limoneno y regenerados con H ₂ O ₂ a las distintas condiciones de oxidación.	187

NOMENCLATURA Y ABREVIACIONES

AE	Análisis Elemental
-AG*	Muestra activada químicamente con NaOH o KOH *(N o K) mediante el método de mezcla física triturada
AGV	Ácidos Grasos Volátiles
-AW	Muestra sometida al lavado con ácido HCl 5M
CA	Carbón activado
CAG	Carbón activado granular
CO	Monóxido de Carbono
CO ₂	Dióxido de Carbono
C-O	Enlace simple carbono-oxígeno
C=O	Enlace doble carbono-oxígeno
COOH	Grupos carboxílicos
COVs	Compuestos Orgánicos Volátiles
CP	Clorofenol
EDARs	Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales
FeCl ₃ H ₂ O	Cloruro de hierro hidratado
Fe ₂ SO ₄ .7H ₂ O	Sulfato de hierro hepta hidratado
FID	Detector por ionización de llama
GC	Cromatógrafo de gases
h	Altura de lecho (cm) o horas
HCl	Ácido clorhídrico
HNO ₃	Ácido nítrico
H ₂ O	Agua
H ₂ O ₂	Peróxido de Hidrogeno
H ₃ PO ₄	Ácido fosfórico
HR	Humedad Relativa (%)

H ₂ S	Sulfuro de Hidrogeno
H ₂ SO ₄	Ácido Sulfúrico
H _{ZTM}	Altura de la zona de transferencia de masa (cm)
IC	Carbono Inorgánico
IUPAC	Unión internacional de la química pura y aplicada
K _{ads}	Constante de la velocidad de adsorción (min ⁻¹)
kg	Quilogramo
KMnO ₄	Permanganato de potasio
K _{OH}	Constante de reacción de los radicales OH [·] (M ⁻¹ s ⁻¹)
KOH	Hidróxido de potasio
L	Litro
MEK	Metil Etil Cetona
mg	Miligramo
mL	Mililitro
MTBE	Metil Tetra Butil éter
N ₂	Nitrógeno
NaCl	Cloruro de Sodio
NaOH	Hidróxido de sodio
Na ₂ SO ₃	sulfito sódico
NH ₃	Amoníaco
NH ₄ Cl	Cloruro de amonio
O ₂	Oxigeno
O ₃	Ozono
OH [·]	Radicales hidroxilo
-P	Pirólisis a 700 °C
PAOs	Procesos Avanzados de Oxidación
pCBA	Ácido para-clorobenzoico
PI	Potencial de Ionización (eV)

RM	Relación molar
RSSCT	Rapid Small Scale Column Test
SB	Lodo de Banyoles-Terri
S _{BET}	Área superficial aparente determinado por el método de BET (Brunauer, Emmet y Teller) ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
SL	Lodo de Lloret de Mar
T	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
TC	Carbono Total (mg L^{-1})
TCE	Tetra Cloro Etileno
TCOV	COV total
TCP	Triclorofenol
TOC	Carbono Orgánico Total (mg L^{-1})
TPD	Desorción Térmica Programada
UV	Ultravioleta
V-DR _{CO2}	Volumen de microporos totales calculado mediante la aplicación de la ecuación de Dubinin-Radushkevich (DR) a los datos de adsorción de CO ₂ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
V-DR _{N2}	Volumen de microporos totales calculado mediante la aplicación de la ecuación de DR a los datos de adsorción de N ₂ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
V _{MESO}	Volumen de mesoporos ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
V _t	Volumen total de poros calculado mediante los datos de adsorción de N ₂ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
x/M	Capacidad de eliminación (mg g^{-1})
XPS	Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X
ZnCl ₂	Cloruro de zinc
ZTM	Zona de transferencia de masa
Γ	Cantidad de COV desorbida por gramo de adsorbente (mg g^{-1})
ϕ	Capacidad fraccional

RESUMEN

RESUMEN

La contaminación ambiental por malos olores ha aumentado considerablemente en los últimos años. Un ejemplo paradigmático de este tipo de contaminación lo constituyen las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDARs) que, al estar situadas normalmente cerca de núcleos urbanos, acostumbran a ser una fuente de gran cantidad de quejas debido a los malos olores que generan. Los compuestos orgánicos volátiles (COVs) son unos de los principales compuestos causantes de olores presentes en las emisiones de EDARs. Estos COVs se encuentran habitualmente a bajas concentraciones. En esta tesis se han seleccionado tres de los COVs presentes en estudios realizados en emisiones de EDARs: metil etil cetona (MEK), tolueno y limoneno.

En la actualidad existen distintas técnicas para la eliminación de COVs en corrientes gaseosas. Bajo condiciones de emisión adecuadas, la adsorción constituye una solución óptima para la eliminación de COVs. Aunque la tecnología de adsorción ya está establecida, en los últimos tiempos ha crecido significativamente el interés para la optimización de los costes relacionados con esta técnica. En concreto, existen distintas opciones posibles, desde la utilización de adsorbentes de bajo coste, a la reducción de costes asociados al proceso de regeneración del carbón.

En lo que a la obtención de adsorbentes de bajo coste se refiere, en este trabajo se ha estudiado el proceso de adsorción de los tres COVs arriba mencionados en adsorbentes preparados a partir de lodos de EDAR. Todos los ensayos se han realizado a escala de laboratorio. La medida de las capacidades de eliminación en régimen dinámico ha permitido comprobar que los adsorbentes obtenidos mediante activación química de lodos de depuradora con hidróxidos alcalinos son comparables, en cuanto a prestaciones, a carbones activados (CAs) comerciales. Los resultados obtenidos han permitido, además, establecer la influencia de diversos parámetros texturales de los adsorbentes en el proceso de adsorción de cada COV por separado. Asimismo, también se ha estudiado la adsorción de corrientes multicomponente de los tres COVs considerados como una aproximación al tratamiento de efluentes reales.

En cuanto a la búsqueda de métodos alternativos para la regeneración del carbón activado, en la presente tesis se ha propuesto un tratamiento de regeneración con

H₂O₂ de CAs saturados con COVs basado en los procesos avanzados de oxidación (PAO). Este tipo de procesos se basan en la generación de radicales libres, principalmente de tipo hidroxilo, los cuales son muy reactivos y permitirían, en principio, mineralizar completamente los COVs adsorbidos. El tratamiento de regeneración propuesto utiliza el H₂O₂ como agente oxidante. Este proceso combina la técnica de adsorción con la destrucción de los contaminantes adsorbidos in-situ, y busca restaurar (cuando menos parcialmente) la capacidad de adsorción del carbón activado original.

En un primer estudio, se seleccionó un CA comercial y se exploraron distintas variables para su regeneración mediante el PAO propuesto con H₂O₂ como oxidante, una vez que el adsorbente había sido saturado con los distintos COVs. La premisa inicial contemplaba la posibilidad de que la propia superficie del CA fuese capaz de promover la descomposición radicalaria del peróxido de hidrógeno. Se contempló, además, el uso de sales de Fe²⁺ para facilitar dicha descomposición en lo que se conoce como proceso de regeneración tipo Fenton. Se han determinado las eficiencias de regeneración tanto de tratamientos con H₂O₂ como tipo Fenton y se han propuesto posibles mecanismos de oxidación que tienen lugar en estos dos tipos de sistemas. Para ello, ha sido necesario el seguimiento del estado del COV pre-adsorbido durante la oxidación, caracterizándose los productos residuales tanto en la fase gas, como líquida, una vez finalizado el proceso de regeneración. Se ha observado que este tipo de tratamiento de regeneración resulta muy eficaz para COVs que presenten cierto grado de polaridad y alta solubilidad en agua, caso de la MEK. Por otra parte, en el caso del tolueno y limoneno, la capacidad de regeneración del CA es limitada.

Los resultados obtenidos a partir de este primer estudio, llevaron a considerar en más detalle la influencia de la química superficial de los CAs en la eficiencia de regeneración del tratamiento propuesto. Se prepararon cinco carbones activados con muy bajo contenido en cenizas, con unas propiedades texturales muy parecidas pero con distinta química superficial, como se estableció mediante técnicas de caracterización apropiadas (desorción térmica programada y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X). A partir de este estudio, se ha observado que la regeneración de CAs saturados con MEK es más favorable en carbones con alto contenido en grupos oxigenados superficiales, preferiblemente distribuidos en la superficie más externa del carbón. Contrariamente, en el caso del tolueno, distribuciones más uniformes de los grupos oxigenados superficiales parecen

favorecer su oxidación. Por último, se ha concluido que el tipo de tratamiento de regeneración propuesto en esta tesis no era eficaz para CAs saturados con limoneno.

RESUM

La contaminació ambiental relacionada amb les males olors ha augmentat considerablement en els últims anys. Un exemple paradigmàtic d'aquest tipus de contaminació el constitueixen les estacions depuradores d'aigües residuals (EDARs) que, com que normalment es troben situades prop de nuclis urbans, acostumen a ser una font de una gran quantitat de queixes degut a les males olors que generen. Els compostos orgànics volàtils (COVs), entre altres, són uns dels principals compostos causants d'olors presents en les emissions de les EDARs. Aquests normalment es troben presents a baixes concentracions. En aquesta tesi s'han seleccionat tres dels COVs presents en estudis realitzats en emissions d'EDARs: metil etil cetona (MEK), toluè i limonè.

Actualment existeixen diferents tècniques per a l'eliminació de COVs en corrents gasosos. En condicions d'emissió adequades, l'adsorció constitueix una solució òptima per a l'eliminació de COVs. Encara que la tecnologia d'adsorció està àmpliament establerta, en els últims temps ha augmentat considerablement l'interès per l'optimització dels costos relacionats amb aquesta tècnica. En concret, existeixen diferents opcions possibles, des de la utilització d'adsorbents de baix cost, a la reducció de costos associats al procés de regeneració del carbó.

En relació a l'obtenció d'adsorbents de baix cost, en aquest treball s'ha estudiat el procés dels tres COVs mencionats anteriorment en adsorbents derivats de fangs de depuradora. Tots els experiments s'han realitzat a escala de laboratori. La mesura de les capacitats d'eliminació en règim dinàmic ha permès comprovar que els adsorbents obtinguts a partir de l'activació química de fangs de depuradora amb hidròxids alcalins són comparables, en quan a prestacions, a carbons activats (Cas) comercials. Els resultats obtinguts han permès establir la influència de diferents paràmetres texturals dels adsorbents en el procés d'adsorció de cada COV per separat. Així mateix, també s'ha estudiat l'adsorció de corrents multicomponent dels tres COVs considerats com una aproximació al tractament d'efluents reals.

En relació a la recerca de mètodes alternatius per a la regeneració del carbó activat, en la present tesi s'ha proposat un tractament de regeneració amb H_2O_2 de Cas saturats amb COVs basat en els processos avançats d'oxidació (PAO). Aquest tipus de processos es basen en la generació de radicals lliures, principalment de tipus hidroxil, els quals són molt reactius i permetrien, en principi, mineralitzar

completament els COVs adsorbits. El tractament de regeneració proposat utilitza H_2O_2 com a agent oxidant. Aquest procés combina la tècnica d'adsorció amb la destrucció dels contaminants adsorbits in-situ, i restaura (com a mínim parcialment) la capacitat d'adsorció del carbó activat original.

En un primer estudi, es va seleccionar un CA comercial i es van explorar diferents variables per a la seva regeneració mitjançant el PAO proposat amb H_2O_2 com a oxidant, una vegada l'adsorbent s'havia saturat amb els diferents COVs. La premissa inicial contemplava la possibilitat que la pròpia superfície del CA fos capaç de promoure la descomposició radicalària del peròxid d'hidrogen. Es va contemplar, a més, la utilització de sals de Fe^{2+} per tal de facilitar aquesta descomposició amb el que es coneix com a procés de regeneració tipus Fenton. S'han determinat les eficiències de regeneració tant de tractaments amb H_2O_2 com tipus Fenton i s'han proposat possibles mecanismes d'oxidació que tenen lloc en aquests dos tipus de sistemes. Per això, ha estat necessari el seguiment de l'estat del COV pre-adsorbit durant l'oxidació, caracteritzant els productes residuals tant en la fase gas, com líquida, una vegada finalitzat el procés de regeneració. S'ha observat que aquest tractament de regeneració resulta molt eficaç per COVs que presenten un cert grau de polaritat i alta solubilitat en aigua, com la MEK. Per altra banda, en el cas del toluè i el limonè, la capacitat de regeneració és limitada.

Els resultats obtinguts en aquest primer estudi, van portar a considerar més detalladament la influència de la química superficial dels CAs en l'eficiència de regeneració del tractament proposat. Es van preparar cinc carbons activats amb molt baix contingut en cendres, amb unes propietats texturals molt similars, però amb diferent química superficial, tal i com es va establir mitjançant les tècniques de caracterització apropiades (desorció tèrmica programada i espectroscopia fotoelectrònica de rajos X). A partir d'aquest estudi, s'ha observat que la regeneració de CAs saturats amb MEK és més favorable en carbons amb alt contingut en grups oxigenats superficials, preferiblement distribuïts a la superfície més externa del carbó. Contràriament, en el cas del toluè, distribucions més uniformes dels grups oxigenats superficials semblen afavorir la seva oxidació. Per últim, s'ha conclòs que el tipus de tractament de regeneració proposat en aquesta tesi no és eficaç per a CAs saturats amb limonè.

SUMMARY

Environmental problems related to odour have increased considerably in recent years. A paradigmatic example of this pollution is the wastewater treatment plants (WWTPs) as, many of them are located near urban areas, and they are usually a source of complaints related to malodorous episodes. Volatile Organic Compounds (VOCs), among others, are one of the main groups of odour causing compounds in WWTP, normally at low concentrations. In this thesis three of the VOCs present in studies about WWTPs emissions were selected: methyl ethyl ketone (MEK), toluene and limonene.

Nowadays there are different techniques for VOCs removal in gas phase. Under appropriate conditions of the emissions, adsorption is an optimal solution for VOCs removal. Although adsorption technology is already established, in recent years the interest for the optimization of the costs associated with this technique has grown significantly. In particular, there are different options, from the use of low cost adsorbents, to reducing costs associated with carbon regeneration process. As for obtaining low-cost adsorbents refers, the adsorption of the three mentioned VOCs on sewage sludge based adsorbents has been studied. All tests were performed at laboratory scale. The adsorption capacities obtained in dynamic tests have shown that the adsorbents obtained by chemical activation of sewage sludge with alkaline hydroxides are comparable in performance to commercial activated carbons (ACs). The obtained results have permitted to establish the influence of different textural properties of the adsorbents in the adsorption process of each VOC separately. Likewise, the adsorption of multicomponent gaseous streams with the three VOCs considered was also studied, considered as an approximation of real effluents.

Related to the research of alternative methods for the activated carbon regeneration, this thesis has proposed a regeneration treatment of VOC saturated ACs with H_2O_2 based on advanced oxidation processes (AOP). Such processes are based on the generation of free radicals, mainly hydroxyl type, which are highly reactive and would, in principle, completely mineralize the adsorbed VOCs. The proposed regeneration treatment uses H_2O_2 as oxidizing agent. This process combines the adsorption technique with the on-site destruction of the adsorbed contaminants, and it wants to restore (at least partially) the adsorption capacity of the original activated carbon.

In a first study, we selected a commercial AC and explored different variables for its regeneration with the proposed AOP with H₂O₂ as the oxidizing agent, after the adsorbent had been saturated with the different VOCs. The initial premise was considering that most of the AC surface was able to promote radical decomposition of hydrogen peroxide. It was also contemplated the use of Fe²⁺ salts to facilitate its decomposition, what is known as Fenton-like regeneration process. We have determined the regeneration efficiency of both H₂O₂ and Fenton-like treatments, and possible oxidation mechanisms that take place in these types of systems have been proposed. Therefore, it has been necessary to determine the status of pre-adsorbed VOCs during oxidation, characterizing the final products in the solid and liquid phase, once the regeneration process is completed. It was observed that this regeneration treatment is very effective for VOCs that have some degree of polarity and high solubility in water, as MEK. Moreover, in the case of toluene and limonene, the regenerative efficiency of the AC is limited.

The results from this study led to consider in more detail the influence of the surface chemistry of ACs in the regeneration efficiency of the proposed treatment. Five ACs with very low ash content were prepared, with very similar textural properties but different surface chemistry, as established by appropriate characterization techniques (thermal programmed desorption and X-ray photoelectron spectroscopy). From this study, we observed that the regeneration of ACs saturated with MEK is more favorable in activated carbons with high content of oxygen surface groups, preferably located in the outermost surface of AC. Conversely, in the case of toluene, more uniform distributions of surface oxygen groups seem to favor oxidation. Finally, it was concluded that the regeneration treatment proposed in this thesis was not effective for ACs saturated with limonene.

CAPÍTULO 1
INTRODUCCIÓN

1 INTRODUCCIÓN

Los olores molestos constituyen en la actualidad una problemática medioambiental creciente, especialmente entre las poblaciones de las grandes urbes y áreas metropolitanas de países desarrollados. Esta temática se trata desde hace ya algunos años en varios países europeos (Francia, Reino Unido, Holanda, Bélgica, Alemania, etc.) y no europeos (E.E.U.U., Japón, Canadá, Australia, etc.), donde se dispone de normativas y legislación específica relacionadas con la medida de olores, su regulación y control [1].

En España no existe en la actualidad legislación o normativa al respecto. Cataluña es la única de las comunidades autónomas que formuló una ley propia de protección del medio ambiente atmosférico, Ley 3/1998 [2]. Posteriormente, en 2005 se presentó un anteproyecto de ley contra la contaminación odorífera [3]. En él, se listan las actividades susceptibles de emitir olor y se clasifican en función del grado máximo de emisión de olor que pueden generar. Asimismo, se establecen los valores objetivo de inmisión de olor de estas actividades.

1.1 EMISIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES CAUSANTES DE OLORES EN ESTACIONES DEPURADORAS DE AGUAS RESIDUALES

El problema medioambiental causado por malos olores resulta difícil de solucionar de forma genérica, teniendo en cuenta la naturaleza del olor emitido y sus posibles causas. Los olores son una consecuencia de la presencia en el ambiente de concentraciones suficientes de determinados gases y/o vapores. Las fuentes de olor más comunes en las sociedades avanzadas se localizan en las acumulaciones de materia orgánica en forma de desechos, tales como vertederos, granjas de explotación intensiva de animales, y en particular en las plantas de tratamiento de aguas residuales [4].

Las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDARs) presentan una problemática especialmente complicada, dado que su ubicación acostumbra a estar próxima a núcleos urbanos. Como consecuencia, las EDARs suelen ser objeto de gran cantidad de quejas por parte de la población cercana, sobre todo en períodos estivales, ya que el aumento de la temperatura ambiente incrementa los episodios de malos olores [5].

En este tipo de actividades, los malos olores se generan básicamente por la presencia de microorganismos que son capaces de transformar mediante procesos que conllevan la oxidación química, en presencia o ausencia de O_2 , los distintos nutrientes orgánicos presentes en las aguas residuales que componen su sustrato alimentario. Mientras que las oxidaciones aeróbicas tienen por resultado la transformación de las moléculas orgánicas a CO_2 y H_2O , las condiciones anaeróbicas o anóxicas implican la participación de otros compuestos como aceptores finales de electrones, tales como nitratos o sulfatos, que conducen a la formación de compuestos orgánicos volátiles (COVs), amoníaco (NH_3) y sulfuro de hidrogeno (H_2S), todos ellos de fuerte olor [6]. El trabajo de esta tesis se ha centrado en los COVs.

En lo que a los COVs concierne, la composición y la concentración COVs presentes en estas emisiones dependen de la composición de los efluentes líquidos de las EDARs. Las fuentes industriales son las que presentan una mayor incidencia en la presencia de COVs en aguas residuales, junto con la gran cantidad de COVs presentes en los productos de uso doméstico o en el ámbito comercial y de servicios, de los cuales, una fracción importante termina en las aguas residuales urbanas [7]. En la Figura 1.1 se presentan las emisiones de COV total (TCOV) en cada una de las etapas de tratamiento de las EDARs.

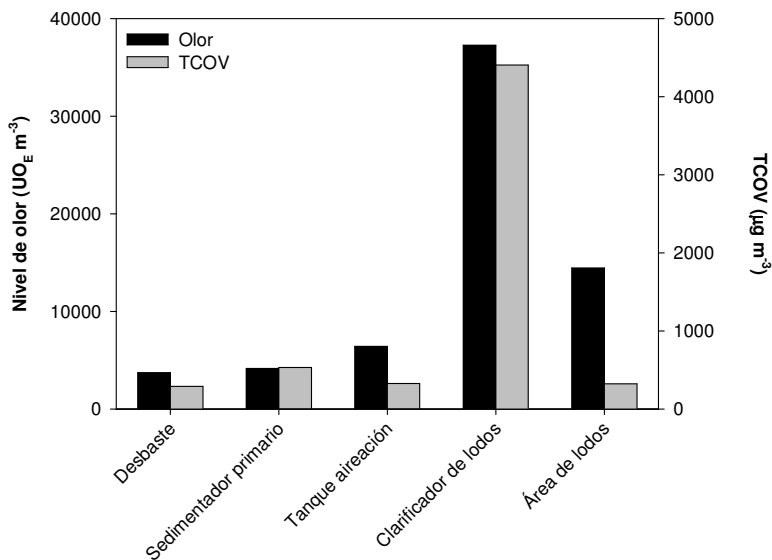


Figura 1.1. Principales etapas de una EDAR con sus emisiones de olor y sus correspondientes emisiones de COVs totales (Fuente: Dincer *et al.* 2008 [8]).

Como se puede observar, la etapa con una mayor emisión de olores, y a la vez con una emisión mayor de COVs es el tratamiento de lodos.

A partir de un muestreo realizado en distintos puntos de la planta de tratamiento de lodos más grande de Cataluña (Metrofang S.L.), se identificaron los compuestos presentes en las emisiones tanto de la línea de secado térmico como de la deshidratación de lodos [9]. A partir de los datos de los análisis se escogieron tres COVs como objeto de estudio en esta tesis: tolueno, metil etil cetona (MEK) y limoneno. Estos COVs se encuentran a bajas concentraciones en estas emisiones, lo que llevó a escoger las concentraciones de trabajo en esta tesis: 100 ppm v/v de tolueno y MEK, y 50 ppm v/v de limoneno.

1.2 TRATAMIENTOS PARA LA ELIMINACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES CAUSANTES DE OLORES

Actualmente, existen distintos tratamientos para la eliminación de COVs. La utilización de uno u otro método depende de la propia naturaleza de los COVs, sus niveles de concentración y las condiciones de temperatura, presión y caudal a tratar [10].

Las principales técnicas para la eliminación de COVs son: condensación, adsorción, absorción, incineración térmica, oxidación catalítica, biofiltración, separación por membranas, oxidación catalítica con ozono y tratamiento con UV (Figura 1.2).

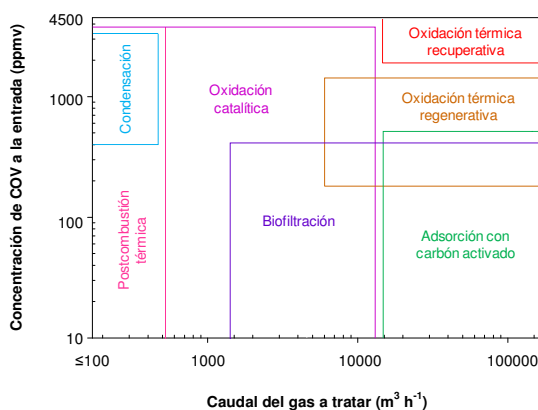


Figura 1.2. Tecnologías existentes para el tratamiento de COVs dependiendo del rango de concentraciones de COVs del efluente a tratar y de su caudal [11].

1.2.1 Adsorción

En términos generales, la adsorción puede definirse como un fenómeno superficial que consiste en la eliminación de uno o más componentes presentes en una fase líquida o gas (adsorbatos), debido a su concentración en la superficie de un sólido (adsorbente) [11-14].

Las características del sistema de adsorción dependen de las características químicas del compuesto que se quiere eliminar, o recuperar, de las características físicas de la corriente de entrada (temperatura, presión y caudal volumétrico) y de las características físicas y químicas del adsorbente.

Desde el punto de vista de la composición química, los adsorbentes se pueden clasificar en inorgánicos y materiales carbonosos. En la actualidad, se han estudiado distintos tipos de adsorbentes inorgánicos, como la zeolitas, alúminas o sílice [15], pero este tipo de materiales presentan eficiencias limitadas para la eliminación de COVs a bajas concentraciones, principal característica de los efluentes causantes de malos olores. Entre los materiales carbonosos, el más importante es el carbón activado.

Bajo el término de carbón activado, se engloba un gran número de materiales carbonosos, que se caracterizan por presentar un elevado desarrollo de la porosidad. De hecho, su estructura porosa es la principal propiedad física que caracteriza los carbones activados.

Los precursores más utilizados en la preparación del carbón activado a nivel industrial son el carbón mineral, coco y madera. Para la consecución del desarrollo de la porosidad de estos precursores se pueden aplicar dos métodos diferentes:

- **Activación física.** Consiste básicamente en dos etapas: la carbonización del precursor y posteriormente su activación, mediante un proceso de gasificación a altas temperaturas (800-1000 °C), en presencia de un agente activante como CO₂, vapor de H₂O, O₂ o bien mezcla de ellos [16-19].
- **Activación química.** En este caso, no existen dos etapas diferenciadas, sino que la carbonización y la activación tienen lugar de forma simultánea [20]. El proceso consiste en poner en contacto el precursor con el agente activante (los más utilizados son ZnCl₂, H₃PO₄, KOH y NaOH), y someter la

mezcla a un tratamiento térmico (400-700 °C) [21-24]. Finalmente, se aplica una etapa final de lavado, con la finalidad de eliminar el exceso de agente activante.

Tal y como se ha dicho, los carbones activados comerciales normalmente se obtienen a partir de recursos no-renovables y relativamente caros como el cáscaras de coco, madera y carbones minerales. Por esta razón en los últimos años el interés para la obtención de carbones activados a partir de residuos ha aumentado considerablemente. Un tipo de residuos muy estudiado para la obtención de adsorbentes han sido los lodos de depuradora [25-35].

La aplicación de estos materiales en el tratamiento de aguas residuales [30] ha sido ampliamente estudiada: la adsorción de tintes en aguas residuales [36-39], la eliminación de metales pesados [40-41] y compuestos orgánicos [42-44]. Asimismo, también se ha estudiado la aplicación de adsorbentes derivados de lodos de depuradora para la eliminación de compuestos en fase gas como el sulfuro de hidrogeno [33, 45-48], amoníaco [49] y formaldehido [50]. No obstante, no existen estudios basados en la adsorción de tolueno, metil etil cetona (MEK) y limoneno con este tipo de materiales.

1.3 ELIMINACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES A BAJAS CONCENTRACIONES POR ADSORCIÓN

En este apartado se presenta una revisión bibliográfica de estudios relacionados con la adsorción de los tres COVs objeto de estudio con materiales carbonosos, centrados básicamente en la adsorción de COVs a bajas concentraciones, del orden de partes por millón en volumen (ppm v/v).

Cabe destacar que la mayoría de estudios encontrados, tratan de la adsorción de los tres COVs objeto de estudio, de forma individual en carbones activados [51-74]. En una proporción menor, hay estudios basados en la adsorción de mezclas de dos o más COVs, es decir, en adsorción multicomponente [39, 49-56].

Las tablas que se muestran a continuación (Tabla 1.1, Tabla 1.2 y Tabla 1.3), presentan los estudios relacionados con la adsorción monocomponente de los COVs objeto de estudio, mientras que en la Tabla 1.4 se presentan los estudios relacionados con la adsorción multicomponente de COVs (entre ellos como mínimo uno de los COVs objeto de estudio).

En las tablas se presentan la referencia del estudio (referencia), tipo de carbón activado utilizado y su precursor (tipo de CA (precursor)), método utilizado para la determinación de la capacidad de adsorción de los materiales (método), cantidad de material utilizada para los ensayos de adsorción (cantidad de CA), propiedades texturales de los carbones, como el área superficial (S_{BET}), volumen de microporos calculado a partir de la adsorción de nitrógeno ($V-DR_{N_2}$), temperatura (T), concentración del COV utilizada en los ensayos de adsorción ($[COV]$), humedad relativa (HR) y finalmente, la capacidad de adsorción obtenida (x/M).

1.3.1 Adsorción de tolueno

Existe una gran variedad de estudios relacionados con la adsorción del tolueno, con finalidades y objetivos distintos (Tabla 1.1). En la mayoría de ellos la concentración de COV con la que se trabaja es claramente superior a la que se ha utilizado en esta tesis (100 ppm v/v). Por otra parte, la adsorción del tolueno se estudia con carbones activados granulados [53-55, 58, 61, 63, 65-66, 69, 75], y en menos proporción hay estudios que utilizan fibras de carbón activado [62, 64, 68, 76], carbón en forma de pellets [60] y aerogeles [77-78].

Los estudios más iniciales relacionados con la adsorción del tolueno, se basan principalmente en el estudio del proceso de adsorción en estático, con la finalidad de obtener las isothermas de adsorción. Seguidamente, llevaron a cabo la comparación de sus resultados experimentales con diferentes modelos teóricos [60, 64, 67-68].

Estudios posteriores, se centran en la influencia de distintas variables, tanto de proceso como características de los adsorbentes y adsorbatos.

Un primer grupo de estudios se basa en el efecto de variables del proceso de adsorción, como la humedad relativa, la temperatura, el caudal de gas a tratar y la concentración de COV sobre la capacidad de eliminación [52, 63, 65, 75, 79]. De forma general, se puede concluir que:

- Una mayor humedad relativa en el gas de entrada, provoca una disminución de la capacidad de adsorción del tolueno, debido al bloqueo de poros provocado por el agua adsorbida.
- Un aumento del caudal de gas a tratar, y/o un aumento de la temperatura, disminuyen la capacidad de adsorción de los materiales para el tolueno. El

aumento de temperatura causa un aumento de la energía cinética de las moléculas, disminuyendo la capacidad de adsorción. Asimismo, un aumento de caudal implica una disminución del tiempo de contacto entre adsorbente y adsorbato, lo que provoca una disminución en la capacidad de adsorción.

- Un aumento de la concentración de COV de entrada causa una saturación más rápida del adsorbente, aunque no implique una disminución de la capacidad de eliminación.

Por otra parte, existe una gran variedad de estudios que tienen como objetivo el determinar posibles relaciones entre las características del adsorbente, tanto químicas como texturales, y su capacidad de adsorción para el tolueno [54, 58-59, 61, 76, 78, 80]. En general, se concluye que la microporosidad de los adsorbentes es la característica que influye de forma más importante en la adsorción del tolueno, principalmente la microporosidad más estrecha, es decir, los microporos con un tamaño inferior a 1.05 nm [78] o, con más detalle, con un tamaño inferior a 0.7 nm [58].

Tabla 1.1. Resumen de los estudios relacionados con la adsorción del tolueno (CA: Carbón Activado, FCA: Fibra de Carbón Activado, CAG: Carbón Activado Granular, S_{BET} : Área superficial BET, $V-DR_{N_2}$: Volumen de microporos obtenido aplicando la ecuación de Dubinin-Raduskevich, HR: Humedad Relativa, x/M : Capacidad de Adsorción, NE: No Especificado).

Referencia	Tipo de CA y Precursor	Método	Cantidad de CA (mg)	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	$V-DR_{N_2}$ ($cm^3 g^{-1}$)	T ($^{\circ}C$)	[COV] (ppm v/v)	Caudal ($mL min^{-1}$)	HR (%)	x/M ($mg g^{-1}$)
[68]	FCA	Estático	NE	NE	NE	25-75	61-140	-	NE	114-300
[60]	Pellets	Dinámico	3000	130	NE	25	335	391	NE	389
[54]	Pellets (Turba) CAG (Bituminoso) s CAG (Cáscaras de coco)	Dinámico	200-300	840- 1470	0.30- 0.52	25	650	NE	NE	146-298
[64]	FCA (Brea)	Dinámico	NE	764,3	NE	25-75	90-226	NE	NE	29-105
[67]	CAG (Bituminoso)	Estático	NE	993	0,414	25-85	84-271	-	NE	37-125
[65]	CAG (NE)	Dinámico	2000	1100- 1200	NE	24±2	400-600	1683	0-90	212-497
[75]	CAG (Cáscaras de nuez)	Dinámico	5000	1119	NE	15-25	NE	300	NE	484-486
[58]	CAG (NE) CAG (Bituminosos) Antracitas CAG (Sub-bituminosos)	Dinámico	70-110	656- 2746	0.26- 0.97	25	200	90	NE	170-560
[62]	Monolito Adsorbente sintético carbonoso FCA (NE)	Dinámico	3500-93600	NE	0.21- 0.75	0-20	680- 1300	1000- 100000	NE	260-600
[69]	CAG (huesos de aceituna)	Dinámico	100	788-883	0.40- 0.50	25	740	60	NE	700-720
[61]	CAG (Cáscaras de coco) CAG expuestos a O3	Dinámico	NE	610- 1513	0.212- 0.786	23±1	1	1679	4-55	Gráficos (curvas de ruptura)

Tabla 1.1. (Continuación)

Referencia	Tipo de CA y Precursor	Método	Cantidad de CA (mg)	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	$V-DR_{N_2}$ ($cm^3 g^{-1}$)	T ($^{\circ}C$)	[COV] (ppm v/v)	Caudal ($mL min^{-1}$)	HR (%)	x/M ($mg g^{-1}$)
[52]	CAG (NE) CAG (Cáscaras de coco)	Dinámico	200	636-892	NE	80	10.000-15.000	40	NE	208-374
[53]	CAG (Bituminoso) CAG (Cáscaras de coco)	Estático	4-50	NE	NE	20±1	67.2-336	-	NE	Gráficos (isotermas adsorción)
[63]	CA comercial	Dinámico	2000-4000	804.59	NE	25-50	28740-48250	80-150	NE	Gráficos (curvas de ruptura)
[77]	Aerogeles monolíticos de carbón	Estático y en dinámico	200	470-1260	0.19-0.41	25-100	Atm saturada 35000	60	NE	Estático máx 1180 Dinámico máx 130
[80]	Sílices CA comerciales (NE)	Dinámico	NE	430-1154	0-0.47	25	500	50	NE	13.05-95.7
[78]	Aerogeles monolíticos de carbón	Dinámico	1000	740-1622	0.28-0.67	25	741	60	NE	Máx 365
[76]	FCA modificada con $CuSO_4$ (NE)	Estático	1.5	1653.9-1712.3	NE	30	Atm saturada con COV	-	NE	Máx 625
[81]	CAG (Cáscaras de coco)	Dinámico	2.8-5.5	1000	NE	NE	5-15	NE	NE	607.14
[82]	CA comerciales (NE) Monolitos de CA (NE) CAG (NE) CA en polvo (NE)	Dinámico (escala laboratorio y semipiloto (sp))	80-130 (lab) 10000 (sp)	475-2360	0.22-0.89	25	200	NE	NE	530 (lab) 390 (sp)

Tabla 1.1. (Continuación)

Referencia	Tipo de CA y Precursor	Método	Cantidad de CA (mg)	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	$V\text{-DR}_{\text{N}_2}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Temp ($^{\circ}\text{C}$)	[COV] (ppm v/v)	Caudal (mL min^{-1})	HR (%)	x/M (mg g^{-1})
[83]	CA esféricos (NE)	Dinámico	250	1291-2586	0.55-0.97	25	200	NE	NE	310-460
[84]	FCA (Breas de petróleo)	Dinámico	75	1026-1826	0.36-0.73	25	200	NE	NE	530
[85]	CAG (Cáscaras de durian)	Estático	500	1404	NE	25.5	⁴⁶⁰ 230-920	NE	NE	Isotermas

1.3.2 Adsorción de Metil Etil Cetona

Lo que respecta a la MEK, los estudios encontrados en la bibliografía relacionados con la adsorción de MEK con materiales carbonosos son menos abundantes que en el caso del tolueno. Estos se presentan en la Tabla 1.2.

Se han encontrado estudios que trabajan con carbones activados granulares [51-52, 56-57, 86], con fibras de carbón activado [71-72] y con telas de carbón activado [70].

En la mayoría de estudios, se estudia la influencia de la química superficial de los adsorbentes [56-57, 71], o de la humedad relativa en la capacidad de eliminación para la MEK [51, 72].

En el primer caso, todos los estudios coinciden en destacar que una mayor polaridad de la superficie del material adsorbente implica una mayor capacidad de adsorción para la MEK, debido a que se trata de un COV con cierto carácter polar. Esta conclusión parece ser general cuando se trata de estudios realizados con concentraciones inferiores a 100 ppm v/v. A concentraciones superiores, en algunos casos se ha observado una relación entre la capacidad de eliminación de la MEK y el área superficial de los adsorbentes [71].

Respecto al efecto de la humedad relativa de la corriente de entrada, no existe una conclusión unánime. Mientras que algunos estudios identifican un aumento de la HR como una variable que favorecería la adsorción de la MEK [51], otros indican el comportamiento contrario [72].

1.3.3 Adsorción de limoneno

En relación a la adsorción del limoneno, se han encontrado solo dos referencias en la bibliografía (Tabla 1.3). En estos estudios, se trabajó con carbón activado obtenido a partir de cáscaras de coco. Se realizaron ensayos de adsorción en dinámico con unas concentraciones de limoneno de 270 ppm v/v, es decir, muy superior a la concentración utilizada en esta tesis (50 ppm v/v). Las capacidades de adsorción obtenidas, son de 108 y 152 mg g⁻¹. Ninguno de los dos estudios define relación alguna entre la capacidad de adsorción del limoneno y las características texturales y químicas de los adsorbentes.

Tabla 1.2. Resumen de los estudios relacionados con la adsorción de la MEK (CA: Carbón Activado, FCA: Fibra de Carbón Activado, CAG: Carbón Activado Granular, S_{BET} : Área superficial BET, $V-DR_{N_2}$: Volumen de microporos obtenido aplicando la ecuación de Dubinin-Raduskevich, HR: Humedad Relativa, x/M : Capacidad de Adsorción, NE: No Especificado).

Referencia	Tipo de CA y Precursor	Método	Cantidad de CA (mg)	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	$V-DR_{N_2}$ ($cm^3 g^{-1}$)	T ($^{\circ}C$)	[COV] (ppm v/v)	Caudal ($mL min^{-1}$)	HR (%)	x/M ($mg g^{-1}$)
[70]	Telas de CA (NE)	Estático	10-30	730-1860	NE	25±1	10-650	-	NE	235-260
[56]	CA comercial (NE)	Dinámico	50	783-851	NE	30±1	500-1470	2000	NE	214
[71]	FCA (Rayón)	Estático	200	640-1680	0.172-0.432	25±,5	50	-	NE	191-776
[72]	FCA (Rayón)	Dinámico	200	640-1680	0.172-0.432	30	50-1000	60	NE	Gráficos (curvas de ruptura)
[51]	CAG (Lignina de eucalipto)	Estático	10	1273-1853	0.39-0.57	20	4000	100	NE	280-400
[53]	CAG (Bituminoso) CAG (Cáscaras de coco)	Estático	4-50	NE	NE	20±1	67-336	-	NE	Gráficos (isotermas adsorción)
[52]	CAG (NE) CAG (Cáscaras de coco)	Dinámico	200	636-892	NE	80	10.000-15.000	40	NE	216-318
[86]	CAG comercial	Dinámico	NE	1000	NE	25	NE	200	NE	600-1000

Tabla 1.3. Resumen de los estudios relacionados con la adsorción del limoneno (CA: Carbón Activado, FCA: Fibra de Carbón Activado, CAG: Carbón Activado Granular, S_{BET} : Área superficial BET, $V\text{-DR}_{\text{N}_2}$: Volumen de microporos obtenido aplicando la ecuación de Dubinin-Raduskevich, HR: Humedad Relativa, x/M : Capacidad de Adsorción, NE: No Especificado).

Referencia	Tipo de CA y Precursor	Método	Cantidad de CA (mg)	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	$V\text{-DR}_{\text{N}_2}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	T ($^{\circ}\text{C}$)	[COV] (ppm v/v)	Caudal (mL min^{-1})	HR (%)	x/M (mg g^{-1})
[73]	CAG (Cáscaras de coco)	Dinámico	30	NE	NE	NE	270	40	50	152±10
[74]	CAG (Cáscaras de coco)	Dinámico	20	NE	NE	24	270	160	50	108

1.3.4 Adsorción multicomponente

Se han encontrado en la bibliografía pocos estudios relacionados con la adsorción de mezclas de COVs con materiales carbonosos. Algunos estudios se han basado en el desarrollo y la simulación de modelos con la finalidad de predecir la adsorción en sistemas multicomponente a partir de datos de adsorción monocomponente [87-88]. Otros, se han basado en el estudio de los datos experimentales obtenidos a partir de ensayos de adsorción en dinámico de mezclas de COVs. Estos trabajos, se presentan en la Tabla 1.4.

Tabla 1.4. Resumen de los estudios referentes a adsorción multicomponente encontrados en la bibliografía (NE: No Especificado, CA: Carbón Activado, COVs: Compuestos Orgánicos Volátiles, [COV] concentración de COVs estudiada, T: Temperatura).

Referencia	Tipo de CA	COVs	[COV] (ppm v/v)	T (°C)	Caudal (mL min ⁻¹)
[89]	Carbón activado granulado Fibra de carbón activado	Tolueno MEK n-hexano	1747- 15859	25	NE
[65]	Carbón activado granulado	Gas de vertedero	NE	24	674
[90]	Carbones activados: Comerciales Activados con vapor Activados con KOH/NaOH	Benceno Tolueno	200	25	90
[91]	Carbón comercial	Etanol- diclorometano MEK Tolueno	100	20	200
[92]	Antracita	Tolueno Etil acetato Benceno	NE	20	833.33
[93]	Carbón comercial modificado con H ₃ PO ₄	Tolueno MEK	1 mol %	25	40

De entre ellos, se destacan dos estudios en los que se emplean condiciones de ensayo de adsorción multicomponente más parecidos a los realizados en esta tesis, en relación al caudal (250 mL min⁻¹) y la concentración de COVs utilizados (100 ppm v/v de MEK y tolueno, y 50 ppm v/v de limoneno).

Lillo-Ródenas *et al.* [90] estudiaron la adsorción de una mezcla de tolueno y benceno, con una concentración de 200 ppm v/v de cada uno y un caudal de 90 mL min⁻¹ de helio. Utilizaron distintos tipos de carbones activados (comerciales,

carbones activados con vapor, y carbones activados con KOH/NaOH). Realizaron pruebas de adsorción en dinámico y estudió la relación entre las características texturales de los carbones y su capacidad de adsorción multicomponente. En este estudio se concluyó que los carbones activados químicamente tenían una alta capacidad de eliminación para mezclas de tolueno y benceno, y que el volumen de microporos más estrechos (< 0.7 nm) de los materiales es una característica importante para la adsorción de mezclas de COVs.

Qi *et al.* [91] estudiaron la adsorción de mezclas binarias de etanol-diclorometano, MEK y tolueno con concentraciones de 100 ppm v/v de los distintos compuestos, y con un caudal de 200 mL min^{-1} . Utilizaron un carbón activado comercial, BPL (Calgon Carbon Corp). Realizaron pruebas de adsorción en dinámico con distintas concentraciones de vapor de agua, ya que el objetivo principal del estudio es analizar el efecto de la humedad relativa en la adsorción multicomponente de COVs. Se concluyó que la adsorción de compuestos orgánicos se ve altamente afectada por la presencia de vapor de agua cuando la humedad relativa es superior a 60-80 %. No obstante, el efecto de la HR depende de las propiedades químicas de los compuestos a adsorber: en el caso de compuestos hidrofílicos, el agua y el compuesto se co-adsorben a humedades relativas bajas, y compiten a humedades relativas altas. En el caso de compuestos hidrofóbicos, estos compiten por los sitios de adsorción con el vapor de agua a todos los niveles de humedad relativa.

1.4 REGENERACIÓN DE CARBONES ACTIVADOS SATURADOS MEDIANTE PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN CON H_2O_2

La viabilidad económica de la aplicación de un sistema de adsorción con carbón activado depende en gran parte de la regeneración y el reciclaje del adsorbente una vez la capacidad de adsorción de este se ha alcanzado [94]. En la actualidad existen distintos métodos para el tratamiento y la regeneración de carbones activados con compuestos orgánicos, pero el más utilizado es el proceso de regeneración térmica mediante la inyección directa de vapor de agua [67, 95-99].

El proceso de regeneración por vía térmica requiere fuertes inversiones, y las pérdidas de carbón pueden llegar hasta del 10 % por ciclo de regeneración. Es decir, después de unas 10-12 regeneraciones, estadísticamente, se perdería toda la masa de carbón inicial. A la vez, la capacidad de adsorción del carbón regenerado es algo inferior a la del nuevo carbón [100].

Debido a los altos costes de la regeneración térmica y la desventaja de no poder realizarla *in-situ*, en los últimos años el número de estudios relacionados con nuevas tecnologías de regeneración de carbones activados ha aumentado de forma considerable. Uno de los campos más estudiados ha sido la aplicación de procesos avanzados de oxidación (PAOs) [94, 101-106]. Estos procesos se basan en la generación de radicales libres, principalmente radicales hidroxilo (OH^\cdot), que reaccionan fácilmente con compuestos orgánicos (las constantes de velocidad de reacción varían entre 10^6 y $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Las ventajas de este tipo de proceso son que la regeneración tiene lugar *in-situ* y que los PAOs han demostrado ser muy eficientes en la oxidación de compuestos orgánicos [102].

El proceso de regeneración propuesto en esta tesis (Capítulos 5 y 6) es la combinación de la técnica de adsorción con la destrucción de los contaminantes adsorbidos *in-situ* y la restauración (cuando menos parcial) de la capacidad de adsorción del material. Se trataría de un proceso que combinaría la utilización del carbón activado y H_2O_2 como agente oxidante para la eliminación de compuestos orgánicos en fase gas.

Este proceso se basa en los PAOs y en las propiedades superficiales de los carbones activados. En este caso, el carbón activado actuaría como catalizador heterogéneo en la descomposición de H_2O_2 generando OH^\cdot capaces de degradar los COVs adsorbidos en la superficie del carbón, según el esquema presentado en la Figura 1.3.

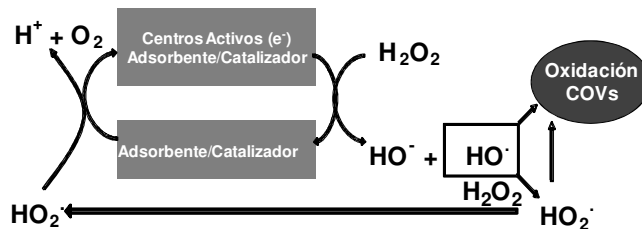


Figura 1.3. Esquema del proceso de regeneración propuesto, donde el carbón activado actuaría como catalizador de la descomposición del H_2O_2 , generando OH^\cdot que oxidarían los COVs previamente adsorbidos a la superficie del carbón.

Existen distintos estudios los cuales combinan la utilización de carbones activados y los PAOs. En la Tabla 1.5 se presentan los estudios más relevantes encontrados en la

bibliografía, relacionados con la regeneración de carbones activados saturados mediante PAOs que utilizan H_2O_2 .

Como se puede observar, la mayoría de estudios combinan el H_2O_2 con otro promotor de OH^\cdot (además del carbón activado) como Fe, UV o O_3 . La mayoría de COVs utilizados en los estudios citados son compuestos polares. Finalmente, las eficiencias de regeneración obtenidas, varían de forma significativa (5-99 %) según el sistema de regeneración, el material adsorbente y los compuestos estudiados.

Tabla 1.5. Resumen de los estudios relacionados con la regeneración de carbones activados mediante PAOs que utilizan H₂O₂. (Ref: referencia, NE: No Especificado; CA: Carbón Activado; Ads: Adsorción; Oxd: Oxidación; Red: Reducción)

Ref	Sistema oxidante	Compuesto y Adsorbentes	Condiciones experimentales	Observaciones	Eliminación (%)
[102]	H ₂ O ₂ /O ₃ H ₂ O ₂ /UV	TCE CA comercial 2 Resinas: A-572F A-563	Adsorción con RSSCT a 12-14 °C Regeneración: 1. CA con H ₂ O ₂ /O ₃ 2. A-563 con H ₂ O ₂ /O ₃ 3. A-572F con H ₂ O ₂ /UV (25 °C) 4. A-563 con H ₂ O ₂ /UV (Alta temperatura)	La oxidación tiene lugar en la fase acuosa, y la velocidad de reacción parece estar limitada por la lenta velocidad de la desorción de orgánicos, y no por la cinética de la reacción. La pérdida de capacidad de eliminación se atribuye a TCE o subproductos que permanecen adsorbidos.	1. NE 2. 10 3. 100 4. 35
[107]	H ₂ O ₂ /UV	Fenol CAG	Isotermas de adsorción con y sin H ₂ O ₂ [H ₂ O ₂]=cantidad estequiometría necesaria para oxidar el fenol adsorbido pH= 3-11 25 °C	Se estudian dos procesos: 1. Adsorción 2. Adsorción + Oxidación La oxidación consiste en que el fenol adsorbido se desorbe en fase acuosa, donde se aplica el tratamiento UV/H ₂ O ₂ .	1. 56 2. 92.5
[103]	H ₂ O ₂ /CA	Benceno Etil acetato CA comercial	Medio ácido (H ₂ SO ₄) Reacción a distintas temperaturas: 20 °C, 80 °C y 3 horas de ebullición	Compara la regeneración con H ₂ O ₂ , con la regeneración térmica, electroquímica y con KMnO ₄ como agente oxidante. Las máximas eficiencias se obtienen con la temperatura más elevada.	Benceno: 47-83 Etil acetato: 59-68
[94]	Fenton H ₂ O ₂ /CA	Compuestos organoclorados CA comercial	Carbón impregnado con compuestos organoclorados pH = 3 (H ₂ SO ₄) 25 °C Relación molar organoclorados/H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ = 1/25/0.6	Estudio del efecto del tratamiento Fenton en las propiedades físicas y químicas del CA.	Fenton: >90 H ₂ O ₂ : <5

Tabla 1.5. (Continuación)

Ref	Sistema oxidante	Compuesto y Adsorbentes	Condiciones experimentales	Observaciones	Eliminación (%)
[104]	Fenton	MTBE CA comercial	0.03-0.032 moles H ₂ O ₂ g ⁻¹ CAG [Fe]= 0.6 g L ⁻¹ pH= 2.5 La solución de H ₂ O ₂ y Fe pasa a través del CAG con un caudal de 225-250 mL min ⁻¹	El Fe se va acumulando en el CAG El CAG desprende Mn el cual desfavorece la descomposición catalítica de H ₂ O ₂ . La oxidación de MTBE tiene lugar tanto en la solución como en los sitios de adsorción. La disminución del valor de S _{BET} debido al tratamiento Fenton es 5 veces mayor cuando no hay presencia de MTBE adsorbida.	91 después de dos ciclos de adsorción/oxidación
[108]	Fenton	TCE MTBE 2CP CA con Fe	0.013 moles H ₂ O ₂ g ⁻¹ CAG 22 °C pH = 2.5-3.5 Hidroxilamina (sólo en el tratamiento de reducción) Se estudian dos tipos de tratamiento para cada compuesto: 1. Reducción/oxidación 2. Oxidación	Estudio del efecto del enriquecimiento de Fe en el CAG. Comparación de las Isotermas de Freundlich.	MTBE: 1. 69 2. 68 TCE: 1. 60 2. 6 2CP: 1. 77 2. 64
[109]	Fenton	MTBE CA comercial	Enriquecimiento del CA con distintas cargas de Fe [H ₂ O ₂]=15.9 g L ⁻¹ pH = 3	Optimización de la carga de Fe del CA necesaria para una mejor regeneración.	2-29
[105]	Oxidación húmeda con H ₂ O ₂ y CA	TCE CA comercial	pH= 2.5-4 (H ₂ SO ₄) 150 °C Experimento en continuo: 0.25 mL min ⁻¹ de solución de 50 g L ⁻¹ H ₂ O ₂	Isotermas de Freundlich. Estudia el efecto de la temperatura (150, 165 y 185 °C) y el pH (2.5, 3 y 4) en la oxidación.	39-71

Tabla 1.5. (Continuación)

Ref	Sistema oxidante	Compuesto y Adsorbentes	Condiciones experimentales	Observaciones	Eliminación (%)
[106]	UV/H ₂ O ₂ /CA	Acetona Alcohol Isopropilo (IPA) CA comercial	Adsorción en columna Recirculación de agua tratada con UV/H ₂ O ₂ a través de la columna pH= 4.7 y 10 Oxidación H ₂ O ₂ /UV sin CA	Las oxidaciones con la presencia de CAG son más rápidas, lo que confirma el poder catalítico del CA.	Acetona:99 IPA: >99
[110]	Fenton	MTBE CA comercial	El CA se utiliza con distintos tamaños de partícula. El CA contiene 6710 mg Fe Kg ⁻¹ [H ₂ O ₂] = 19.5 g L ⁻¹ pH = 3.4-3.5	Efectos del tamaño de partícula y del pretratamiento ácido del carbón en la regeneración del CA saturado con MTBE mediante el mecanismo Fenton. La cinética de reacción de H ₂ O ₂ es inversamente proporcional al tamaño de partícula.	42-72
[111]	Fenton	MTBE CA comercial	[H ₂ O ₂] = 15.9 mg H ₂ O ₂ L ⁻¹ pH = 2.6-3	Estudio del efecto de distintas formas de Fe para el enriquecimiento del CA. Aumenta la oxidación con el aumento de temperatura, pero no se encuentra una tendencia clara entre los contra-iones del Fe y la reacción de H ₂ O ₂ .	30-75

1.4.1 El carbón activado como catalizador del proceso de descomposición de H_2O_2

Los estudios enumerados hasta el momento estudian los PAOs como proceso de regeneración de carbones activados saturados. En ninguno de ellos se estudia el papel del carbón activado como catalizador del proceso de regeneración.

Uno de los objetivos de esta tesis ha sido el estudio del efecto de la química superficial de carbones activados en la descomposición radicalaria de H_2O_2 para la oxidación de COVs adsorbidos en la superficie del carbón, por lo tanto se ha realizado una revisión bibliográfica de estudios dónde se utilizaba el carbón activado como catalizador del proceso de descomposición de H_2O_2 .

El uso de carbones activados en procesos de catálisis heterogénea ha aumentado en los últimos tiempos. En la mayor parte de estudios, el carbón activado es utilizado como soporte para los catalizadores propiamente dichos, pero existen también estudios, dónde el propio carbón activado actúa como catalizador [112].

En este apartado, se han recogido los estudios basados en el uso de carbones activados como catalizadores para la descomposición del H_2O_2 . Los puntos más relevantes de cada uno de estos estudios, se recogen en la Tabla 1.6.

A partir de los estudios recogidos, se llega a concluir que la descomposición del H_2O_2 en carbones activados depende tanto de la porosidad del carbón como de las propiedades químicas de su superficie. La primera característica, estaría relacionada con la difusión de las moléculas de H_2O_2 en el propio carbón; se cree que una mayor área superficial y desarrollo de la porosidad mejoran la reacción heterogénea catalizada por los sitios activos de la superficie del carbón. Por otro lado, la presencia de grupos superficiales adquiridos durante el proceso de preparación del carbón o su posterior tratamiento, tienen igualmente influencia en el proceso de descomposición.

De los estudios enumerados, cabe destacar el de Rey *et al.* [116], en el cual se estudia el papel de la química superficial del carbón en su actividad catalítica frente al proceso de oxidación con H_2O_2 . En este estudio, se definen tres posibles distribuciones de los grupos oxigenados del carbón: uniforme, *egg-shell* (se encuentran distribuidos a la parte más externa de la superficie) y *egg-yolk* (se encuentran distribuidos a la parte más interna de la superficie). Se observa que la

distribución *egg-shell* parece ser la más beneficiosa para la actividad catalítica del carbón. Finalmente, el carbón activado con este tipo de distribución, es tratado a distintas condiciones con la finalidad de modificar sus propiedades químicas, observando que la variación de los grupos oxigenados superficiales, por si misma, no afecta de forma importante en la actividad catalítica del carbón.

Tabla 1.6. Resumen de los estudios relacionados con el uso de carbones activados como catalizadores para la descomposición de H₂O₂. (Ref: referencia, CA: Carbón Activado; NE: No Especificado)

Ref	Compuesto y Carbón Activado	Condiciones experimentales		Observaciones
[113]	12 CA preparados a partir de huesos de aceitunas	20 mL H ₂ O ₂ ([H ₂ O ₂]=0.80 moles L ⁻¹). 20 mL agua destilada. 20 mg CA. 30 °C.		La descomposición de H ₂ O ₂ con CA sigue una cinética de primer orden. El aumento de la acidez superficial de los CAs provoca un efecto adverso en la descomposición del H ₂ O ₂ . La actividad catalítica parece reducirse progresivamente con el desarrollo de la porosidad. La reacción depende del pH de la superficie del carbón, más que de su porosidad (carbones básicos –activados con vapor o NH ₄ Cl- presentan más actividad catalítica que carbones más ácidos –impregnados con H ₃ PO ₄ o tratados térmicamente-).
[114]	4-Clorofenol (4CP) CA tratado con: 1. Milli-Q 2. H ₂ O ₂ 3. HNO ₃	30 °C 150 mL CA H ₂ O ₂	30 °C 200 mL CA saturado H ₂ O ₂	La descomposición de H ₂ O ₂ con el CA saturado sigue una cinética de primer orden, pero la velocidad es más lenta que con el CA sin saturar. El cambio de la química superficial del CA influye en la descomposición del H ₂ O ₂ así como en la oxidación del 4CP. Los grupos ácidos superficiales realizan un papel importante, ya que reducen la actividad catalítica del carbón frente al H ₂ O ₂ , pero aumentan la eficiencia de degradación del 4CP. La degradación del 4CP es independiente a la concentración inicial de H ₂ O ₂ , pero la cantidad de 4CP eliminado es proporcional a la descomposición de H ₂ O ₂ .
[115]	TCE MTBE TCP CA comercial	pH=3 [H ₂ O ₂]= 67 mM		Reacción Fenton homogénea para determinar K _{OH} de los compuestos orgánicos. La reactividad del sistema CA/H ₂ O ₂ se atribuye a la catálisis heterogénea con CA. La oxidación tiene lugar en el volumen de poros acuoso, no en los sitios de adsorción. La descomposición del H ₂ O ₂ disminuye con la presencia de compuestos adsorbidos.

Tabla 1.6. (Continuación)

Ref	Compuesto y Carbón Activado	Condiciones experimentales		Observaciones
[116]	Fenol CA comercial con y sin Fe	Ensayos cortos 50 mL [Fenol]=100 mg L ⁻¹ [H ₂ O ₂]=500 mg L ⁻¹ 25 mg catalizador pH= 3-5-7 25-50-70 °C	Larga duración: 1 L [Fenol]=100 mg L ⁻¹ [H ₂ O ₂]=500 mg L ⁻¹ 5g catalizador pH= 3 50 °C	El CA sin Fe impregnado presenta actividad catalítica frente al H ₂ O ₂ , pero no hay oxidación, se genera O ₂ . Con el CA impregnado con Fe, con H ₂ O ₂ se obtiene una mayor eliminación de TOC y una mayor conversión de H ₂ O ₂ . La eliminación de TOC es mayor a temperatura más elevada. A pH 5 y 7, el H ₂ O ₂ se descompone generando O ₂ . Después de 20 horas, el catalizador pierde actividad catalítica. Se atribuye a la lixiviación del Fe y al bloqueo de sitios activos debido a depósitos poliméricos.
[117]	Fenol 3 CA comerciales Uno de los CA tratado: 1. Térmicamente 2. HCl 3. HCl y térmicamente	50 mL [Fenol]=100 mg L ⁻¹ [H ₂ O ₂]= 500 mg L ⁻¹ 50 °C pH= 3 CA: 0.5 g L ⁻¹		La superficie de los carbones activados promueve la descomposición de H ₂ O ₂ a O ₂ no reactivo en vez de OH ⁻ dependiendo de la cantidad y la naturaleza de los grupos oxigenados y su accesibilidad. Una superficie básica con grupos pirona juntamente con un buen desarrollo de la porosidad dando lugar a una distribución tipo <i>egg-shell</i> de los grupos oxigenados del carbón, parece ser beneficioso para la actividad catalítica. La presencia de Fe en la fracción inorgánica tiene un efecto significativo. Aunque, por si mismo, no puede explicar las diferencias entre carbones, ya que carbones con contenidos de Fe similares, dan actividades catalíticas muy diferentes.
[118]	CA tratado con: 1. HNO ₃ 2. KMnO ₄ 3. H ₂ O ₂	50 mL 25 °C [H ₂ O ₂]= 0.1 moles L ⁻¹ pH=2-10 CA: 2 10 ⁻³ g mL ⁻¹ H ₂ O ₂		La superficie del CA se modifica químicamente durante la descomposición de H ₂ O ₂ . Los sitios activos corresponden a grupos funcionales básicos o reductores, ya que el tratamiento del CA con oxidantes fuertes (KMnO ₄ y H ₂ O ₂) disminuye la velocidad de descomposición.

Tabla 1.6. (Continuación)

Ref	Compuesto y Carbón Activado	Condiciones experimentales	Observaciones
[119]	3 CA comerciales	500 mg L ⁻¹ de CA [Fenol]= 1000 mg L ⁻¹ [H ₂ O ₂]= 500 mg L ⁻¹	La descomposición de H ₂ O ₂ sigue una cinética de primer orden. La estructura porosa y la composición de la superficie de los adsorbentes influyen en la distribución del Fe en estos catalizadores. Una distribución del Fe más homogénea resulta en una mayor actividad catalítica.
[120]	Chromotrope 2R (C2R) CA tratado con: 1. HNO ₃ 2. H ₂ O ₂ 3. H ₂ SO ₄	[C2R]= 100 mg L ⁻¹ [H ₂ O ₂]= 34.6 mM 50 °C pH=3 CA: 0.5 g L ⁻¹	Los carbones tratados con H ₂ SO ₄ presentan una mayor eficiencia catalítica. El carácter básico del CA favorece la eficiencia del catalizador. Los grupos superficiales sulfurados aumentan la eficiencia catalítica, favorecen la generación de OH ⁻ cerca del contaminante.
[121]	Fenol CA con Fe	50 mL [Fenol]=100 mg L ⁻¹ [H ₂ O ₂]= 500 mg L ⁻¹ 50 °C pH= 3 CA: 0.5 g L ⁻¹	El aumento de actividad catalítica cuando la temperatura de calcinación es más alta, se debe a los cambios producidos por el tratamiento térmico en la cantidad y distribución de los grupos de oxígeno superficiales, principalmente grupos carboxílicos, anhídridos y lactonas. El tratamiento térmico en atmósfera de aire aumenta las lactonas, disminuye los grupos carboxílicos y anhídridos, y disminuye el pH de la solución acuosa. Este tratamiento aumenta la descomposición de H ₂ O ₂ a OH ⁻ . Ni el pH de la solución, ni los grupos de oxígeno superficiales por sí mismos, parecen ser los responsables de la actividad catalítica.
[122]	Fenol CA comercial	[Fenol]=1000 mg L ⁻¹ [H ₂ O ₂]= 5000 mg L ⁻¹ 127 °C pH=3.5 CA: 2.5 g Q _{O₂} =91.6 N mL min ⁻¹	La oxidación catalítica húmeda por aire promovida con H ₂ O ₂ con CA como catalizador es eficiente para la detoxificación de aguas con fenol. Las rápidas velocidades de oxidación y mineralización se deben a la iniciación de la reacción por los radicales hidroperóxidos, generados con la reacción de H ₂ O ₂ con el O ₂ adsorbido. El O ₂ adsorbido impide la adsorción de H ₂ O ₂ , y por lo tanto minimiza su consumo ineficiente.

Tabla 1.6. (Continuación)

Ref	Compuesto y Carbón Activado	Condiciones experimentales	Observaciones
[123]	Etileno glicol CA comercial	200 mL solución etileno glicol 25 °C H ₂ O ₂ , FeCl ₃ H ₂ O y/o CA se añaden simultáneamente	La descomposición de H ₂ O ₂ en presencia de CA sigue una cinética de primer orden, respecto a la concentración inicial de H ₂ O ₂ , y aumenta con el aumento de concentración de CA. No se producen OH [·] . La acidez de la solución tiene el papel más importante en el sistema de oxidación catalítico, ya que disminuye la actividad catalítica frente a H ₂ O ₂ . La actividad catalítica se ve afectada por la presencia de fenol adsorbido. Aparentemente el fenol bloquea los sitios catalíticos que reaccionan con el H ₂ O ₂ .

1.5 BIBLIOGRAFÍA

- [1] CEN, "European Standard EN 13725," in *Air quality - Determination of odor concentration by dynamic olfactometry*, ed. Brussels, Belgium, 2003.
- [2] *Llei 3/1998, de la Intervenció Integral de l'Administració Ambiental*, 3/1998, 1998.
- [3] G. d. Catalunya. (2010, 01). *Avantprojecte de llei de qualitat odorífera*. Disponible:
<http://www20.gencat.cat/docs/dmah/Home/Ambits%20dactuacio/Atmosfera/Contaminacio%20odorifera/Avantprojecte%20de%20lleis/avantprojecte.pdf>
- [4] T. Hvitved-Jacobsen and J. Vollertsen, "Odour formation in sewer networks," in *Odours in Wastewater Treatment-Measurement, Modelling and Control*. vol. International Water Association, R. Stuetz and F. B. Frechen, Eds., ed, 2001.
- [5] I. Hernández, C. Pujol, J. M. Pintó, I. Valor, J. Comella, A. Güell, E. Fernández, F. Calvo, M. Almarcha, J. M. Tarrats, E. Castells and O. Soler, "Les Olors: Control i Tractament," in *Jornada "Les Olors: Control i Tractament"*, 2004.
- [6] P. Gostelow, S. A. Parsons and R. M. Stuetz, "Odour measurements for sewage treatment works," *Water research*, vol. 35, pp. 579-597, 2001.
- [7] A. Palma, I. Bolil, S. Nadal, J. I. Olivella, I. Hernández, M. Rodríguez, J. Colomines, O. Santa Coloma, R. Rabella, S. Alier, M. T. Bomboí, T. Oller, M. Crespo, M. Almarcha and I. Gonzalvo, "Compostos Orgànics Volàtils a l'Atmosfera," *Suport a la gestió Ambiental d'activitats en el Municipi-SAM*, vol. 10, 2004.
- [8] F. Dincer and A. Muezzinoglu, "Odor-causing volatile organic compounds in wastewater treatment plant units and sludge management areas," *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, vol. 43, pp. 1569-1574, 2008.
- [9] Metrofang, "Informe sobre mejoras ambientales en la instalación de secado térmico de lodos de la depuradora del Besos," 2003.
- [10] P. Hunter and T. S. Oyama, *Control of Volatile Organic Compound Emissions*. New York: John Wiley & Sons, INC., 2000.

- [11] E. C. Moretti, "Reduce VOC and HAP emissions," *Chemical Engineering Progress*, vol. 98, pp. 30-40, 2002.
- [12] A. Environmental Protection, "Boletín Técnico: Seleccionando un Sistema de Adsorción para COV: ¿Carbón, Zeolita, o Polímeros?," U.S. Environmental Protection Agency (EPA), United States 1999.
- [13] J. H. Siegel, "Feature Report: VOC control options," *Chemical Engineering*, vol. 103, pp. 92-96, 1996.
- [14] E. C. Moretti. (1993) VOC Control: Current Practices and Future Trends. *Chemical Engineering Progress*. 20-26.
- [15] P. N. Cheremisinoff and F. Ellerbusch, *Carbon Adsorption Handbook* vol. Ann Arbor Science. Michigan, 1980.
- [16] J. de D. López-González, F. Martínez-Vilchez and F. Rodríguez-Reinoso, "Preparation and characterization of active carbons from olive stones," *Carbon*, vol. 18, pp. 413-418, 1980.
- [17] D. Cazorla-Amorós, D. Ribes-Pérez, M. C. Román-Martínez and A. Linares-Solano, "Selective porosity development by calcium-catalyzed carbon gasification," *Carbon*, vol. 34, pp. 869-878, 1996.
- [18] K. Gergova and S. Eser, "Effects of activation method on the pore structure of activated carbons from apricot stones," *Carbon*, vol. 34, pp. 879-888, 1996.
- [19] M. J. Muñoz-Guillena, M. J. Illán-Gómez, J. M. Martín-Martínez, A. Linares-Solano and C. Salinas-Martínez De Lecea, "Activated carbons from Spanish coals. 1. Two-stage CO₂ activation," *Energy & Fuels*, vol. 6, pp. 9-15, 1992.
- [20] M. Smisek and S. Cerny, *Activated carbon: Manufacture, properties and applications*. New York: Elsevier Publishing Co., 1970.
- [21] H. Jankowska, A. Swiatkewski and J. Choma, *Active Carbon*. New York: Ellis Horwood, 1991.
- [22] F. Rouquerol, J. Rouquerol and K. S. W. Sing, *Adsorption of powders and porous solids*. London: Academic Press, 1999.
- [23] R. C. Bansal, J. B. Donnet and H. F. Stoeckli, *Active Carbon*. New York: Marcel Dekker, Inc., 1988.

- [24] M. J. Illán-Gómez, A. García-García, C. Salinas-Martínez De Lecea and A. Linares-Solano, "Activated carbons from Spanish coals. 2. Chemical activation," *Energy and Fuels*, vol. 10, pp. 1108-1114, 1996.
- [25] M. Seredych and T. J. Bandosz, "Sewage sludge as a single precursor for development of composite adsorbents/catalysts," *Chemical Engineering Journal*, vol. 128, pp. 59-67, 2007.
- [26] M. Inguanzo, A. Domínguez, J. A. Menéndez, C. G. Blanco and J. J. Pis, "On the pyrolysis of sewage sludge: The influence of pyrolysis conditions on solid, liquid and gas fractions," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 63, pp. 209-222, 2002.
- [27] P. C. Chiang and J. H. You, "Use of sewage sludge for manufacturing adsorbents," *Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 65, pp. 922-927, 1987.
- [28] A. Méndez, G. Gascó, M. M. A. Freitas, G. Siebielec, T. Stuczynski and J. L. Figueiredo, "Preparation of carbon-based adsorbents from pyrolysis and air activation of sewage sludges," *Chemical Engineering Journal*, vol. 108, pp. 169-177, 2005.
- [29] C. Liu, Z. Tang, Y. Chen, S. Su and W. Jiang, "Characterization of mesoporous activated carbons prepared by pyrolysis of sewage sludge with pyrolusite," *Bioresource Technology*, vol. 101, pp. 1097-1101, 2010.
- [30] K. M. Smith, G. D. Fowler, S. Pullket and N. J. D. Graham, "Sewage sludge-based adsorbents: A review of their production, properties and use in water treatment applications," *Water research*, vol. 43, pp. 2569-2594, 2009.
- [31] S. Rio, C. Faur-Brasquet, L. Le Coq, P. Courcoux and P. Le Cloirec, "Experimental design methodology for the preparation of carbonaceous sorbents from sewage sludge by chemical activation - application to air and water treatments," *Chemosphere*, vol. 58, pp. 423-437, Jan 2005.
- [32] A. Ros, M. A. Lillo-Ródenas, E. Fuente, M. A. Montes-Morán, M. J. Martín and A. Linares-Solano, "High surface area materials prepared from sewage sludge-based precursors," *Chemosphere*, vol. 65, pp. 132-140, 2006.
- [33] A. Ros, M. A. Lillo-Ródenas, C. Canals-Batlle, E. Fuente, M. A. Montes-Morán, M. J. Martín and A. Linares-Solano, "A new generation of sludge-based adsorbents for H₂S abatement at room temperature," *Environmental Science and Technology*, vol. 41, pp. 4375-4381, 2007.

- [34] A. Linares-Solano, C. Salinas Martínez de Lecea, J. Alcaniz-Monge and D. Cazorla-Amoros, "Further advances in characterization of microporous carbons by physical adsorption of gases," *Tanso*, vol. 185, pp. 316-325, 1998.
- [35] M. A. Lillo-Ródenas, A. Ros, E. Fuente, M. A. Montes-Morán, M. J. Martin and A. Linares-Solano, "Further insights into the activation process of sewage sludge-based precursors by alkaline hydroxides," *Chemical Engineering Journal*, vol. 142, pp. 168-174, 2008.
- [36] M. J. Martin, A. Artola, M. D. Balaguer and M. Rigola, "Activated carbons developed from surplus sewage sludge for the removal of dyes from dilute aqueous solutions," *Chemical Engineering Journal*, vol. 94, pp. 231-239, 2003.
- [37] C. Jindarom, V. Meeyoo, B. Kitiyanan, T. Rirksomboon and P. Rangsunvigit, "Surface characterization and dye adsorptive capacities of char obtained from pyrolysis/gasification of sewage sludge," *Chemical Engineering Journal*, vol. 133, pp. 239-246, 2007.
- [38] F. Rozada, L. F. Calvo, A. I. García, J. Martín-Villacorta and M. Otero, "Dye adsorption by sewage sludge-based activated carbons in batch and fixed-bed systems," *Bioresource Technology*, vol. 87, pp. 221-230, 2003.
- [39] X. Wang, N. Zhu and B. Yin, "Preparation of sludge-based activated carbon and its application in dye wastewater treatment," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 153, pp. 22-27, 2008.
- [40] F. Rozada, M. Otero, A. Morán and A. I. García, "Adsorption of heavy metals onto sewage sludge-derived materials," *Bioresource Technology*, vol. 99, pp. 6332-6338, 2008.
- [41] F. S. Zhang, J. O. Nriagu and H. Itoh, "Mercury removal from water using activated carbons derived from organic sewage sludge," *Water research*, vol. 39, pp. 389-395, Jan-Feb 2005.
- [42] L. Yu and Q. Zhong, "Preparation of adsorbents made from sewage sludges for adsorption of organic materials from wastewater," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 137, pp. 359-366, 2006.
- [43] V. M. Monsalvo, A. F. Mohedano and J. J. Rodriguez, "Activated carbons from sewage sludge. Application to aqueous-phase adsorption of 4-chlorophenol," *Desalination*, vol. 277, pp. 377-382, 2011.
- [44] Z. H. Pan, J. Y. Tian, G. R. Xu, J. J. Li and G. B. Li, "Characteristics of adsorbents made from biological, chemical and hybrid sludges and their

- effect on organics removal in wastewater treatment," *Water research*, vol. 45, pp. 819-827, 2011.
- [45] A. Ros, M. A. Montes-Moran, E. Fuente, D. M. Nevskaia and M. J. Martin, "Dried sludges and sludge-based chars for H₂S removal at low temperature: Influence of sewage sludge characteristics," *Environmental Science and Technology*, vol. 40, pp. 302-309, 2006.
- [46] G. Q. Lu and D. D. Lau, "Characterisation of sewage sludge-derived adsorbents for H₂S removal. Part 2: Surface and pore structural evolution in chemical activation," *Gas Separation and Purification*, vol. 10, pp. 103-111, 1996.
- [47] A. Bagreev, D. C. Locke and T. J. Bandosz, "H₂S adsorption/oxidation on adsorbents obtained from pyrolysis of sewage-sludge-derived fertilizer using zinc chloride activation," *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 40, pp. 3502-3510, 2001.
- [48] A. Bagreev and T. J. Bandosz, "H₂S adsorption/oxidation on materials obtained using sulfuric acid activation of sewage sludge-derived fertilizer," *Journal of colloid and interface science*, vol. 252, pp. 188-194, 2002.
- [49] C. Canals-Batlle, A. Ros, M. A. Lillo-Ródenas, E. Fuente, M. A. Montes-Morán, M. J. Martin and A. Linares-Solano, "Carbonaceous adsorbents for NH₃ removal at room temperature," *Carbon*, vol. 46, pp. 176-178, 2008.
- [50] Q. Wen, C. Li, Z. Cai, W. Zhang, H. Gao, L. Chen, G. Zeng, X. Shu and Y. Zhao, "Study on activated carbon derived from sewage sludge for adsorption of gaseous formaldehyde," *Bioresource Technology*, vol. 102, pp. 942-947, 2011.
- [51] J. Rodríguez-Mirasol, J. Bedia, T. Cordero and J. Rodríguez, "Influence of water vapor on the adsorption of VOCs on lignin-based activated carbons," *Separation Science and Technology*, vol. 40, pp. 3113-3135, 2005.
- [52] K. J. Kim, C. S. Kang, Y. J. You, M. C. Chung, M. W. Woo, W. J. Jeong, N. C. Park and H. G. Ahn, "Adsorption-desorption characteristics of VOCs over impregnated activated carbons," *Catalysis Today*, vol. 111, pp. 223-228, 2006.
- [53] D. Kim, Z. Cai and G. A. Sorial, "Determination of gas phase adsorption isotherms-a simple constant volume method," *Chemosphere*, vol. 64, pp. 1362-1368, 2006.

- [54] Y. C. Chiang, P. E. Chiang, P. C. Chiang, P. E. Chang and E. E. Chang, "Effects of surface characteristics of activated carbons on VOC adsorption," *Journal of Environmental Engineering*, vol. 127, pp. 54-62, 2001.
- [55] Y. C. Chiang, P. C. Chaing and C. P. Huang, "Effects of pore structure and temperature on VOC adsorption on activated carbon," *Carbon*, vol. 39, pp. 523-534, 2001.
- [56] H. L. Chiang, C. P. Huang and P. C. Chiang, "The adsorption of benzene and methylethylketone onto activated carbon: thermodynamic aspects," *Chemosphere*, vol. 46, pp. 143-152, 2002.
- [57] H. L. Chiang, P. C. Chiang and C. P. Huang, "Ozonation of activated carbon and its effects on the adsorption of VOCs exemplified by methylethylketone and benzene," *Chemosphere*, vol. 47, pp. 267-275, 2002.
- [58] M. A. Lillo-Rodenas, D. Cazorla-Amoros and A. Linares-Solano, "Behaviour of activated carbons with different pore size distributions and surface oxygen groups for benzene and toluene adsorption at low concentrations," *Carbon*, vol. 43, pp. 1758-1767, 2005.
- [59] M. A. Lillo-Rodenas, J. Carratala-Abril, D. Cazorla-Amoros and A. Linares-Solano, "Usefulness of chemically activated anthracite for the abatement of VOC at low concentrations," *Fuel Processing Technology*, vol. 77, pp. 331-336, 2002.
- [60] J. Benkhedda, J. N. Jaubert, D. Barth and L. Perrin, "Experimental and modeled results describing the adsorption of toluene onto activated carbon," *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 45, pp. 650-653, 2000.
- [61] M. L. Kingsley and J. H. Davidson, "Adsorption of toluene onto activated carbons exposed to 100 ppb ozone," *Carbon*, vol. 44, pp. 560-564, 2006.
- [62] L. Luo, D. Ramirez, M. J. Rood, G. Grevillot, K. J. Hay and D. L. Thurston, "Adsorption and electrothermal desorption of organic vapors using activated carbon adsorbents with novel morphologies," *Carbon*, vol. 44, pp. 2715-2723, 2006.
- [63] S. W. Park, B. S. Choi and J. W. Lee, "Breakthrough data analysis of adsorption of toluene vapor in a fixed-bed of granular activated carbon," *Separation Science and Technology*, vol. 42, pp. 2221-2233, 2007.
- [64] J. W. Park, S. S. Lee, D. K. Choi, Y. W. Lee and Y. M. Kim, "Adsorption equilibria of toluene, dichloromethane, and trichloroethylene onto

- activated carbon fiber," *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 47, pp. 980-983, 2002.
- [65] H. C. Shin, J. W. Park, K. Park and H. C. Song, "Removal characteristics of trace compounds of landfill gas by activated carbon adsorption," *Environmental Pollution*, vol. 119, pp. 227-236, 2002.
- [66] Y. K. Ryu, K. L. Kim and C. H. Lee, "Adsorption and desorption of n-hexane, methyl ethyl ketone, and toluene on an activated carbon fiber from supercritical carbon dioxide," *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 39, pp. 2510-2518, 2000.
- [67] Y. K. Ryu, H. J. Lee, H. K. Yoo and C. H. Lee, "Adsorption equilibria of toluene and gasoline vapors on activated carbon," *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 47, pp. 1222-1225, 2002.
- [68] J. H. Yun, K. Y. Hwang and D. K. Choi, "Adsorption of benzene and toluene vapors on activated carbon fiber at 298, 323, and 348 K," *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 43, pp. 843-845, 1998.
- [69] R. Ubago-Pérez, F. Carrasco-Marín, D. Fairén-Jiménez and C. Moreno-Castilla, "Granular and monolithic activated carbons from KOH-activation of olive stones," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 92, pp. 64-70, 2006.
- [70] M. P. Cal, M. J. Rood and S. M. Larson, "Gas phase adsorption of volatile organic compounds and water vapor on activated carbon cloth," *Energy and Fuels*, vol. 11, pp. 311-315, 1997.
- [71] Z. H. Huang, F. Kang, Y. P. Zheng, J. B. Yang and K. M. Liang, "Adsorption of trace polar methy-ethyl-ketone and non-polar benzene vapors on viscose rayon-based activated carbon fibers," *Carbon*, vol. 40, pp. 1363-1367, 2002.
- [72] Z. H. Huang, F. Kang, K. M. Liang and J. Hao, "Breakthrough of methylethylketone and benzene vapors in activated carbon fiber beds," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 98, pp. 107-115, 2003.
- [73] T. A. Metts and S. A. Batterman, "Effect of VOC loading on the ozone removal efficiency of activated carbon filters," *Chemosphere*, vol. 62, pp. 34-44, 2006.
- [74] T. A. Metts, "Heterogeneous reactions of ozone and D-limonene on activated carbon," *Indoor air*, vol. 17, pp. 362-371, 2007.

- [75] N. Kawasaki, H. Kinoshita, T. Oue, T. Nakamura and S. Tanada, "Study on adsorption kinetic of aromatic hydrocarbons onto activated carbon in gaseous flow method," *Journal of colloid and interface science*, vol. 275, pp. 40-43, 2004.
- [76] F. Y. Yi, X. D. Lin, S. X. Chen and X. Q. Wei, "Adsorption of VOC on modified activated carbon fiber," *Journal of Porous Materials*, vol. 16, pp. 521-526, 2009.
- [77] F. J. Maldonado-Hodar, C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marin and A. F. Perez-Cadenas, "Reversible toluene adsorption on monolithic carbon aerogels," *Journal of hazardous materials*, vol. 148, pp. 548-552, 2007.
- [78] D. Fairen-Jimenez, F. Carrasco-Marin and C. Moreno-Castilla, "Adsorption of benzene, toluene, and xylenes on monolithic carbon aerogels from dry air flows," *Langmuir*, vol. 23, pp. 10095-10101, 2007.
- [79] S. W. Lee, H. J. Park, S. H. Lee and M. G. Lee, "Comparison of adsorption characteristics according to polarity difference of acetone vapor and toluene vapor on silica-alumina fixed-bed reactor," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 14, pp. 10-17, 2008.
- [80] K. Kosuge, S. Kubo, N. Kikukawa and M. Takemori, "Effect of pore structure in mesoporous silicas on VOC dynamic adsorption/desorption performance," *Langmuir*, vol. 23, pp. 3095-3102, 2007.
- [81] N. Mohan, G. K. Kannan, S. Upendra, R. Subha and N. S. Kumar, "Breakthrough of toluene vapours in granular activated carbon filled packed bed reactor," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 168, pp. 777-781, 2009.
- [82] J. Carratalá-Abril, M. A. Lillo-Ródenas, A. Linares-Solano and D. Cazorla-Amorós, "Activated carbons for the removal of low-concentration gaseous toluene at the semipilot scale," *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 48, pp. 2066-2075, 2009.
- [83] A. J. Romero-Anaya, M. A. Lillo-Ródenas and A. Linares-Solano, "Spherical activated carbons for low concentration toluene adsorption," *Carbon*, vol. 48, pp. 2625-2633, 2010.
- [84] M. A. Lillo-Ródenas, D. Cazorla-Amorós and A. Linares-Solano, "Benzene and toluene adsorption at low concentration on activated carbon fibres," *Adsorption*, vol. 17, pp. 473-481, 2011.

- [85] Y. J. Tham, P. A. Latif, A. M. Abdullah, A. Shamala-Devi and Y. H. Taufiq-Yap, "Performances of toluene removal by activated carbon derived from durian shell," *Bioresource Technology*, vol. 102, pp. 724-728, 2011.
- [86] H. S. Tai and C. L. Lee, "Desorption of methy-ethyl-ketone from granular activated carbon with microwave radiation," *Environmental Progress*, vol. 26, pp. 299-303, 2007.
- [87] D. D. Do and H. D. Do, "Adsorption of mixtures containing subcritical fluids on activated carbon," *AIChE Journal*, vol. 48, pp. 2213-2229, 2002.
- [88] S. Giraudet, P. Pré and P. Le Cloirec, "Modeling the heat and mass transfers in temperature-swing adsorption of volatile organic compounds onto activated carbons," *Environmental Science and Technology*, vol. 43, pp. 1173-1179, 2009.
- [89] J. H. Kim, Y. K. Ryu, S. Haam, C. H. Lee and W. S. Kim, "Adsorption and steam regeneration of n-hexane, MEK, and toluene on activated carbon fiber," *Separation Science and Technology*, vol. 36, pp. 263-281, 2001.
- [90] M. A. Lillo-Ródenas, A. J. Fletcher, K. M. Thomas, D. Cazorla-Amorós and A. Linares-Solano, "Competitive adsorption of a benzene-toluene mixture on activated carbons at low concentration," *Carbon*, vol. 44, pp. 1455-1463, 2006.
- [91] N. Qi, W. S. Appel, M. D. LeVan and J. E. Finn, "Adsorption dynamics of organic compounds and water vapor in activated carbon beds," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 45, pp. 2303-2314, 2006.
- [92] L. Yanxu, C. Jiangyao and S. Yinghuang, "Adsorption of multicomponent volatile organic compounds on semi-coke," *Carbon*, vol. 46, pp. 858-863, 2008.
- [93] K. J. Kim and H. G. Ahn, "The adsorption and desorption characteristics of a binary component system of toluene and methylethylketone on activated carbon modified with phosphoric acid," *Carbon*, vol. 48, pp. 2198-2202, 2010.
- [94] L. U. Toledo, A. C. B. Silva, R. Augusti and R. M. Lago, "Application of Fenton's reagent to regenerate activated carbon saturated with organochloro compounds," *Chemosphere*, vol. 50, pp. 1049-1054, 2003.

- [95] E. Sabio, E. González, J. F. González, C. M. González-García, A. Ramiro and J. Gañan, "Thermal regeneration of activated carbon saturated with p-nitrophenol," *Carbon*, vol. 42, pp. 2285-2293, 2004.
- [96] M. Popescu, J. P. Joly, J. Carré and C. Danatoiu, "Dynamical adsorption and temperature-programmed desorption of VOCs (toluene, butyl acetate and butanol) on activated carbons," *Carbon*, vol. 41, pp. 739-748, 2003.
- [97] G. San Miguel, S. D. Lambert and J. D. Graham, "Thermal regeneration of granular activated carbons using inert atmospheric conditions," *Environmental technology*, vol. 23, pp. 1337-1346, 2002.
- [98] A. Bagreev, H. Rahman and T. J. Bandosz, "Thermal regeneration of a spent activated carbon previously used as hydrogen sulfide adsorbent," *Carbon*, vol. 39, pp. 1319-1326, 2001.
- [99] J. H. Yun, D. K. Choi and H. Moon, "Benzene adsorption and hot purge regeneration in activated carbon beds," *Chemical Engineering Science*, vol. 55, pp. 5857-5872, 2000.
- [100] M. Sheintuch and Y. I. Matatov-Meytal, "Comparison of catalytic processes with other regeneration methods of activated carbon," *Catalysis Today*, vol. 53, pp. 73-80, 1999.
- [101] P. M. Alvarez, F. J. Beltran, V. Gomez-Serrano, J. Jaramillo and E. M. Rodriguez, "Comparison between thermal and ozone regenerations of spent activated carbon exhausted with phenol," *Water research*, vol. 38, pp. 2155-2165, 2004.
- [102] J. T. Mourand, J. C. Crittenden, D. W. Hand, D. L. Perram and S. Notthakun, "Regeneration of Spent Adsorbents using Homogeneous Advanced Oxidation," *Water Environment Research*, vol. 67, pp. 355-363, 1995.
- [103] S. S. Stavitskaya, V. E. Goba and N. N. Tsyba, "Comparison of various procedures for regeneration of activated carbons used for recuperation of ethyl acetate," *Russian Journal of Applied Chemistry*, vol. 75, pp. 1956-1959, 2002.
- [104] S. G. Huling, P. K. Jones, W. P. Ela and R. G. Arnold, "Fenton-driven chemical regeneration of MTBE-spent GAC," *Water research*, vol. 39, pp. 2145-2153, 2005.
- [105] K. Okawa, K. Suzuki, T. Takeshita and K. Nakano, "Regeneration of granular activated carbon with adsorbed trichloroethylene using wet peroxide oxidation," *Water research*, vol. 41, pp. 1045-1051, 2007.

- [106] R. S. Horng and I. C. Tseng, "Regeneration of granular activated carbon saturated with acetone and isopropyl alcohol via a recirculation process under H₂O₂/UV oxidation," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 154, pp. 366-372, 2008.
- [107] N. H. Ince and I. G. Apikyan, "Combination of activated carbon adsorption with light-enhanced chemical oxidation via hydrogen peroxide," *Water research*, vol. 34, pp. 4169-4176, 2000.
- [108] S. G. Huling, P. K. Jones, W. P. Ela and R. G. Arnold, "Repeated reductive and oxidative treatments of granular activated carbon," *Journal of Environmental Engineering-Asce*, vol. 131, pp. 287-297, 2005.
- [109] S. G. Huling, E. Kan and C. Wingo, "Fenton-driven regeneration of MTBE-spent granular activated carbon-Effects of particle size and iron amendment procedures," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 89, pp. 651-658, 2009.
- [110] S. G. Huling and S. Hwang, "Iron amendment and Fenton oxidation of MTBE-spent granular activated carbon," *Water research*, vol. 44, pp. 2663-2671, 2010.
- [111] F. Rodriguez-Reinoso, "The role of carbon materials in heterogeneous catalysis," *Carbon*, vol. 36, pp. 159-175, 1998.
- [112] L. B. Khalil, B. S. Girgis and T. A. M. Tawfik, "Decomposition of H₂O₂ on activated carbon obtained from olive stones," *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 76, pp. 1132-1140, 2001.
- [113] H. H. Huang, M. C. Lu, J. N. Chen and C. T. Lee, "Catalytic decomposition of hydrogen peroxide and 4-chlorophenol in the presence of modified activated carbons," *Chemosphere*, vol. 51, pp. 935-943, 2003.
- [114] A. Georgi and F. D. Kopinke, "Interaction of adsorption and catalytic reactions in water decontamination processes Part I. Oxidation of organic contaminants with hydrogen peroxide catalyzed by activated carbon," *Applied Catalysis B-Environmental*, vol. 58, pp. 9-18, 2005.
- [115] J. A. Zazo, J. A. Casas, A. F. Mohedano and J. J. Rodríguez, "Catalytic wet peroxide oxidation of phenol with a Fe/active carbon catalyst," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 65, pp. 261-268, 2006.
- [116] A. Rey, M. Faraldos, A. Bahamonde, J. A. Casas, J. A. Zazo and J. J. Rodríguez, "Role of the Activated Carbon Surface on Catalytic Wet Peroxide

- Oxidation," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 47, pp. 8166-8174, 2008.
- [117] E. Paternina, J. M. Arias and D. Barragán, "Kinetic study of the catalyzed decomposition of hydrogen peroxide on activated carbon," *Estudio cinético de la descomposición catalizada de eróxido de hidrógeno sobre carbón activado*, vol. 32, pp. 934-938, 2009.
- [118] A. Rey, M. Faraldos, J. A. Casas, J. A. Zazo, A. Bahamonde and J. J. Rodríguez, "Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe/AC catalysts: Influence of iron precursor and activated carbon surface," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 86, pp. 69-77, 2009.
- [119] H. T. Gomes, S. M. Miranda, M. J. Sampaio, A. M. T. Silva and J. L. Faria, "Activated carbons treated with sulphuric acid: Catalysts for catalytic wet peroxide oxidation," *Catalysis Today*, vol. 151, pp. 153-158, 2010.
- [120] J. A. Zazo, A. F. Fraile, A. Rey, A. Bahamonde, J. A. Casas and J. J. Rodríguez, "Optimizing calcination temperature of Fe/activated carbon catalysts for CWPO," *Catalysis Today*, vol. 143, pp. 341-346, 2009.
- [121] A. Quintanilla, J. A. Casas and J. J. Rodríguez, "Hydrogen peroxide-promoted-CWAO of phenol with activated carbon," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 93, pp. 339-345, 2010.
- [122] A. Bach and R. Semiat, "The role of activated carbon as a catalyst in GAC/iron oxide/H₂O₂ oxidation process," *Desalination*, 2010.

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

2 OBJETIVOS

La motivación principal de esta tesis es la optimización del proceso de adsorción para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles (COVs) causantes de olores, presentes tanto en emisiones de Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDARs) como de plantas de tratamiento de lodos.

El objetivo principal de la tesis es el desarrollo de un proceso que combine las técnicas de adsorción y oxidación para la eliminación de estos compuestos orgánicos volátiles. Este proceso podría también considerarse como un tratamiento destinado a la regeneración de carbones activados.

Este objetivo principal se puede concretar en distintos objetivos específicos:

- Estudiar la efectividad de la técnica de adsorción para los COVs objeto de estudio, así como la influencia de las propiedades texturales de los adsorbentes en el proceso de adsorción de cada COV, tanto en sistemas monocomponente como multicomponente.
- Estudiar la eficiencia de eliminación de COVs, mediante el proceso de adsorción, de adsorbentes obtenidos a partir de lodos de depuradora.
- Estudiar la influencia del pH y dosis de H_2O_2 y Fe^{2+} en la regeneración de carbones activados saturados, en función de cada COV.
- Estudiar la viabilidad económica del tratamiento de adsorción/oxidación sobre carbón activado, propuesto para la eliminación de COVs en corrientes gaseosas.
- Estudiar los mecanismos de oxidación que tienen lugar cuando un carbón activado saturado con COVs es tratado mediante procesos avanzados de oxidación (PAOs) utilizando H_2O_2 como oxidante.
- Estudiar la influencia de la química superficial de los carbones activados en su regeneración, una vez saturados con COVs, mediante los PAOs mencionados.

CAPÍTULO 3

MATERIALES Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

3 MATERIALES Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

El trabajo realizado en esta tesis se puede dividir en 3 bloques principales:

- Preparación y caracterización de los materiales.
- Aplicación de los materiales adsorbentes en la eliminación de COVs.
- Regeneración de los materiales adsorbentes saturados con COVs mediante procesos avanzados de oxidación utilizando H_2O_2 .

3.1 PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

3.1.1 Carbones activados y materiales adsorbentes

En los distintos capítulos de esta tesis, se muestran los resultados obtenidos de diversos estudios en los que se han utilizado tres tipos de materiales: adsorbentes obtenidos a partir de lodos de depuradora, carbones activados comerciales y carbones activados comerciales modificados.

3.1.1.1 Adsorbentes obtenidos a partir de lodos de depuradora

Se prepararon adsorbentes a partir de lodos de depuradora procedentes de dos estaciones EDARs localizadas en la provincia de Girona: EDAR Banyoles-Terri (B) y EDAR Lloret de Mar (L).

Los lodos procedentes de la **EDAR de Banyoles-Terri (SB)** han sido sometidos a deshidratación con filtros banda y posteriormente han sido secados térmicamente mediante un secador marca VOMM. Dicha EDAR trata las aguas residuales procedentes de municipios cercanos a ella; Banyoles, Cornellà de Terri, Porqueres y Camós.

El segundo tipo de lodo empleado tiene su origen en la **EDAR de Lloret de Mar (SL)**. Los lodos han sido estabilizados y acondicionados químicamente con $Ca(OH)_2$ y $FeCl_3$ y deshidratados mediante filtros prensa.

La toma de muestras se realizó cogiendo unos 10 kg de lodo a lo largo de un mes, con la finalidad de obtener una muestra representativa. Durante este período, se

excluyeron períodos atípicos tanto de funcionamiento de la EDAR como de condiciones climatológicas.

Estos lodos se sometieron a un proceso de secado a 105 °C mediante una estufa de laboratorio (P. Selecta modelo 209). Los lodos secos obtenidos con este procedimiento se denominaron SB y SL.

Se obtuvieron cinco adsorbentes derivados de lodos: dos obtenidos a partir del lodo SL (muestras SL-*) y tres obtenidos a partir del lodo SB (muestras SB-*). Para la obtención de los materiales adsorbentes, los lodos secados se sometieron a un tratamiento de pirólisis a 700 °C. Aproximadamente 4 g de muestra seca se calentaron en un horno tubular bajo atmósfera de N₂ (50 mL min⁻¹), con una rampa de calentamiento de 5 °C min⁻¹, hasta alcanzar los 700 °C. Esta temperatura se mantuvo durante 30 minutos, pasados los cuales las muestras se enfriaron en el horno bajo la misma atmósfera. De este modo, se obtuvieron los lodos pirolizados, denominados SB-P y SL-P. Más detalles de las condiciones utilizadas para este tratamiento se encuentran descritos en otro trabajo [1].

A partir de los lodos pirolizados, se aplicaron dos tipos de tratamientos a fin de obtener el conjunto final de adsorbentes:

Lavado ácido con HCl 5 M: este tratamiento se aplicó después del tratamiento térmico a los materiales SB-P y SL-P, para eliminar parte de la materia inorgánica soluble y desarrollar la porosidad de los materiales [2]. Por cada 3 g de lodo adsorbente, se añadían 15 mL de HCl 5 M. El lavado se repitió hasta la ausencia de color en las aguas de lavado, a continuación se llevó a cabo un lavado con agua destilada hasta obtener pH constante. El primer lavado se realiza para eliminar la materia mineral residual, mientras que el segundo elimina posibles restos de ácido. Con este tratamiento se obtuvieron las muestras SL-P-AW y SB-P-AW.

Activación química con hidróxidos alcalinos (KOH y NaOH): en este proceso, los lodos pirolizados se mezclaron directamente con hidróxido sódico o potásico en polvo a temperatura ambiente (con un ratio en peso de 1:1). Seguidamente, la mezcla se calentó en atmósfera de N₂ (500 mL min⁻¹). La velocidad de calentamiento fue de 5 °C min⁻¹ y la temperatura máxima alcanzada fue de 700 °C, la cual se mantuvo durante 30 min. La nomenclatura utilizada para denominar estas muestras incluye el sufijo -AGK o -AGN según se haya activado con KOH o NaOH, respectivamente. Finalmente, se añadió el sufijo -AW, que indica que se ha llevado

a cabo un lavado con ácido después del tratamiento térmico, con el fin de eliminar los sub-productos de la reacción (principalmente carbonatos). Se pueden encontrar más detalles sobre el proceso de preparación de los adsorbentes en publicaciones anteriores [1, 3].

Los adsorbentes obtenidos a partir de lodos son de color negro y se presentan en forma de polvo. Aunque sus propiedades químicas difieren mucho a las de CAs, sobretodo su alto contenido en materia inorgánica, su apariencia es muy semejante a la de un carbón activado comercial en polvo.

3.1.1.2 *Carbones activados comerciales*

En esta tesis se han utilizado cuatro carbones activados comerciales: el Centaur HSV, el Westvaco-A1100 10x25, el Norit RB3 y el MAST-Micro.

El **Centaur® HSV** es un carbón activado bituminoso tratado con urea a baja temperatura, seguido de activación a 800 °C, introduciendo así especies de nitrógeno básicas en la matriz de carbón. Presenta un porcentaje de metales muy bajo y ha sido diseñado especialmente por Calgon Carbon Corporation para eliminar malos olores producidos en los distintos tratamientos de las depuradoras (H₂S, COVs). El carbón agotado puede ser devuelto a Calgon Carbon (*Anexo I, más detalles Centaur*).

El carbón **Westvaco A1100 10x25**, referido como WV-A1100, es un carbón derivado de madera activado con H₃PO₄. Este carbón ha estado diseñado especialmente para la recuperación de los vapores emitidos por la gasolina. (*Anexo I, más detalles WV-A1100*).

El **Norit RB3** es un carbón extruído activado con vapor de agua. Tiene un diámetro de partícula de 3 mm. Sus propiedades favorecen una alta capacidad de adsorción y una buena eficiencia de eliminación para contaminantes presentes en corrientes gaseosas con concentraciones moderadas (hasta 1 g m⁻³), que requieren altas eficiencias de eliminación. (*Anexo I, más detalles Norit RB3*).

El **MAST-Micro** es un carbón activado comercial formado por partículas esféricas, el cual contiene un bajo contenido en impurezas. Se trata de un material altamente microporoso. Se obtiene a partir de resinas fenólicas sin ligantes adicionales,

agentes activantes o otros materiales inorgánicos que se encuentran en carbones activados convencionales con altas áreas superficiales [4].

Las principales propiedades de los carbones activados comerciales utilizados se presentan en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Principales propiedades químicas y texturales de los carbones activados comerciales utilizados.

	Centaur HSV	WV-A1100	Norit RB3	MAST
pH	6,8	7,8	8,81	8.45
S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	851	1757	1183	1142
VDR_{N_2} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0.43	0.67	0.45	0.426
VDR_{CO_2} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0.33	0.36	0.37	-

3.1.1.3 *Preparación de carbones activados a partir de la modificación de carbones activados comerciales*

Con la finalidad de estudiar el efecto de la química superficial de los carbones activados, en el proceso de regeneración utilizando H_2O_2 , se aplicaron distintos tratamientos al carbón activado MAST, a fin de modificar su química superficial pero no sus propiedades texturales.

Los materiales obtenidos fueron 3:

MAST-T: carbón obtenido a partir del tratamiento térmico del MAST-Micro. El MAST-Micro se trató durante una hora a 1250°C en un horno eléctrico de grafito, con una corriente de Ar, con una rampa de temperatura de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ en una corriente de Ar.

MAST-LTA: Se llevó a cabo la oxidación del MAST-Micro en un reactor de plasma (Emitech K1050X) dónde el oxígeno se excitó utilizando una energía de radiofrecuencia de 13.56 MHz. El plasma se mantuvo a 90 Pa introduciendo un flujo de oxígeno en la cámara de reacción. Durante el tratamiento, la temperatura de la muestra se mantuvo por debajo de los 50°C . Se realizaron series de aproximadamente 1 g de MAST-Micro, el cual se trataba con una RF de 75 W

durante 10 minutos. Por cada serie, se realizaron tres tratamientos sucesivos con la finalidad de obtener una oxidación homogénea de la superficie del carbón.).

MAST-H2O2: Se preparó a partir de 5 g de MAST-Micro, en los cuales se les añadieron 200 mL de agua oxigenada al 33 % (añadida lentamente y en baño de hielo). Se mantuvo a 50 °C durante 21 h. Seguidamente se filtró y lavó con 200 mL de agua destilada, tres veces seguidas. Finalmente se secó en la estufa durante 48 h a 70 °C.

3.1.2 Técnicas Experimentales de caracterización de los materiales

3.1.2.1 Adsorción física de gases

La porosidad es una característica de gran interés en materiales adsorbentes. Los poros de los adsorbentes se clasifican en tres grandes grupos, según la IUPAC, en base al proceso que tiene lugar en cada uno de ellos y al tamaño de poro [5]. Así, los distintos tamaños de poro se clasifican en base a los distintos mecanismos de adsorción:

- **Macroporos:** tienen un diámetro superior a los 50 nm, y su llenado se produce por condensación líquida de los vapores.
- **Mesoporos:** Su diámetro se encuentra entre los 50 y los 2 nm, y su llenado tiene lugar por condensación capilar.
- **Microporos:** son los poros con tamaños inferiores a 2 nm. Se pueden clasificar en supermicroporos, cuando su tamaño es entre 2 y 0.7 nm, y ultramicroporos, con tamaño inferior a 0.7 nm. Su llenado se produce por adsorción “exaltada” debido al solapamiento de las fuerzas de adsorción de las dos paredes del poro.

Hoy día está aceptado que, para caracterizar con suficiente detalle la microporosidad de un adsorbente, se debe, utilizar la adsorción de N₂ a -196 °C y la de CO₂ a 0 °C [5-10]. Estos dos estudios son complementarios ya que la adsorción física de N₂ permite determinar el volumen total de microporos y con la adsorción de CO₂ se caracterizarían los microporos más estrechos (< 0.7 nm). Existen varios modelos que permiten calcular diferentes parámetros texturales de los adsorbentes a partir del análisis de los datos de adsorción física de gases.

La teoría BET tiene como finalidad explicar la adsorción física de las moléculas de un gas en una superficie sólida, y se utiliza como base para la determinación del área superficial específica de un material. En 1938, Brunauer, Emmett y Teller publicaron el primer estudio sobre dicha teoría; las siglas "BET" consisten en las iniciales de sus apellidos [11-12]. Dicha teoría es un modelo semiempírico que supone la adsorción en multicapas, sin limitación en el número de capas de gas que se puedan adsorber. La isoterma de adsorción, según dicha teoría, debería poder modelizarse mediante la ecuación siguiente:

$$\frac{P/P_0}{n \left(1 - \frac{P}{P_0} \right)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{(C-1)}{n_m C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad \text{Ecuación 3.1}$$

Donde P es la presión del adsorbato, P_0 es la presión de saturación del adsorbato, n es la cantidad adsorbida a esa presión, n_m representa la cantidad adsorbida en la monocapa superficial, mientras que el término C está relacionado con el calor de adsorción.

La representación de $(P/P_0)/n[1-(P/P_0)]$ vs P/P_0 permitiría determinar la pendiente y la ordenada en el origen, y con ellas los dos parámetros característicos de la ecuación de BET: n_m y C. El término n_m permite obtener el valor del área superficial del sólido, si se conoce el área que ocupa la molécula de adsorbato, aplicando la siguiente ecuación:

$$S = n_m a_m N_a 10^{-21} \quad \text{Ecuación 3.2}$$

En esta ecuación S es el área superficial, en $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, a_m es el área media de una molécula de adsorbato, (0.162 nm^2 para el N_2 [13]) y N_a es el número de Avogadro.

La ecuación de Dubinin-Radushkevich [14-15] es la más empleada para la estimación de parámetros texturales de sólidos microporosos. Esta ecuación, que se basa en la teoría de Polanyi, supone la condensación del gas en los microporos en capas equipotenciales. La isoterma de adsorción a la que daría lugar este modelo es:

$$W = W_0 \exp \left[- \left(\frac{A}{\beta E_0} \right)^2 \right] \quad \text{Ecuación 3.3}$$

En esta ecuación W es el volumen adsorbido (como líquido) a la presión P , W_0 es el volumen de microporos, A es el trabajo molar diferencial ($A=RT\ln(P_0/P)$), E_0 es la energía característica de adsorción y β es el coeficiente de afinidad (0.33 para el N_2 y 0.35 para el CO_2). Los parámetros E_0 y β son específicos del sistema adsorbato-adsorbente. Los volúmenes molares del N_2 y el CO_2 utilizados a la temperatura correspondiente fueron de $34.65 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ y $43.01 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, respectivamente [9].

Una vez obtenidas las isothermas de adsorción de N_2 y CO_2 , se aplicaron logaritmos a la Ecuación 3.3, obteniendo la ecuación de una recta. A partir del valor de la intersección de dicha recta con el eje de ordenadas se obtiene el volumen de microporos, W_0 . Asimismo, la pendiente de dicha recta permite determinar el valor de E_0 , el cual está inversamente relacionado con el tamaño medio de los poros (L_0). Para valores de E_0 entre 20 y 42 KJ mol^{-1} se utilizó la siguiente ecuación, propuesta por Stoeckli [16]:

$$L_0(\text{nm}) = \frac{10.8}{E_0 - 11.4 \text{KJmol}^{-1}} \quad \text{Ecuación 3.4}$$

Para valores de E_0 inferiores a 20 KJ mol^{-1} , se utilizó la ecuación propuesta por Dubinin [17]:

$$L_0(\text{nm}) = \frac{24}{E_0(\text{KJmol}^{-1})} \quad \text{Ecuación 3.5}$$

El equipo utilizado para el cálculo del área superficial de las muestras ha sido un Micromeritics ASAP 2420, equipado con una bomba turbomolecular de alto vacío (Figura 3.1).

Las muestras se desgasificaron previamente a 120 °C durante 18 horas. El ASAP 2420 utiliza transductores de presión de un mínimo de 10 mmHg.



Figura 3.1. Fotografía del equipo Micromeritics empleado para la obtención de las isothermas de adsorción.

3.1.2.2 Determinación del contenido en cenizas

La determinación del contenido en cenizas se realizó siguiendo la norma Standard UNE 32004, que consiste en calentar la muestra en una mufla a 815 °C durante 1 h. Por diferencia de peso entre la muestra inicial y final, se calcula el contenido de cenizas.

3.1.2.3 Densidades real y aparente

La densidad real y aparente de un sólido no poroso son idénticas, no obstante, en el caso de materiales porosos, la densidad real y aparente proporcionan información totalmente distinta.

Densidad real: excluye todos los poros que presentan acceso exterior, es decir da una idea del volumen de muestra que es accesible a un gas. Para su determinación se requiere un fluido que no interaccione con el sólido, el helio es el más utilizado. Las medidas se realizaron con un Picnómetro Accupyc 1330 (Micromeritics). El valor de la densidad real se determinó calculando el volumen de cámara que queda libre una vez se ha introducido una cantidad determinada de muestra.

Densidad aparente: La densidad aparente de los adsorbentes/ catalizadores se ha medido dejando caer una cierta cantidad de muestra de forma libre dentro de un tubo cilíndrico graduado y previamente pesado (ASTM D 2854) [18]. Se ha determinado el volumen que ocupa el sólido y se ha pesado. La relación/peso volumen corresponde directamente el valor de la densidad aparente. Las medidas se han realizado por triplicado y se han descartado los valores que diferían más de un 2 %.

3.1.2.4 Determinación del pH

El pH se determinó mediante un electrodo de vidrio conectado a un pHmetro CRISON microPH 2000. Se pesó 1 g de muestra en base seca y se adicionaron 50 mL de agua MilliQ. La suspensión se mantuvo en agitación durante 24 h. Tras 24 h se filtró la muestra a través de filtros Whatman GF/C y se procedió a medir el pH de la solución sobrenadante.

3.1.2.5 Análisis elemental

El análisis elemental de un material consiste en la determinación de su contenido en C, H, N, S y O. La técnica de análisis está totalmente automatizada, y se basa en la combustión en ambiente de oxígeno puro de la muestra a analizar, a una temperatura aproximada de 1000 °C. Con esta combustión se consigue convertir las moléculas orgánicas de la muestra en gases simples (CO₂, N₂, H₂O y SO₂). Una vez producidos, los gases se presurizan y se separan para ser medidos y cuantificados.

Para su realización, se utilizó un equipo LECO CHNS932, acoplado a un horno LECO VTF 900, para la determinación directa (no por diferencia) del oxígeno presente en la muestra.

3.1.2.6 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), es una técnica utilizada para la determinación del estado químico y la composición superficial de materiales sólidos. Se trata de una técnica basada en el efecto fotoeléctrico donde la muestra es irradiada con fotones de energía superior a la energía de enlace de los electrones de sus átomos. Esta irradiación provoca que estos electrones salgan del sólido con una energía cinética igual a la diferencia de energía entre el fotón y la energía de enlace del electrón. La principal limitación de esta técnica es que únicamente proporciona información química de las 5-10 primeras capas atómicas de la muestra. Este hecho es debido a que únicamente salen del sólido los electrones generados a pocos nanómetros de la superficie. Aunque los rayos X pueden penetrar hasta unas pocas micras del sólido, los fotoelectrones que se originan en las capas más internas sufren colisiones inelásticas que provocan una disminución de su energía, impidiendo que salgan del sólido.

Con la aplicación de esta técnica se obtiene el espectro XPS de la muestra analizada, el cual es la representación del número de electrones detectados en un intervalo de energías frente a su energía de enlace nuclear. Las variaciones de energía de enlace nuclear de un elemento, respecto a su estado no combinado, son principalmente debidas a las diferencias en el potencial químico y la polaridad de los compuestos, lo que permite utilizarlas para identificar el estado químico de los elementos analizados, ya que cada elemento tiene un conjunto de energías de enlace determinadas [19].

Esta técnica se utilizó para el análisis de los materiales utilizados en el Capítulo 6 de esta tesis. Los espectros fotoelectrónicos de las muestras se obtuvieron mediante un espectrómetro (SPECS) con 10^{-7} Pa con una fuente de rayos X monocromática Al Ka con una potencia de 100 W (Figura 3.2). Se obtuvieron los espectros de detalle de los dos elementos más importantes en las muestras, carbono y oxígeno.



Figura 3.2. Fotografía del equipo utilizado para la obtención de los espectros XPS.

Los espectros se analizaron mediante el software CasaXPS. Se realizó la deconvolución de la curva experimental mediante una combinación de curvas Gaussianas y Lorentzianas, en una proporción de 80/20 respectivamente, teniendo en cuenta criterios publicados en distintos estudios [20-22].

A partir de los datos obtenidos, se calcularon la relación atómica O/C de cada material. Para ello, se utilizó la Ecuación 3.6.

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{I_A/S_A}{I_B/S_B}$$

Ecuación 3.6

Dónde n_A y n_B son el número de átomos por cm^3 de los elementos A y B respectivamente, I_A y I_B son la intensidad del pico (el área) de los elementos A y B respectivamente, y S_A y S_B son los factores de sensibilidad atómica de los elementos A y B respectivamente [23].

3.1.2.7 Desorción térmica programada (TPD)

La desorción térmica programada (TPD) es una técnica basada en la descomposición de distintos grupos oxigenados superficiales mediante el efecto de la temperatura. La muestra a analizar se calienta en atmósfera de un gas inerte, y distintos grupos funcionales se descomponen emitiendo CO y CO₂. Los distintos grupos oxigenados se descomponen a distinta temperatura, por lo tanto, a partir de las curvas de desorción es posible identificar grupos oxigenados superficiales de distinta naturaleza [24-27].

Los ensayos de TPD se llevaron a cabo mediante un equipo Autochem II (Micromeritics) Figura 3.3. Las muestras se calentaron a una velocidad constante de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ hasta alcanzar los $1264\text{ }^\circ\text{C}$ en un flujo de He de 50 mL min^{-1} . Los gases desorbidos se monitorizaron mediante un espectrómetro de masas Omnistar (Pfeiffer Vacuum).



Figura 3.3. Fotografía del equipo utilizado para la obtención de las curvas TPD.

Finalmente se representaron las cantidades de CO y CO₂ desorbidas ($\mu\text{moles g}^{-1}\text{ s}^{-1}$) frente a la temperatura ($^\circ\text{C}$) obteniendo las curvas TPD. El análisis de las curvas se realizó mediante el software CasaXPS. Se deconvolucionaron mediante una combinación de curvas Gaussianas teniendo en cuenta los criterios presentados en estudios previos [24-27].

3.1.2.8 Valoraciones ácido/base

Para la realización de las valoraciones ácido/base, se utilizó el valorador automático 808 Titrando (Figura 3.4), equipado con un módulo 804 Ti Stand y un agitador de hélice modelo 802 stirrer de Metrohm, el cual permite realizar valoraciones ácido/base en cualquier tipo de muestra, ya sean suspensiones sólidas o soluciones.

La celda de valoración consta de una tapa hermética que dispone de 5 aperturas dónde se introducen los electrodos de pH y redox, el dosificador, el agitador de hélice, y el nitrógeno al interior de la celda (Figura 3.5). Es necesario realizar la valoración en atmosfera inerte para evitar la reacción del CO_2 presente en el aire con los agentes valoradores, y así evitar posibles errores. Aparte, para eliminar la posible presencia de CO_2 en el flujo de N_2 , este pasa a través de una trampa de Sodalime y una de óxido de calcio antes de ser introducido en la celda de valoración.

El valorador automático dispone de dos unidades intercambiables: una para el ácido (HCl) y una para la base (NaOH).



Figura 3.4. Fotografía del equipo valorador automático empleado para la realización de las valoraciones ácido/base.

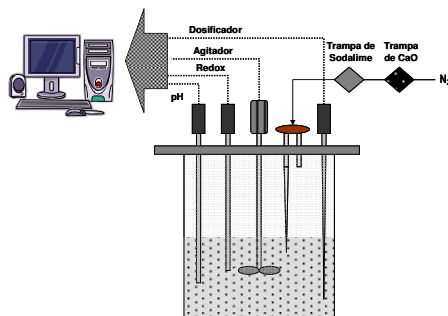


Figura 3.5. Esquema de la celda de valoración.

Para cada muestra se realizó una valoración directa con HCl, hasta pH 3, y su respectiva valoración inversa con NaOH, hasta pH 11.

Para cada valoración, se colocaron 0.25 g de muestra en la celda de valoración, con 50 mL de NaCl 0.1 N para mantener la fuerza iónica. Antes de empezar la valoración, se estabilizó la muestra agitándola en atmosfera de N₂ durante 2 h. Pasado este tiempo, se inició la valoración.

Los datos obtenidos a partir de las valoraciones (Ecuación 3.7), se convirtieron en isotermas de protones que se deconvolucionaron utilizando el procedimiento SAIEUS (acrónimo en inglés de Solution of the Adsorption Integral Equation using Splines) [28]. A partir de esta deconvolución se determinó la distribución de los pKa de los grupos superficiales de cada muestra de carbón. Integrando esta distribución, se calcularon la cantidad de grupos ácidos y básicos de cada carbón.

$$Q = \frac{1}{M} \left[V_0 \left([H_3O^+]_i - [OH^-]_i \right) + V_{ad} \cdot N_{HCl/NaOH} - (V_0 + V_{ad}) \left([H_3O^+] + [OH^-] \right) \right] \quad \text{Ecuación 3.7}$$

Dónde: Q son los mmoles H₃O⁺ g⁻¹, M el peso del material (g⁻¹), V₀ el volumen inicial de NaCl (mL), V_{ad} el volumen adicionado (mL), N_{HCl} o N_{NaOH} la normalidad del ácido y la base utilizados, respectivamente.

3.1.2.9 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido es una técnica instrumental que encuentra gran cantidad de aplicaciones en diversos campos de la ciencia y la tecnología.

El funcionamiento del microscopio electrónico de barrido (SEM) se basa en la utilización de un haz de electrones extremadamente delgado, que bajo la acción de un juego de bobinas deflectoras, se desplaza sobre la superficie donde incide el haz de electrones primarios. Con el choque se emiten electrones secundarios, rayos X o fotones que son captados por un detector y convertidos en imágenes.

Generalmente, estos microscopios utilizan cañones termoiónicos convencionales que operan entre 5 y 50 kV, energía que corresponde a electrones con una longitud de onda entre 0.17 y 0.07 Å. El haz de electrones no atraviesa la muestra, y como consecuencia la medida y el grosor de la muestra no presentan ningún inconveniente. Estos microscopios permiten operar con un gran margen de

aumentos. Se utilizó un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo FEI modelo Quanta FEG 650-FEI. Se trabajó en el modo de alto vacío con una presión en la cámara de unos 3.13×10^{-4} Pa. Se utilizó un detector de electrones secundarios. El diámetro de electrones usado corresponde al spot 3.0. La distancia de trabajo fue de unos 10 mm y el voltaje acelerador aplicado de 20 kV.

3.2 APLICACIÓN DE LOS MATERIALES ADSORBENTES A LA ELIMINACIÓN DE COV_s

Para la consecución de las pruebas de adsorción en dinámico, se han seleccionado tres compuestos causantes de olores, presentes en emisiones gaseosas de EDARs: tolueno, MEK y limoneno.

Los COVs se han adquirido en forma de reactivos líquidos (Merck), con una pureza superior al 99.9 % en el caso de la MEK y el tolueno, y ≥ 95 % en el caso del limoneno. Las principales propiedades de los COVs objeto de estudio se presentan en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Principales propiedades de los COVs estudiados.

	Tolueno	MEK	Limoneno
Familia	Aromático	Cetona	Terpeno
Fórmula molecular	C ₇ H ₈	C ₄ H ₈ O	C ₁₀ H ₁₆
Peso molecular	92.14	72.11	136.24
Punto de fusión (°C)	-93	-86	-95.2
Punto de ebullición (°C)	110.6	80	176
Solubilidad en agua a 20 °C (g L ⁻¹)	0.47	290	0.014
Momento Dipolar (D)	0.36	2.76	0.6

3.2.1 Pruebas adsorción monocomponente

Con el fin de evaluar la capacidad de adsorción de estos materiales para los tres COVs estudiados (tolueno, MEK y limoneno), se han llevado a cabo experimentos de adsorción en dinámico de forma individual para cada uno de los compuestos mencionados. Los ensayos se han realizado a bajas concentraciones (100 ppm v/v

de tolueno o MEK y 50 ppm v/v de limoneno) en corriente de aire con una humedad relativa entre el 10 y 20 %. Todas las pruebas se han realizado en un laboratorio climatizado a 20 ± 2 °C.

3.2.1.1 Dispositivo experimental de adsorción monocomponente de COVs

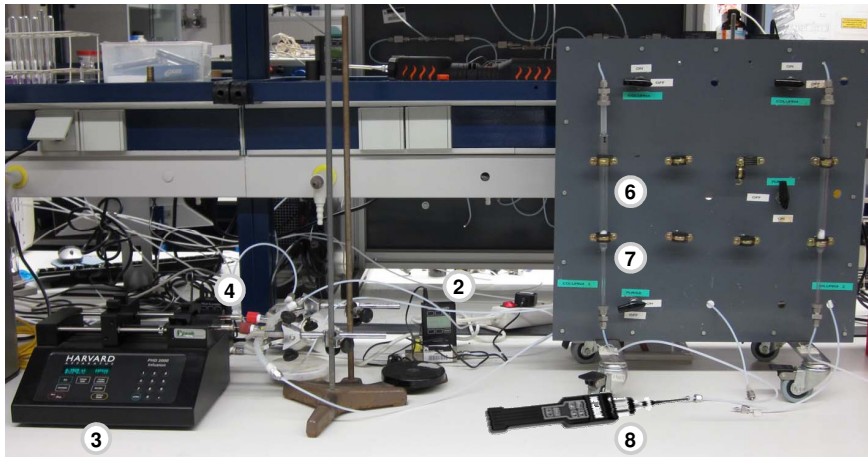
En la Figura 3.6 se presenta una fotografía, juntamente con un esquema de la planta piloto utilizada para la realización de los experimentos de adsorción en lecho fijo a baja concentración, para la determinación de la capacidad de adsorción de los materiales adsorbentes objeto de estudio.

El sistema experimental consta de 3 partes principales:

Sistema de alimentación: La corriente gaseosa de alimentación de la columna se obtiene a partir de la inyección de una determinada cantidad de COV en forma líquida en aire procedente de un compresor Pintuc, modelo MDR2-EA/11. El COV se inyecta a la corriente gaseosa mediante una bomba de jeringas (Harvard Apparatus-PHD 22/2000), la cual permite variar la concentración de COV en el afluente gaseoso cambiando, simplemente, el caudal de inyección proporcionado por la jeringa. Para garantizar una inyección de COV lo más constante posible, es necesario utilizar una jeringa de volumen y material adecuados en función del caudal de inyección que se quiera conseguir y el tipo de compuesto a inyectar. En este caso, las jeringas utilizadas han sido jeringas Gas Tight de la casa Hamilton, de 500 μ L, con un diámetro interno de 3.26 mm. Se trata de jeringas de vidrio con el émbolo de PTFE, adecuadas para inyectar COVs. La corriente de entrada de la columna es de 250 mL min^{-1} en todas las pruebas de adsorción realizadas. El flujo de aire ha sido controlado mediante un controlador másico (Alicat Scientific model: MC-500SCMM-D). Con el objetivo de favorecer la mezcla completa entre el aire y el COV inyectado, y conseguir una concentración constante a la entrada de la columna, se colocaron mezcladores estáticos entre el punto de inyección del COV y la entrada de la columna.

Columna de adsorción: el contacto entre el material adsorbente y el COV tiene lugar en un reactor de lecho fijo, el cual opera en sentido descendente. El lecho de adsorción está formado por una cantidad de 250 mg de material adsorbente, que se coloca en una columna de vidrio de 7 mm de diámetro interior. La instalación

cuenta con una línea auxiliar de purga para la calibración, medida y cuantificación de gases sin tener que pasar a través de la columna en cuestión.



- 1) Compresor de aire,
- 2) Controlador másico,
- 3) Bomba de jeringas,
- 4) Jeringa,
- 5) Mezclador estático,
- 6) Columna
- 7) Lecho adsorbentes,
- 8) Detector de fotoionización

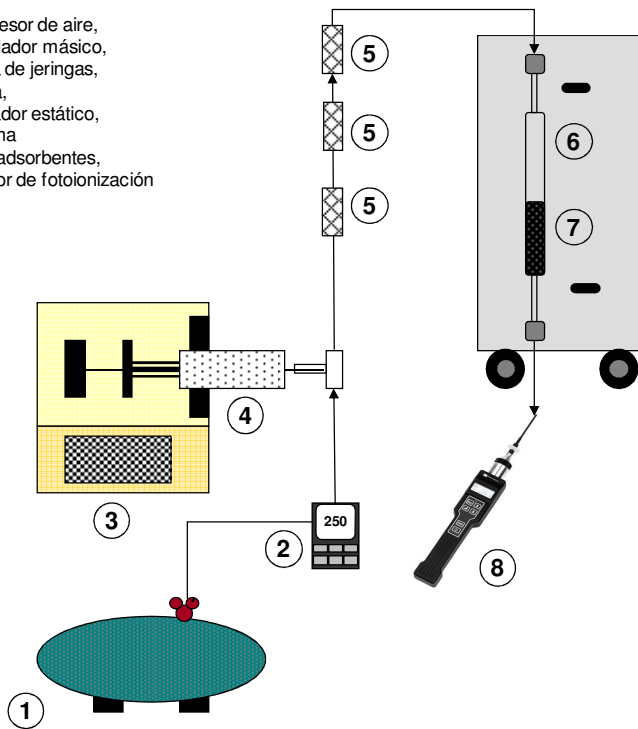


Figura 3.6. Fotografía y esquema de la planta piloto utilizada para llevar a cabo los experimentos de adsorción monocomponente.

Sistema analítico de medida: la concentración de cada COV se ha determinado mediante un detector de fotoionización (Phochek + 3000 o Phochek + 5000, Ion Science Ltd.). Ambos dispositivos tienen el mismo funcionamiento: el gas a analizar (1) entra en la cámara de la lámpara emitiendo partículas luminosas, o fotones (ilustrados en la Figura 3.7 como flechas) con una elevada energía UV. Para la detección de la molécula, identificada como (XY) en la Figura 3.7, es esencial la fotoionización de la misma (2), que ocurre cuando un fotón es adsorbido (2a) por una molécula, generando dos iones cargados eléctricamente (2b) uno cargado positivamente (X^+) y otro cargado negativamente (Y). El campo eléctrico generado por los electrodos atrae los iones.

En los electrodos, los iones son neutralizados mediante el débil movimiento de la corriente eléctrica que es proporcional a la concentración de (XY) y de esta manera se puede amplificar y visualizar la señal. Aparte, los detectores utilizados disponen de un tercer electrodo, *electrodo-valla*, con el fin de asegurar que la corriente de gas amplificada no sea provocada por corrientes suscitadas por otras causas, como la condensación del agua en las paredes de la cámara. Finalmente, el gas ya medido se extrae de la cámara de la lámpara mediante una bomba, tal y como se muestra en la Figura 3.7. Los detectores de fotoionización empleados en esta tesis se calibraron diariamente con un patrón de 100 ppm v/v de isobutileno.

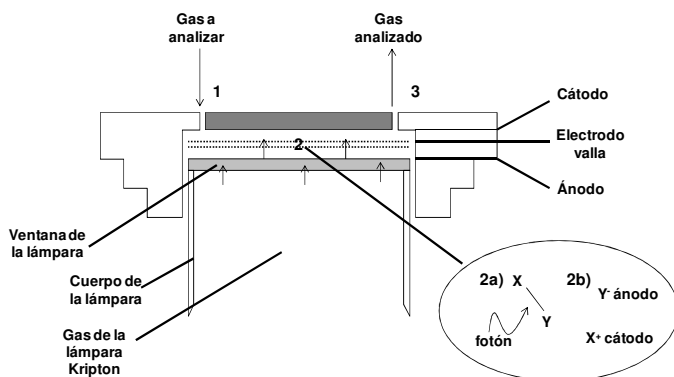


Figura 3.7. Esquema del funcionamiento del detector de fotoionización utilizado.

El dispositivo tiene una lámpara de Kriptón que opera de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Con este tipo de lámpara, se pueden detectar compuestos que presenten un Potencial de Ionización (PI) inferior a 10.6 eV. El PI de los tres COVs objeto de estudio: tolueno, MEK y limoneno, es de 8.82, 9.51 y 8.60 eV respectivamente, es decir, los tres

compuestos se encuentran dentro del rango de detección de los detectores Phocheck.

3.2.1.2 Determinación de la capacidad de eliminación

La capacidad de eliminación de los materiales objeto de estudio (x/M , mg de COV por g de adsorbente) se calculó como resultado del seguimiento de la concentración de salida de la columna, es decir, a partir de la curva de ruptura obtenida en cada una de las pruebas de adsorción realizadas. Para la obtención de las curvas, se operó la columna hasta su agotamiento, es decir, hasta que la concentración de COV a la salida del reactor se igualaba a la concentración de COV en la entrada del reactor ($[COV]_{salida}=[COV]_{entrada}$) (Figura 3.8).

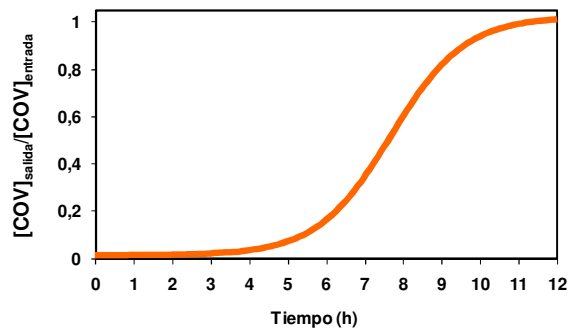


Figura 3.8. Ejemplo de una de las curvas de ruptura obtenidas con el sistema experimental.

A partir de las curvas de ruptura obtenidas, y de la integración del área situada por debajo de la curva, se determinó la capacidad de eliminación (x/M), en mg de COV por g de adsorbente, de cada sistema material/COV estudiado, a partir de la Ecuación 3.8.

$$\frac{x}{M} = \frac{QMW}{\omega V_M} \left(C_0 \cdot t_s - \int_0^{t_s} C(t) dt \right) \quad \text{Ecuación 3.8}$$

Donde, Q es el flujo de entrada en la columna ($m^3 s^{-1}$), ω es el peso del adsorbente que se ha colocado en la columna (g), MW es el peso molecular del COV que se ha utilizado en la prueba de adsorción, V_M es el volumen de un mol de gas ideal a 20 °C ($24.4 \text{ mL mmol}^{-1}$), C_0 es la concentración de COV en la entrada de la columna (ppm v/v), $C(t)$ es la concentración de COV a la salida de la columna (ppm v/v) y t_s es el tiempo de saturación del lecho (s).

3.2.1.3 Determinación de la cantidad de Compuesto Orgánico Volátil desorbida

Aparte de la capacidad de adsorción de los materiales, se estudió el fenómeno de desorción en los sistemas adsorbente/COV estudiados. Con esta finalidad, una vez el adsorbente estaba saturado, se interrumpía la inyección del COV en la corriente de aire. El caudal de aire de 250 mL min^{-1} resultante, con una concentración de COV de 0 ppm v/v , se circuló a través del lecho. El registro de la concentración de COV a la salida del reactor, permitió calcular la cantidad de COV fácilmente desorbido, es decir, aquél que se desorbe bajo las mismas condiciones de presión y temperatura que las empleadas durante el proceso de adsorción.

Como resultado del seguimiento de la concentración de COV a la salida de la columna, se determinaron las curvas de desorción (Figura 3.9).

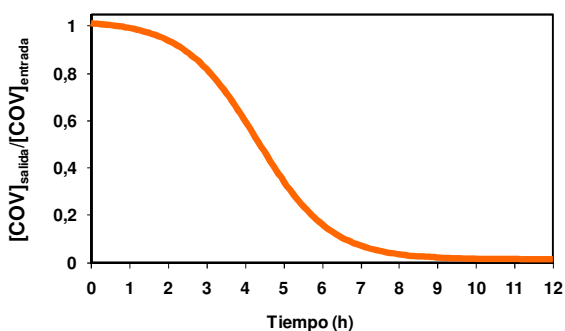


Figura 3.9. Ejemplo de una de las curvas de desorción obtenidas con el sistema experimental.

A partir de las curvas de desorción obtenidas, y de la integración del área situada bajo la curva, se determinó la cantidad de COV desorbida por gramo de adsorbente (Γ), en mg de COV por g de adsorbente, según la Ecuación 3.9.

$$\Gamma = \frac{QMW}{\omega V_M} \left(- \int_0^{t_d} C(t) dt \right) \quad \text{Ecuación 3.9}$$

Donde t_d es el tiempo de desorción (s). Los demás términos se encuentran definidos en la Ecuación 3.8.

3.2.1.4 Determinación de las características de las curvas de ruptura

Además de las capacidades de adsorción o la cantidad de COV desorbida por gramo de adsorbente existen distintos parámetros que pueden ser calculados a partir de las curvas de ruptura, tanto en los procesos de adsorción como de desorción y que proporcionan información sobre la eficiencia de la transferencia del COV entre la fase gas y la superficie del adsorbente en el proceso de adsorción / desorción. Se trata de la capacidad fraccional (ϕ) y la altura de la zona de transferencia de masa (H_{ZTM}) [29-30]. A continuación, se presenta una breve descripción de cada uno de ellos:

Capacidad fraccional: se puede definir como la cantidad de soluto adsorbido por el adsorbente en la zona de transferencia de masa (ZTM) en relación con la capacidad del adsorbente en esta misma zona. Su valor se encuentra entre 0 y 1, indicando una mayor eficiencia, cuanto mayor sea el valor de ϕ . El valor de este parámetro se obtiene a partir de la Ecuación 3.10.

$$\phi = \frac{\int_{V_{0.02}}^{V_{0.95}} (C_o - C) dV}{(V_{0.95} - V_{0.02}) C_o} \quad \text{Ecuación 3.10}$$

donde, C_o es la concentración de entrada en el reactor (ppm v/v), C es la concentración de COV a la salida de la columna (ppm v/v), y $V_{0.95}$ y $V_{0.02}$ son los volúmenes de gas tratado hasta que la concentración relativa del efluente (C_s/C_e) es de 0.95 y 0.02, respectivamente.

Altura de la zona de transferencia de masa: es una medida indicativa de la velocidad de eliminación del adsorbato por el adsorbente. Se trata de un parámetro independiente de la altura del lecho. Cuanto menor es el valor de este parámetro, mayor es la facilidad del adsorbente para la eliminación del adsorbato. El valor de la H_{ZTM} se obtiene a partir de la Ecuación 3.11.

$$H_{ZTM} = h \left(\frac{V_{0.95} - V_{0.02}}{V_{0.02} + (V_{0.95} - V_{0.02}) \phi} \right) \quad \text{Ecuación 3.11}$$

donde, h es la altura de lecho (cm) y ϕ es el valor de la capacidad fraccional.

Tanto en el cálculo de la capacidad fraccional como de la altura de la zona de transferencia de masa, se consideró $V_{0.02}$ como el volumen de gas tratado hasta el punto de ruptura, es decir, el momento en que se detecta COV a la salida del reactor; y $V_{0.95}$ como el volumen de gas tratado hasta la saturación del lecho. No se tuvo en cuenta el volumen de gas tratado hasta la saturación completa del lecho porque en muchas de las curvas de ruptura, una vez alcanzada una concentración relativa de 0.95, se llegaba a un plateau hasta alcanzar la saturación, lo que hubiera comportado resultados no reales tanto de ϕ como de H_{ZTM} .

3.2.2 Pruebas de adsorción multicomponente

Se realizaron ensayos de adsorción multicomponente con una mezcla de los 3 COVs a baja concentración, en concreto, 100 ppm v/v de tolueno y MEK, y 50 ppm v/v de limoneno. Todos los ensayos se llevaron a cabo en un laboratorio climatizado a 20 ± 2 °C, y con una humedad relativa entre el 10 y el 20 %.

3.2.2.1 *Dispositivo experimental de adsorción multicomponente de Compuestos Orgánicos Volátiles*

En la Figura 3.10 se presenta una fotografía y un esquema de la planta piloto utilizada para la realización de los experimentos de adsorción multicomponente en dinámico, en continuo, con lecho fijo a baja concentración.

Como en el caso del sistema experimental para la adsorción monocomponente, el sistema experimental constaba de 3 partes principales:

Sistema de alimentación: Para la obtención de la corriente gaseosa de alimentación de la columna, se utilizó el mismo sistema de alimentación que en los ensayos de adsorción monocomponente (apartado 3.2.1.1), a excepción del modelo de la bomba de jeringas y el volumen de las jeringas utilizadas. En concreto, se utilizó una bomba de jeringas (Harvard Apparatus-Twin Syringe Pump Model 33) que permitía inyectar simultáneamente distintos caudales de inyección, con dos jeringas de distinto volumen. Las jeringas utilizadas fueron una de 500 μL , con un diámetro interno de 3.26 mm, para la inyección del limoneno; y una de 2.5 mL, con un diámetro interno de 7.28 mm, para la inyección de una mezcla de MEK y tolueno. Los COVs se inyectaron en una corriente de aire de 750 mL min^{-1} .

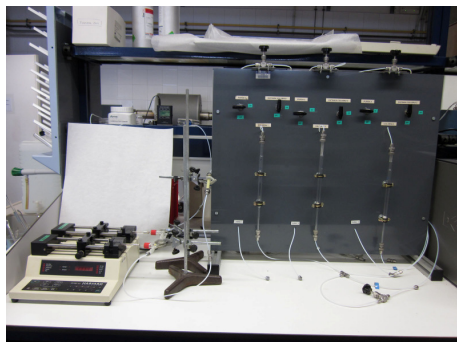


Figura 3.10. Fotografía de la planta piloto utilizada para llevar a cabo los experimentos de adsorción multicomponente.

Sistema de reacción: el sistema de reacción está formado por tres columnas en paralelo como las descritas anteriormente para el sistema de reacción de los ensayos de adsorción monocomponente. La corriente de aire con la mezcla de COVs de 750 mL min^{-1} , se dividió en tres, a fin de obtener un flujo de 250 mL min^{-1} a la entrada de cada una de las columnas. Con este sistema, los ensayos se realizaron por triplicado de forma simultánea.

Sistema analítico de medida: la concentración de cada COV se determinó mediante un cromatógrafo de gases (GC) (CP-3800, Varian), equipado con un detector por ionización de llama (FID) (Figura 3.11). El cromatógrafo está equipado con un sistema de válvulas que permite el análisis de muestras de forma automática y continua. En este caso, se obtenía un cromatograma cada 19 minutos. Las condiciones de operación utilizadas para determinar las concentraciones de tolueno, MEK y limoneno se presentan en la Tabla 3.3.

La calibración del sistema se realizó mediante la preparación de patrones de los 3 COVs analizados a partir de 2 bombonas certificadas: una de 50 ppm v/v del limoneno, y una de una mezcla de 200 ppm v/v de MEK y 200 ppm v/v de tolueno. Los patrones se prepararon en dilución con aire, utilizando un sistema de mezcla de gases (EnviroNics; Series 4000). Cada patrón se inyectó por triplicado, y con la media realizó la recta de calibrado (*Anexo II rectas de calibrado de tolueno, MEK y limoneno*).



Figura 3.11. Cromatógrafo de gases CP-3800.

Tabla 3.3. Resumen de las condiciones de operación del CP-3800.

Condiciones Experimentales	
Columna	CP-Pora Bond Q fused silica PLOT (25 m longitud, 0.32 mm Di)
Inyector	250 °C, Split ratio = 2
Gas portador	Helio, flujo 4 mL min ⁻¹
Horno	
Detector	Temperatura = 300 °C

3.2.2.2 *Determinación de la capacidad de eliminación*

Para la determinación de la capacidad de adsorción de los materiales para los 3 COVs (x/M , mg de COV por g de adsorbente), se utilizó el mismo método que en el caso de los ensayos de adsorción monocomponente. Es decir, la x/M se calculó a partir de las curvas de ruptura obtenidas en los ensayos multicomponente. Para la obtención de las curvas de ruptura, se operó el reactor hasta que la concentración de salida de los 3 COVs igualaba la concentración de entrada.

En algunos ensayos multicomponente se observó, a diferencia de las curvas de ruptura de los ensayos monocomponente, que la concentración de salida de determinado COV superaba durante algún tiempo la concentración de entrada del mismo (Figura 3.12).

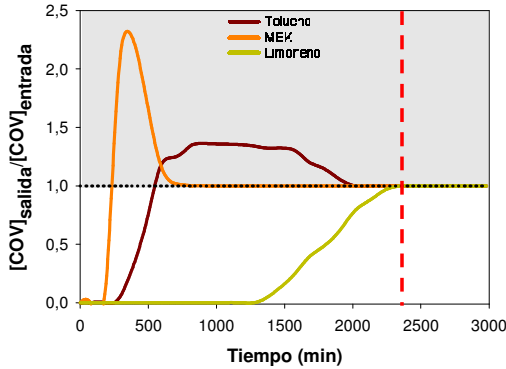


Figura 3.12. Ejemplo de las curvas de ruptura de un ensayo multicomponente obtenidas con el sistema experimental.

En los casos dónde no existía este comportamiento, las x/M de cada COV se calcularon siguiendo los mismos pasos que en los ensayos monocomponente. Sin embargo, cuando tenía lugar el fenómeno descrito, la x/M final del COV se calculaba: primero calculando el valor de x/M obtenido con la Ecuación 3.8, considerando como tiempo de agotamiento el instante donde la concentración de salida de los 3 COVs equivalía a su concentración de entrada (indicado con la línea roja discontinua en la Figura 3.12). Al valor de x/M obtenido se le restaba la cantidad de COV desplazado, obtenido a partir de la Ecuación 3.12.

$$\left(\frac{x}{M}\right)_{\text{desplazado}} = \frac{QM_W}{\omega V_M} \left(\int_{t_1}^{t_2} C(t) - C_0 dt \right) \quad \text{Ecuación 3.12}$$

donde, t_1 y t_2 definen el intervalo de tiempo durante el cual se observaba que la concentración de COV a la salida del reactor era superior a la de entrada (s). El resto de términos se encuentran descritos en la Ecuación 3.8.

3.3 REGENERACIÓN DE LOS MATERIALES SATURADOS MEDIANTE PROCESOS DE OXIDACIÓN CON H_2O_2

En este apartado se describen las técnicas utilizadas para el estudio del proceso de regeneración utilizando H_2O_2 aplicado sobre carbones activados saturados con tolueno, MEK o limoneno.

3.3.1 Reactivos

Todos los reactivos químicos utilizados (peróxido de hidrógeno 30 % v/v (H_2O_2), sulfato de hierro (II) hidratado ($Fe_2SO_4 \cdot 7H_2O$), sulfito sódico (Na_2SO_3), ácido fosfórico 98 % (H_3PO_4), ácido clorhídrico 0.1 M (HCl), hidróxido sódico 0.1 M (NaOH), ácido para-clorobenzoico 99 % (pCBA), metanol 99.99 % (CH_3OH)) fueron reactivos de grado analítico de alta pureza suministrados por Scharlau. El agua ultrapura se obtuvo mediante un equipo Milli-Q® (Millipore).

3.3.2 Ensayos de oxidación y determinación de su eficiencia de regeneración

Una vez obtenido el carbón saturado, este se regeneró en un proceso discontinuo, utilizando un reactor agitado.

Para la realización de los ensayos de oxidación, se partió del carbón saturado con COV. Por cada 250 mg de carbón saturado, se añadieron 30 mL de agua Milli-Q®, con una concentración del sulfato de hierro (II) y pH determinados. El pH se ajustó con HCl o NaOH 0.1 M. Seguidamente, se añadió una cantidad de H_2O_2 al 30 % específica para cada tratamiento. La solución, se mantuvo en agitación durante 24 horas.

Pasado este tiempo, el carbón regenerado se separó de la solución acuosa mediante filtración con filtros de pliegos (Albet-DF400 150). El adsorbente se colocó nuevamente en una columna de vidrio y se secó con un flujo de aire de 250 mL min^{-1} , a presión y temperatura ambiente, durante 24 horas. Una vez secado, se utilizó para realizar un ensayo de adsorción en dinámico, tal y como se ha descrito en el apartado 3.2.1.1. A partir de los resultados obtenidos, se calculó la capacidad de adsorción del material regenerado, tal y como se ha explicado en el apartado 3.2.1.2.

La fracción líquida obtenida se filtró con un filtro de Nylon de 0.45 μm , y se le añadió el mismo volumen de una solución de Na_2SO_3 , con la finalidad de evitar posibles reacciones posteriores del H_2O_2 remanente [31].

3.3.3 Balance del COV después del tratamiento de regeneración

Una vez realizado el tratamiento de oxidación, se realizó un balance del COV, considerando tanto la fracción líquida como el sólido regenerado. A continuación se detallan los análisis realizados para la determinación de los distintos posibles estados del COV.

3.3.3.1 Caracterización de la fracción líquida

Se realizó la caracterización de las fracciones líquidas obtenidas con los tratamientos de regeneración de los CA determinando la concentración de COV, subproductos y ácidos grasos volátiles (AGV). A continuación se detallan las técnicas utilizadas para la determinación de cada uno de estos parámetros.

Cromatografía de gases por espacio de cabeza

La cantidad de COV disuelto en la fracción líquida se determinó mediante cromatografía de gases por espacio de cabeza.

Las muestras se prepararon en botellas de vidrio de 100 mL. Se añadieron 10 mL de la muestra y 5 mL de solución de Na_2SO_3 . Los viales se sellaron y se mantuvieron a 40 °C durante 24 horas en una estufa (MM-UFB-400). En este tiempo, se establece un equilibrio entre la fase gas y la fase líquida de la muestra, de forma que los COVs pasan de los componentes no volátiles de la muestra y pasan a la fase gas (espacio de cabeza) del vial de muestreo (Figura 3.13).

Una vez pasado este tiempo, se recoge una muestra de la fase gas mediante una jeringa de 250 μL , de la serie Gas Tight, de la casa Hamilton del tipo SampleLock. Estas jeringas tienen una llave de paso que permite evitar las pérdidas por evaporación de los componentes más volátiles y protegen las muestras de la humedad de la atmosfera. Los 250 μL recogidos, se inyectan manualmente en el cromatógrafo de gases CP-3800 para su análisis. Las condiciones de operación del cromatógrafo para el análisis de las muestras por espacio de cabeza se presentan en la Tabla 3.4.

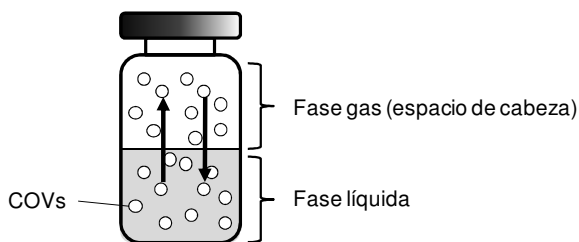


Figura 3.13. Esquema de una botella utilizada en la técnica de espacio de cabeza.

Tabla 3.4. Resumen de las condiciones de operación del CP-3800 para el análisis por espacio de cabeza.

Condiciones Experimentales	
Columna	CP-Pora Bond Q fused silica PLOT (25 m longitud, 0.32 mm Di)
Inyector	250 °C, Split ratio = 2
Gas portador	Helio, flujo 4 mL min ⁻¹
Horno	
Detector	Temperatura = 300 °C

La calibración del sistema se realizó mediante la preparación de patrones de tolueno, MEK y limoneno, tal y como se ha descrito en el apartado 3.2.2.1. (*Anexo II rectas de calibrado de tolueno, MEK y limoneno*)

Determinación de la concentración de carbono orgánico total

Para la determinación de la cantidad de COV y subproductos disueltos, se utilizó el análisis del carbono orgánico total (TOC). El TOC de las muestras se determinó mediante un equipo Shimadzu V-CSH con auto-muestreador ASI-V (Figura 3.14).

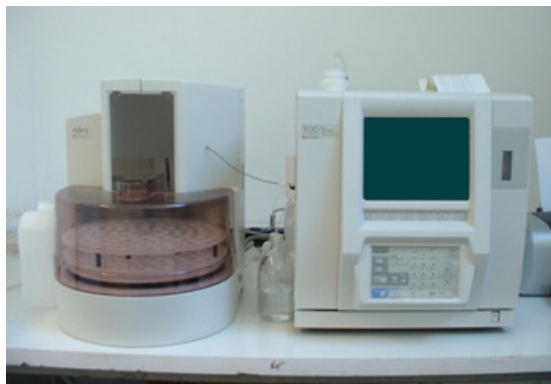


Figura 3.14. Fotografía del equipo utilizado para la determinación del TOC.

Para su determinación, la muestra de agua se inyecta en una cámara de reacción del equipo, a 680 °C, rellena con un catalizador oxidante. El agua se vaporiza y el carbono (orgánico e inorgánico) se oxida a CO₂. Este CO₂ se transporta, en corriente de aire, y se mide en un analizador de infrarrojos no dispersivo. Dado que con este procedimiento se determina el carbono total presente (TC), se debe medir también el carbono inorgánico (IC), para obtener el TOC por diferencia.

El IC se determina inyectando la muestra en una cámara de reacción distinta, que contiene ácido fosfórico. Bajo condiciones ácidas, todo el IC se transforma en CO₂, que se cuantifica en el detector de infrarrojos. En estas condiciones, el carbono orgánico no se oxida, por lo que sólo se determina el IC.

La cantidad de subproductos de oxidación disueltos en la fase líquida, se obtuvo a partir de la diferencia entre los valores de TOC y de COV disuelto (ambos expresados en mg L⁻¹ de C).

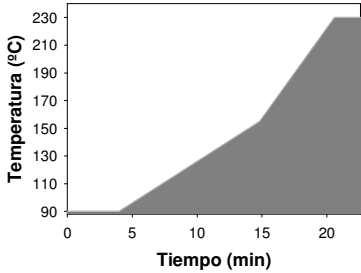
Determinación de la concentración de ácidos grasos volátiles

Se determinó la concentración de ácidos grasos volátiles (AGV) de las fracciones líquidas en concreto de los ácidos acético, propiónico, butírico, iso-butírico, valérico e iso-valérico.

El método utilizado para la determinación de los AGV se desarrolló basándose en la norma de referencia 5560D del Standard Methods [32]. La determinación de la concentración de los AGV se ha realizado mediante un cromatógrafo de gases

TRACE™ GC 2000 equipado con un detector FID. Sus condiciones de operación se resumen en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5. Resumen de las condiciones de operación del TRACE™ GC 2000 para la determinación de los AGV.

Condiciones Experimentales	
Columna	ID-BP21 (30 m longitud, 0.25 mm Di); Fase estacionaria: polietilenglicol (FFAP)
Inyector	240 °C, Split; Volumen de inyección: 1 µL.
Gas portador	He, flujo 1.5 mL min ⁻¹
Horno	
Detector	FID, Temperatura = 240 °C

La calibración del sistema se realizó mediante la preparación de patrones de todos los AGV analizados. Los patrones se prepararon por dilución a partir de soluciones de alta pureza de cada uno de los ácidos. (*Anexo II rectas de calibrado de los ácidos grasos volátiles*)

3.3.3.2 Caracterización de la fracción sólida

Para determinar la cantidad de COV que permanecía adsorbido después de la aplicación del tratamiento de oxidación, se aplicó un tratamiento térmico en el carbón regenerado. El carbón regenerado se colocó en una columna de vidrio la cual se envolvió con una manta calefactora de 3 m (JP Selecta) (Figura 3.15b) controlada por un regulador electrónico de temperatura (Electemp, JP Selecta) (Figura 3.15a).

La temperatura de la manta se fijó a 200 °C y se hizo pasar un flujo de aire de 250 mL min⁻¹ a través del lecho, con la finalidad de desorber la totalidad de COV y subproductos de oxidación que permanecían en el carbón. El flujo de salida de la

columna se analizó con el cromatógrafo de gases CP-3800, utilizando las condiciones de operación descritas en la Tabla 3.3.



Figura 3.15. Detalle del regulador de temperatura utilizado (a), y de la columna de vidrio envuelta con la manta calefactora (b).

A partir de los datos registrados, se obtuvieron las curvas de desorción, a partir de las cuales se calculó la cantidad de COV desorbido, tal y como se ha explicado en el apartado 3.2.1.3. Esto permitió conocer la cantidad de COV que permanecía, como tal, adsorbido en la superficie del carbón después del tratamiento de oxidación.

Una vez finalizado el proceso de desorción térmica, se determinó la diferencia de peso del carbón regenerado secado antes y después del tratamiento térmico. A partir de la diferencia entre este valor y el peso del COV que permanecía adsorbido en el adsorbente, se determinó la cantidad de subproductos de oxidación que permanecía adsorbida después del tratamiento de oxidación.

3.3.3.3 Cálculos para el balance de Compuesto Orgánico Volátil

Una vez determinados la cantidad de COV disuelta y el TOC de la fase líquida, así como la cantidad de COV que desorbida con el tratamiento térmico y la pérdida de peso debido al tratamiento térmico se ha realizado el balance del estado final del COV después del tratamiento de regeneración. Se consideró:

$$\text{COV inicial} = [\text{COV}]_{\text{adsorbido}} + [\text{COV} + \text{Subproductos}]_{\text{disueltos}} + \text{COV}_{\text{oxidado}} + \text{NC}$$

Donde NC es la cantidad de COV no cuantificada en el balance. Todas las cantidades se expresaron en mg de C. Para un mejor entendimiento, a continuación se

presenta un ejemplo de los cálculos realizados. Todos los cálculos están basados en una cantidad de CA de 0.25 g.

Consideremos que hemos obtenido los siguientes resultados de los análisis explicados en apartado 3.3.3.1 y 3.3.3.2:

- x/M (mg COV g^{-1}).
- COV disuelto en fase líquida (mg COV L^{-1}).
- TOC (mg C L^{-1}).
- COV desorbido con el tratamiento térmico (mg COV g^{-1}).
- Diferencia de peso antes y después del tratamiento térmico (mg COV g^{-1}).

Para calcular la cantidad inicial de C, calculamos los mg C adsorbidos inicialmente en 0.25 g de CA.

$$COV_{inicial} = \frac{x}{M} \frac{A}{PM_{COV}} PM_C 0.25g$$

Donde A es la cantidad de moles de C que contiene un mol de COV, PM_{COV} es el peso molecular del COV y PM_C es el peso molecular del carbono.

Para calcular la cantidad de C disuelto en forma de COV utilizamos el dato de COV disuelto y calculamos los mg C disueltos en 30 mL de solución.

$$COV_{disuelto} = \frac{mgCOVdisuelto}{L} \frac{A}{PM_{COV}} PM_C 30mL$$

Para calcular la cantidad de C disuelto en forma de subproductos lo hacemos restando los mg C de la fracción líquida debidos al COV disuelto de los mg C que tenemos del TOC.

$$Subproductos_{disueltos} = TOC \frac{1L}{1000mL} 30mL - COV_{disuelto}$$

Para calcular los mg de C debidos al COV que permanece adsorbido, lo hacemos a partir del dato de la cantidad de COV desorbido en el tratamiento térmico. Calculamos los mg C que quedarían adsorbidos en 0.25 g CA.

$$\text{COV}_{\text{adsorbido}} = \frac{\text{mgCOV}_{\text{desorbidos}}}{\text{gCA}} \frac{A}{\text{PM}_{\text{COV}}} \text{PM}_c 0.25\text{g}$$

Seguidamente calculamos el porcentaje del COV inicial que representa el COV disuelto y adsorbido, y los subproductos disueltos.

Por otra parte, se determinó el porcentaje de pérdida de peso no debido al COV desorbido durante el tratamiento térmico del carbón regenerado.

$$\% \text{ _pérdida _de _peso} = \left(\frac{D - \text{mgCOV}_{\text{desorbidos}}}{\text{mgCOV}_{\text{inicialmente}_{\text{adsorbidos}}}} \right)$$

donde D es la diferencia de peso antes y después del tratamiento térmico (mg). Todos los pesos se calcularon para 0.25 g de CA.

3.3.4 Oxidación homogénea entre Compuestos Orgánicos Volátiles y H₂O₂

Con la finalidad de estudiar la cinética de reacción de los COVs y el H₂O₂ sin la presencia de CA, es decir de una reacción homogénea, se realizaron dos ensayos de oxidación homogénea con cada uno de los COVs estudiados: i) oxidación homogénea con H₂O₂ y Fe²⁺, y ii) con H₂O₂.

En el caso de la oxidación homogénea con H₂O₂ y Fe²⁺ se prepararon disoluciones acuosas para cada uno de los COVs (1.6 M de MEK, 5.4 mM de tolueno y 0.12 mM de limoneno). Estas concentraciones se calcularon considerando que todo el COV adsorbido en 0.25 g de Norit RB3 se desorbía completamente en 30 mL de solución. En el caso del tolueno y el limoneno, las cantidades obtenidas eran superiores a las permitidas según su solubilidad. En estos casos, las soluciones se prepararon teniendo en cuenta el producto de solubilidad de estos compuestos. El resto de parámetros utilizados (pH, y relaciones molares COV: H₂O₂: Fe²⁺) se seleccionaron a partir de los resultados de los ensayos de regeneración llevados a cabo con el Norit RB3. Es decir, pH 3 para la MEK, y pH 10 para el tolueno y el limoneno y relaciones molares con las que se obtuvo la máxima eficiencia de regeneración para cada COV (COV: H₂O₂: Fe²⁺ = 1:14:0.6). Para el ajuste de las relaciones molares requeridas se añadieron las cantidades adecuadas de Fe₂SO₄·7H₂O y de H₂O₂ a la disolución acuosa de COV. Las mismas condiciones, pero sin la presencia de Fe²⁺, se utilizaron para la oxidación homogénea con H₂O₂.

Una vez añadido el H₂O₂, las soluciones se mantuvieron en agitación y se tomaron alícuotas de 10 mL a distintos tiempos: 30 min, 1, 2, 4 y 24 h.

Una vez tomada la muestra, se le añadió la misma cantidad de solución de Na₂SO₃ (0.1 g mL⁻¹) para parar la reacción del H₂O₂ remanente en la muestra. De cada una de las muestras, se determinó su concentración de COV y TOC utilizando las técnicas descritas en los apartados 3.3.3.1 y 3.3.3.2, respectivamente.

Una vez obtenidos los resultados, se realizó un estudio cinético de la reacción homogénea que tenía lugar en cada caso. Este tipo de estudios, permite determinar la velocidad de la reacción mediante la variación de la concentración del compuesto en el tiempo.

En concreto, en una reacción de primer orden, la velocidad de reacción se define como la derivada de la concentración molar con respecto al tiempo:

$$v_A = \frac{-dC_A}{dt} \quad \text{Ecuación 3.13}$$

Dónde v_A es la velocidad de reacción, C_A es la concentración molar del compuesto A y t es el tiempo transcurrido.

Integrando la Ecuación 3.13, se obtiene la Ecuación 3.14:

$$\ln[A] = -Kt + \ln[A_0] \quad \text{Ecuación 3.14}$$

De esta forma, representando los valores de $\ln(A)$ frente al tiempo, se obtiene a partir del pendiente, la constante de velocidad del proceso de reacción K (mol min⁻¹).

3.3.5 Cinética de desorción de los Compuestos Orgánicos Volátiles en fase líquida

El modelo empleado para la cinética de la reacción de oxidación homogénea, también se utilizó para determinar la velocidad de desorción de los COVs adsorbidos en el carbón activado a la fase líquida.

El estudio cinético de una cinética de adsorción permite determinar la velocidad con la que el COV es adsorbido sobre un carbón activado. Asimismo, se puede realizar el

mismo estudio para el proceso de desorción del COV desde la superficie del carbón a la fase líquida.

Los modelos cinéticos más empleados para el estudio de la velocidad global de desorción o adsorción de un compuesto en fase líquida sobre el CA, son aquellos que emplean ecuaciones de primer orden.

Los ensayos para el estudio de la cinética de desorción de los COVs se realizaron preparando 7 suspensiones, para cada COV, de 0.25 g de carbón activado saturado en 100 mL de agua Milli-Q. El pH de la suspensión se ajustó en cada caso, teniendo en cuenta las condiciones óptimas de regeneración para cada uno de los compuestos. Las suspensiones se mantuvieron en agitación durante distintos tiempos: 1, 5, 10, 30, 60, 120 minutos, y 24 horas. Una vez parada la agitación, cada una de las soluciones se filtró con un filtro de pliegues de 35-40 μm , para separar la fracción líquida del sólido. El contenido de COV disuelto en la fracción líquida se determinó mediante las técnicas explicadas en los apartados 3.3.3.1 y 3.3.3.2.

3.3.6 Cuantificación de los OH \cdot generados

La cantidad de OH \cdot generados durante el proceso de reacción entre los carbones activados y H₂O₂ se midió evaluando la concentración del p-clorobenzoato (pCBA) en función del tiempo de tratamiento. El pCBA presenta una alta reactividad con los OH \cdot ($k_{OH} = 5.2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), mientras que presenta una baja reactividad por otros oxidantes, como el H₂O₂ [33], características que hacen de él un compuesto ideal para detectar los OH \cdot presentes en el medio [34-35].

3.3.6.1 Cinética de adsorción del p-clorobenzoato en carbones activados

Para el estudio de la cinética de adsorción del pCBA en distintos carbones activados se preparó 1l de disolución de 240 ppb de pCBA. A esta disolución se le añadieron 0.25 g de carbón activado. La suspensión se agitó continuamente, y se tomaron alícuotas de 10 mL a 1, 2.5, 5, 10, 20 y 30 min. Las muestras tomadas se filtraron a 0.45 μm , con filtros de Nylon, y se determinó su concentración de pCBA.

La cinética de adsorción del pCBA se estudió basándose en el modelo explicado en el apartado 3.3.4, calculando la constante de la velocidad de adsorción del pCBA para cada carbón activado estudiado.

3.3.6.2 Cinética de oxidación del *p*-clorobenzoato en presencia de carbones activados y H_2O_2

Para el estudio de la cinética de oxidación del pCBA en presencia de carbones activados y H_2O_2 , se han realizado ensayos de oxidación utilizando las mismas condiciones de reacción que en el apartado 3.3.6.1, pero añadiendo H_2O_2 a la suspensión. Se tomaron alícuotas de 10 mL de la mezcla de reacción a 1, 2.5, 5, 10, 20 y 30 min. Las muestras tomadas se filtraron a $0.45 \mu m$, con filtros de Nylon, y se determinó su concentración de pCBA.

Teniendo en cuenta el efecto tanto del proceso de adsorción, como el de oxidación, se consideró que la variación de la concentración de pCBA en disolución se podía definir como:

$$-\frac{dpCBA}{dt} = K_{ads} [pCBA]_0 + K_{OH} [pCBA][OH^-] \quad \text{Ecuación 3.15}$$

Dónde K_{ads} es la constante de la velocidad de adsorción (s^{-1}), K_{OH} es la constante de reacción de los OH^- con el pCBA ($M^{-1} s^{-1}$) y $[pCBA]_0$ es la concentración inicial de pCBA (M) y $[pCBA]$ es la concentración de pCBA a un determinado tiempo (M).

Integrando la Ecuación 3.11, se obtiene:

$$\ln\left(\frac{[pCBA]}{[pCBA]_0}\right) = (K_{ads} + K_{OH}[OH^-])t \quad \text{Ecuación 3.16}$$

Representando la variación de $\ln\left(\frac{[pCBA]}{[pCBA]_0}\right)$ en función del tiempo, se obtendría una recta, la pendiente de la cual es $K_{ads} + K_{OH}[OH^-]$.

Conociendo el valor de K_{ads} (calculado tal y como se describe en el apartado 3.3.6.1), y el valor de la constante de velocidad de oxidación del pCBA (K_{OH}), se puede calcular la concentración de OH^- de la disolución. Es decir, se puede conocer la cantidad de OH^- generados por la descomposición de H_2O_2 catalizada por la superficie del CA.

3.3.6.3 *Determinación de la concentración de p-clorobenzoato sódico*

Para la determinación de pCBA se utilizó un equipo HPLC analítico LC-9A (Shimadzu, Kyoto, Japan) con detector UV (SPD-6AV), utilizando una longitud de onda de 234 nm. Las muestras se inyectaron mediante un inyector Rheodyne 7725 (Cotati, California) equipado con un bucle de 20 μm . La columna cromatográfica utilizada fue una Nova-Pak[®]C₁₈ (4 μm de tamaño de partícula y 3.9 x 150 mm de dimensiones internas). La fase móvil empleada fue del 45 % de H₃PO₄ 10 mM y 55 % de metanol, con un flujo de 1 mL min⁻¹ y en modo isocrático.

Para la calibración del sistema se analizaron distintos patrones preparados a partir de pCBA con un 99 % de pureza. (*Anexo II rectas de calibrado del pCBA*).

3.4 BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. Ros, M. A. Lillo-Ródenas, C. Canals-Batlle, E. Fuente, M. A. Montes-Morán, M. J. Martín and A. Linares-Solano, "A new generation of sludge-based adsorbents for H₂S abatement at room temperature," *Environmental Science and Technology*, vol. 41, pp. 4375-4381, 2007.
- [2] A. Ros, M. A. Lillo-Ródenas, E. Fuente, M. A. Montes-Morán, M. J. Martín and A. Linares-Solano, "High surface area materials prepared from sewage sludge-based precursors," *Chemosphere*, vol. 65, pp. 132-140, 2006.
- [3] M. A. Lillo-Ródenas, A. Ros, E. Fuente, M. A. Montes-Morán, M. J. Martín and A. Linares-Solano, "Further insights into the activation process of sewage sludge-based precursors by alkaline hydroxides," *Chemical Engineering Journal*, vol. 142, pp. 168-174, 2008.
- [4] S. R. Tennison, O. P. Kozynchenko, V. V. Strelko and A. J. Blackburn, "Porous carbons," US Patent, 2008.
- [5] F. Rouquerol, J. Rouquerol and K. S. W. Sing, *Adsorption of powders and porous solids*. London: Academic Press, 1999.
- [6] F. Rodríguez-Reinoso and A. Linares-Solano, "Microporous structure of activated carbons as revealed by adsorption methods," *Chemistry and Physics of Carbon*, vol. 21, pp. 2-146, 1988.
- [7] J. Garrido, A. Linares-Solano, J. M. Martín-Martínez, M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso and R. Torregrosa, "Use of N₂ vs. CO₂ in the characterization of activated carbons," *Langmuir*, vol. 3, pp. 76-81, 1987.

- [8] A. Linares-Solano, C. Salinas Martínez de Lecea, J. Alcaniz-Monge and D. Cazorla-Amorós, "Further advances in characterization of microporous carbons by physical adsorption of gases," *Tanso*, vol. 185, pp. 316-325, 1998.
- [9] D. Cazorla-Amorós, J. Alcañiz-Monge, M. A. De La Casa-Lillo and A. Linares-Solano, "CO₂ as an adsorptive to characterize carbon molecular sieves and activated carbons," *Langmuir*, vol. 14, pp. 4589-4596, 1998.
- [10] D. Lozano-Castelló, D. Cazorla-Amorós and A. Linares-Solano, "Usefulness of CO₂ adsorption at 273 K for the characterization of porous carbons," *Carbon*, vol. 42, pp. 1231-1236, 2004.
- [11] S. Brunauer, P. H. Emmett and E. J. Teller, "Adsorption of gases in multimolecular layers," *Journal of American Chemical Society*, vol. 60, pp. 309-319, 1938.
- [12] S. Brunauer, *Surface Area determination*. London: Butterworth, 1970.
- [13] S. J. Gregg and K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Science and Porosity*. London and New York: Academic Press, 1982.
- [14] M. M. Dubinin, "Chemistry and Physics of Carbon. Porous structure and adsorption properties of activated carbons." vol. Marcel Dekker, ed New York: Walker PL, 1996, p. 51.
- [15] M. M. Dubinin, *Characterisation of porous solids* vol. Vol. 1. London: Society of Chemical Industries, 1979.
- [16] F. Stoeckli, *Porosity in Carbons*. London: E. Arnold, 1995.
- [17] M. M. Dubinin, "Generalization of the theory of volume filling of micropores to nonhomogeneous microporous structures," *Carbon*, vol. 23, pp. 373-380, 1985.
- [18] A. International, "ASTM Standard D2854. Standard test for apparent density in activated carbon.," ed. West Conshohocken, PA, 1998.
- [19] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol and K. D. Bomben, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*, 1995.
- [20] H. Estrade-Szwarczopf, "XPS photoemission in carbonaceous materials: A "defect" peak beside the graphitic asymmetric peak," *Carbon*, vol. 42, pp. 1713-1721, 2004.

- [21] S. R. Kelemen and H. Freund, "XPS characterization of glassy-carbon surfaces oxidized by O₂, CO₂, and HNO₃," *Energy & Fuels*, vol. 2, pp. 111-118, 1988.
- [22] S. D. Gardner, C. S. K. Singamsetty, G. L. Booth, G. R. He and C. U. Pittman Jr, "Surface characterization of carbon fibers using angle-resolved XPS and ISS," *Carbon*, vol. 33, pp. 587-595, 1995.
- [23] C. D. C. D. Wagner, L. E. Davis, M. E. Zeller, J. A. Taylor, R. H. Raymond, L. H. Gale and S. Int., "Empirical atomic sensitivity factors for quantitative analysis by electron spectroscopy for chemical analysis," *Surface and interface analysis*, vol. 3, pp. 211-225, 1981.
- [24] J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, M. M. A. Freitas and J. J. M. Órfão, "Modification of the surface chemistry of activated carbons," *Carbon*, vol. 37, pp. 1379-1389, 1999.
- [25] J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, M. M. A. Freitas and J. J. M. Órfão, "Characterization of active sites on carbon catalysts," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 46, pp. 4110-4115, 2007.
- [26] C. Moreno-Castilla, M. V. López-Ramón and F. Carrasco-Marín, "Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation," *Carbon*, vol. 38, pp. 1995-2001, 2000.
- [27] C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marín, F. J. Maldonado-Hódar and J. Rivera-Utrilla, "Effects of non-oxidant and oxidant acid treatments on the surface properties of an activated carbon with very low ash content," *Carbon*, vol. 36, pp. 145-151, 1998.
- [28] J. Jagiełło, T. J. Bandoz, K. Putyera and J. A. Schwarz, "Determination of Proton Affinity Distributions for Chemical Systems in Aqueous Environments Using a Stable Numerical Solution of the Adsorption Integral Equation," *Journal of colloid and interface science*, vol. 172, pp. 341-346, 1995.
- [29] D. Fairen-Jimenez, F. Carrasco-Marin and C. Moreno-Castilla, "Adsorption of benzene, toluene, and xylenes on monolithic carbon aerogels from dry air flows," *Langmuir*, vol. 23, pp. 10095-10101, 2007.
- [30] A. S. Michaels, "Simplified method of interpreting kinetic data in fixed-bed ion exchange," *Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 44, pp. 1922-1930, 1952.

- [31] W. Liu, S. A. Andrews, M. I. Stefan and J. R. Bolton, "Optimal methods for quenching H₂O₂ residuals prior to UFC testing," *Water research*, vol. 37, pp. 3697-3703, 2003.
- [32] A. P. H. Association, A. W. W. Association and W. E. Federation, *Standard methods for the examination of water and wastewater, 18a ed*, 18 ed. Washington D.C, 1992.
- [33] M. S. Elovitz, U. Von Gunten and H. P. Kaiser, "Hydroxyl radical/ozone ratios during ozonation processes. II. The effect of temperature, pH, alkalinity, and DOM properties," *Ozone: Science and Engineering*, vol. 22, pp. 123-150, 2000.
- [34] U. Von Gunten, "Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation," *Water research*, vol. 37, pp. 1443-1467, 2003.
- [35] M. Sánchez-Polo, U. Von Gunten and J. Rivera-Utrilla, "Efficiency of activated carbon to transform ozone into ·OH radicals: Influence of operational parameters," *Water research*, vol. 39, pp. 3189-3198, 2005.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CAPÍTULO 4

ADSORBENTES OBTENIDOS

A PARTIR DE LODOS DE DEPURADORA

PARA LA ELIMINACIÓN DE

COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES

Los resultados de este capítulo han sido objeto de las siguientes publicaciones:

A. Anfruns, C. Canals-Batlle, A. Ros, M. A. Lillo-Rodenas, A. Linares-Solano, E. Fuente, M. A. Montes-Moran and M. J. Martin, "Removal of odour-causing compounds using carbonaceous adsorbents/catalysts prepared from sewage sludge," *Water Science and Technology*, vol. 59, pp. 1371-1376, 2009.

A. Anfruns, M. J. Martin and M. A. Montes-Morán, "Removal of odourous VOCs using sludge-based adsorbents," *Chemical Engineering Journal*, vol. 166, pp. 1022-1031, 2011.

4 ADSORBENTES OBTENIDOS A PARTIR DE LODOS DE DEPURADORA PARA LA ELIMINACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES

4.1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Durante los últimos años, los episodios de malos olores en las sociedades avanzadas constituyen, cada vez más, un problema medioambiental. Aunque altos niveles de olor no tienen por qué estar asociados necesariamente a situaciones que impliquen riesgos inmediatos para la salud pública, la mayoría de la población aún relaciona la percepción de olor con la presencia de plantas industriales en las que se llevan a cabo procesos altamente tóxicos.

Sin embargo, la mayoría de actividades antropogénicas que van acompañadas de malos olores se asocian a la manipulación de materia orgánica, bien como materia prima o constituyendo un residuo (vertederos, plantas de tratamiento de aguas residuales, industria agroalimentaria, granjas, etc.) ([1-3]). El origen de los olores en las fuentes mencionadas se debe, principalmente, a la degradación de materiales putrescibles por microorganismos, generándose productos de reacción como NH_3 , H_2S y COVs, de olor fuerte y desagradable. Adicionalmente, hay determinadas actividades industriales que constituyen potenciales fuentes de malos olores como, por ejemplo, los COVs utilizados en muchas industrias como disolventes.

Los niveles de emisión de COVs están regulados dentro de diversas políticas de control de emisiones de contaminantes [4-7]. Entre las posibles técnicas desarrolladas para la mitigación de emisiones de COVs, la adsorción se presenta como una alternativa especialmente eficaz en el tratamiento de corrientes gaseosas que contengan bajas concentraciones de compuestos orgánicos volátiles [8], con unas eficiencias de eliminación de entre el 90 y el 99 %. Los adsorbentes se pueden utilizar como un método único para el procesamiento de un gas, como etapa final después de un primer tratamiento de eliminación y/o para concentrar los compuestos causantes de malos olores previamente a su eliminación.

En la técnica de adsorción, la selección de un adsorbente apropiado depende, básicamente, de la naturaleza química del flujo gaseoso. El carbón activado es el adsorbente más común utilizado para la eliminación de COVs [8-9]. No obstante, el

interés en la reducción de los costes operacionales asociados al proceso de adsorción, ha suscitado un interés creciente por la obtención de adsorbentes de bajo coste a partir de residuos. Los principales beneficios de este tipo de adsorbentes comportan no sólo una reducción importante de los mencionados costes operacionales, sino también una valorización de sub-productos que se generan en diversas actividades industriales [10-12]. Cabe destacar el interés adicional de la reutilización de estos sub-productos en la mitigación de emisiones generadas en la misma actividad que genera los residuos.

Un tipo de residuos que puede cumplir con estas características son los adsorbentes derivados de lodos de depuradora [13-17]. Su utilización para la eliminación de olores en EDARs o plantas de tratamiento de lodos constituiría una aplicación paradigmática del concepto “residuo-cero” en una actividad antropogénica. Por estas razones, distintos estudios se han basado en la obtención de adsorbentes derivados de lodos. En estudios iniciales, la limitación principal de los adsorbentes derivados de lodos obtenidos era la baja área superficial de los materiales obtenidos [13, 18-24]. No obstante, en trabajos anteriores de nuestro grupo se superó esta limitación obteniéndose materiales con áreas superficiales superiores a $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Estos materiales han sido utilizados con éxito para la eliminación de H_2S y NH_3 [15, 25], dos de los principales compuestos causantes de episodios de malos olores en EDARs. Como se ha mencionado en la introducción de esta tesis, los COVs también son uno de los grupos de compuestos principales presentes en las corrientes gaseosas emitidas en EDARs y plantas de tratamiento de lodos.

Por otro lado, es sabido que estas emisiones no están compuestas por un solo compuesto, sino por una mezcla de ellos. Por esta razón, tendría especial interés el estudio de los adsorbentes derivados de lodos para la adsorción de mezclas de compuestos, es decir, para la adsorción multicomponente. A día de hoy, no se han encontrado estudios de adsorción multicomponente en la literatura que utilicen este tipo de materiales adsorbentes.

En este capítulo se estudia el ciclo de adsorción/desorción de tres COVs (tolueno, limoneno y MEK) presentes, individualmente y en baja concentración, en una corriente de aire, así como la adsorción simultánea (multicomponente) de estos tres COVs, utilizándose adsorbentes obtenidos a partir de lodos de depuradora. Los resultados obtenidos se han comparado con los obtenidos con carbones activados comerciales. Finalmente, se ha realizado un análisis más profundo de los resultados

a fin de establecer las propiedades de los materiales que influyen de manera significativa en la adsorción/desorción y la adsorción multicomponente de los COVs objeto de estudio.

4.2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Para la preparación de los materiales adsorbentes utilizados en este capítulo, se escogieron dos lodos procedentes de dos EDARs urbanas. El origen, la toma de muestra y las condiciones de secado aplicados a estos lodos se han descrito en el apartado 3.1.1.1 de esta tesis. Tal y como se ha mencionado, los lodos secos se denominan SB y SL.

En este capítulo se utilizaron cinco adsorbentes derivados de lodos: dos obtenidos a partir del lodo SL (muestras SL-*) y tres obtenidos a partir del lodo SB (muestras SB-*). Para la obtención de los materiales adsorbentes se aplicó un tratamiento de pirólisis a 700 °C en atmósfera de N₂ a los lodos SL y SB; más detalles de las condiciones utilizadas para este tratamiento se encuentran descritos en el apartado 3.1.1.1 de esta tesis.

A partir de los lodos pirolizados, denominados SB-P y SL-P, se obtuvo el conjunto final de adsorbentes a partir de dos procesos distintos. El más simple consistió en un lavado con HCl de los lodos pirolizados para eliminar parte de la materia inorgánica soluble presente y desarrollar la porosidad de los materiales [26]. Las muestras obtenidas con este proceso se denominaron SB-P-AW y SL-P-AW.

La segunda metodología empleada para obtener materiales adsorbentes a partir de los lodos pirolizados fue la activación química con hidróxidos alcalinos, concretamente con KOH y NaOH. En este proceso, los lodos pirolizados se mezclaron físicamente con KOH o NaOH en polvo, con un ratio másico de 1:1. Seguidamente, la mezcla se activó a 700 °C con un flujo de nitrógeno de 500 mL min⁻¹, utilizándose una velocidad de calentamiento de 5 °C min⁻¹ y manteniéndose la máxima temperatura de tratamiento (700 °C) durante 30 min. La nomenclatura utilizada para denominar estas muestras incluye el sufijo -AGK o -AGN si la activación se ha realizado con KOH o NaOH, respectivamente. Finalmente, se añadió el sufijo -AW, el cual indica el lavado con ácido realizado después de la activación con el fin de eliminar los sub-productos de la reacción (principalmente carbonatos). Se pueden encontrar más detalles sobre el proceso de preparación de los adsorbentes en el apartado 3.1.1.1 de esta tesis.

Con fines comparativos, se han utilizado tres carbones activados comerciales (CAs): el WV-A1100, el Centaur HSV y el Norit RB3. Se pueden encontrar más detalles sobre la procedencia y obtención de estos CAs en el apartado 3.1.1.2 de esta tesis, así como en el Anexo I.

Con el fin de evaluar la capacidad de adsorción de estos materiales para los tres COVs estudiados (tolueno, MEK y limoneno), se han llevado a cabo ensayos de adsorción en dinámico de forma individual para cada uno de los compuestos mencionados. Los ensayos se han realizado a bajas concentraciones (100 ppm v/v de tolueno o MEK y 50 ppm v/v de limoneno). Paralelamente se han realizado ensayos de adsorción para corrientes gaseosas con una mezcla de los tres COVs (100 ppm v/v de tolueno y MEK, y 50 ppm v/v de limoneno). Se pueden encontrar más detalles de estos ensayos en el apartado 3.2 de esta tesis.

4.3 RESULTADOS

4.3.1 Caracterización química y textural de los materiales adsorbentes estudiados

Los adsorbentes derivados de lodos así como los CAs utilizados como materiales de referencia se caracterizaron química y texturalmente. En las Figuras 4.1 y 4.2 se presentan las isothermas de adsorción de N_2 y CO_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ y a $0\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente, obtenidas con los adsorbentes derivados de lodos y los CAs.

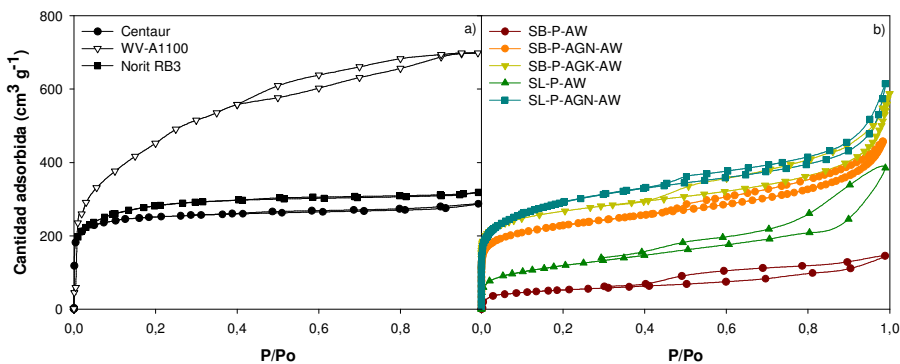


Figura 4.1. Isothermas de adsorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ de a) los CAs y b) los adsorbentes derivados de lodos de depuradora.

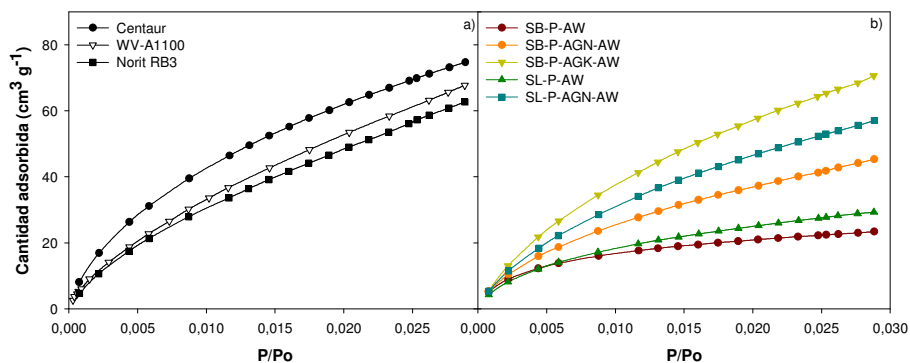


Figura 4.2. Isothermas de adsorción de CO₂ a 0 °C de a) los CAs y b) los adsorbentes derivados de lodos de depuradora.

La aplicación de las ecuaciones DR y BET, tal y como se ha descrito en el apartado 3.1.2.1, sobre las isothermas de N₂ permitió determinar las principales propiedades texturales de los adsorbentes estudiados (Figura 4.3). La aplicación de la ecuación DR sobre las isothermas de CO₂ permitió determinar el volumen de microporos más estrechos (< 0.7 nm) y su tamaño medio (L₀) (Figura 4.4).

La composición, el pH, las densidades (real y aparente) y las principales propiedades texturales de los adsorbentes utilizados en este capítulo se presentan en la Tabla 4.1.

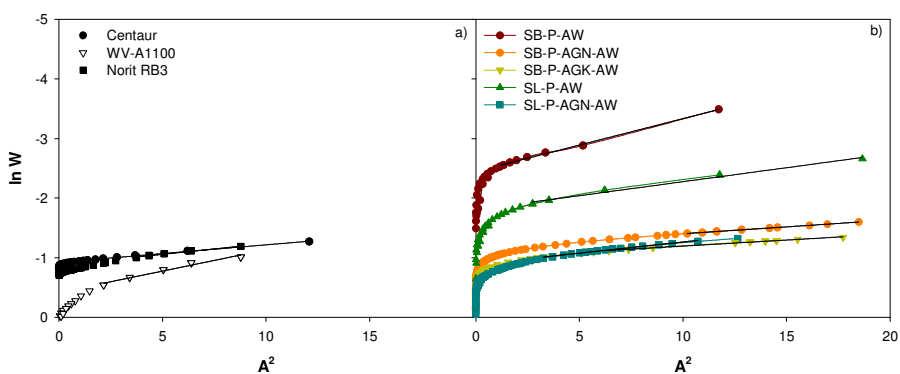


Figura 4.3. Aplicación de la ecuación de DR a las isothermas de adsorción de N₂ a -196 °C de a) los CAs y b) los adsorbentes derivados de lodos.

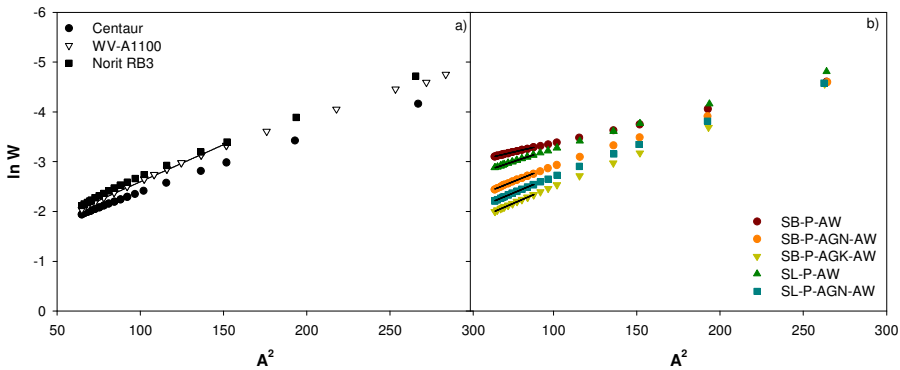


Figura 4.4. Aplicación de la ecuación de DR a las isothermas de adsorción de CO₂ a 0 °C de a) los CAs y b) los adsorbentes derivados de lodos.

Como se puede observar (Tabla 4.1), las principales diferencias entre los adsorbentes derivados de lodos y los CAs son el alto contenido en cenizas (>35 %) y el bajo valor de pH de los primeros. En cuanto a los valores de densidades obtenidos, se puede observar que los CAs presentan valores más elevados, tanto de densidad real como aparente, que los adsorbentes derivados de lodos. Considerando únicamente los adsorbentes derivados de lodos, los materiales SL-P-* son los que presentan valores más bajos de densidad, lo que podría constituir un factor limitante para su utilización.

Teniendo en cuenta las propiedades texturales de los adsorbentes, los resultados reflejan que los adsorbentes derivados de lodos activados químicamente presentan áreas superficiales similares a las de los CAs. El Centaur HSV y el Norit RB3 son carbones altamente microporosos mientras que el resto de materiales combinan la micro- con la mesoporosidad. El SB-P-AGK es el adsorbente derivado de lodos con un mayor volumen de microporos, tanto de los determinados con adsorción de N₂ como de CO₂. Cabe destacar que el tamaño medio de los microporos en SB-P-AGK es el más pequeño si se compara con el resto de materiales. En el caso del tamaño medio de los microporos con anchura inferior a 0.7 nm, no existen diferencias importantes entre los materiales estudiados.

Finalmente, el WV-A1100 es el material con una mayor área superficial y con un mayor volumen de microporos. No obstante, el tamaño medio de los microporos es superior si se compara con los dos CAs restantes y los adsorbentes obtenidos con la activación química de lodos.

Tabla 4.1. Selección de propiedades químicas y texturales de los materiales adsorbentes y de los carbones activados comerciales utilizados.

	SB-P-AW	SB-P-AGN-AW	SB-P-AGK-AW	SL-P-AW	SL-P-AGN-AW	WV-A1100 ^j	Centaur HSV ^j	Norit RB3 ^j
Cenizas (% peso)	45.5	46.2	45.6	35.8	48.2	5.2	4.6	4
ρ_{aparente} (g cm ⁻³)	1,1	0,57	0,5	0,47	0,37	0,59	1,39	0,83
ρ_{real} (g cm ⁻³)	-	1.67	1.76	-	1.55	1.99	2.30	2.06
pH	3.4	3.2	3.2	2.7	3.8	6.8	7.8	8.8
C	37.2	35.7	42.7	45.6	30.1	89.6	88.9	90.9
H	1.6	1.7	0.9	1.9	1.9	1.9	0.2	0.1
AE (% en peso)								
N	4.1	2.7	3.0	2.3	1.3	0.1	1.0	0.6
S	0.7	0.5	0.3	1.4	0.6	n.d. ^a	n.d. ^a	0.4
O	11.8	13.8	25.8	12.6	8.4	3.5	5.3	7.9
S_{BET} ^b (m ² g ⁻¹)	188	725	990	428	943	1757	851	1183
V_t ^c (cm ³ g ⁻¹)	0.22	0.73	0.84	0.55	0.91	1.19	0.44	0.53
$V_{\text{DR}_{\text{N}_2}}$ ^d (cm ³ g ⁻¹)	0.09	0.30	0.45	0.16	0.38	0.67	0.43	0.45
$L_0(\text{N}_2)$ ^e (nm)	2.00	1.26	1.08	1.72	1.53	2.00	1.35	1.50
$V_{\text{DR}_{\text{CO}_2}}$ ^f (cm ³ g ⁻¹)	0.07	0.20	0.34	0.11	0.27	0.36	0.33	0.37
$L_0(\text{CO}_2)$ ^g (nm)	0.51	0.69	0.70	0.68	0.70	0.70	0.69	0.70
V_{MESO} ^h (cm ³ g ⁻¹)	0.13	0.41	0.39	0.39	0.53	0.52	0.01	0.08
Micro ⁱ (%)	41	42	54	29	42	56	98	85

^a No detectado

^{b,c} Área superficial BET y volumen total de poros, respectivamente, calculados a partir de los datos de adsorción de N₂

^d Volumen de microporos obtenido aplicando la ecuación de Dubinin-Raduskevich (DR) a los datos de adsorción de N₂

^{e,g} Anchura media de los microporos determinados por adsorción de N₂ y CO₂, respectivamente.

^f Volumen de microporos más estrechos obtenido aplicando la ecuación de DR a los datos de adsorción de CO₂

^h Volumen de mesoporos = $V_t - V_{\text{DR}_{\text{N}_2}}$

ⁱ % de volumen de microporos ($V_{\text{DR}_{\text{N}_2}}$) sobre el volumen total de poros de N₂ (a $p/p^0 = 0.95$) (V_t)

^j CA comerciales (Anexo I)

4.3.2 Experimentos de adsorción monocomponente

En la Figura 4.5 se presentan las curvas de ruptura de los tres COVs obtenidas con los adsorbentes derivados de lodos y los carbones activados comerciales.

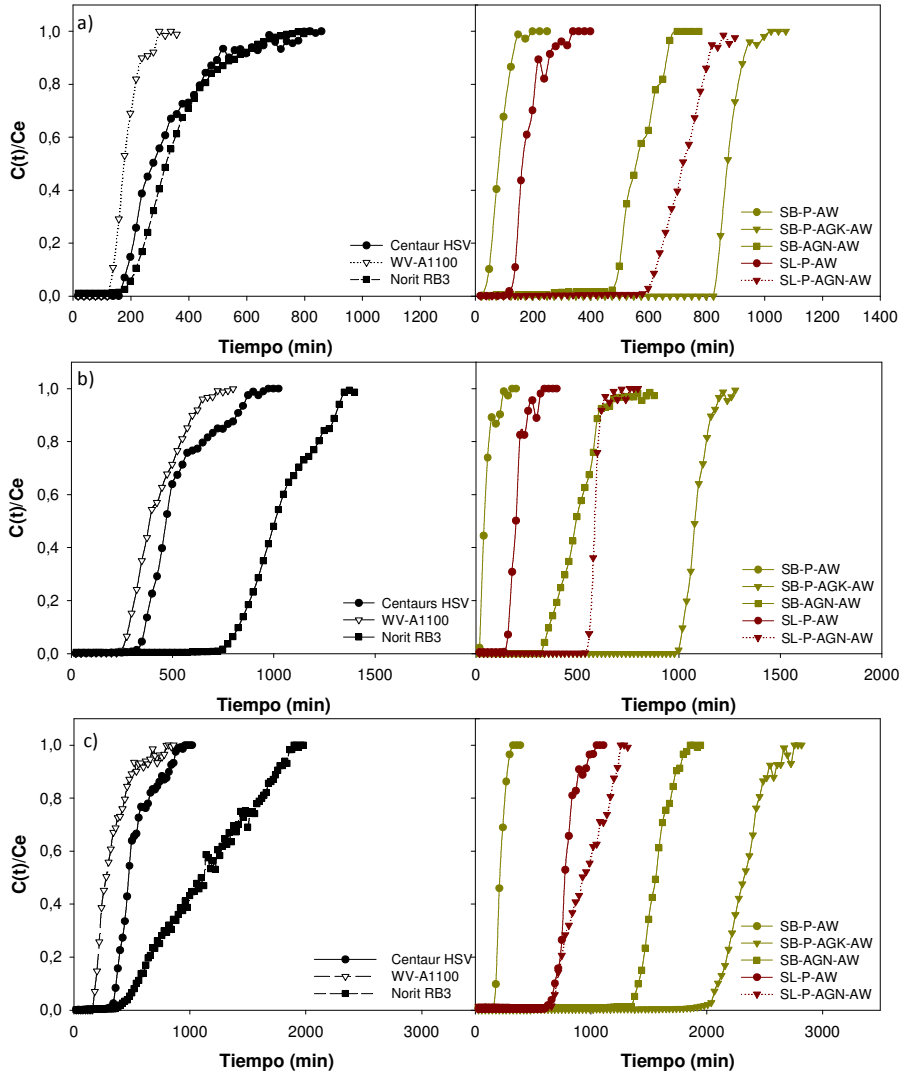


Figura 4.5. Curvas de ruptura obtenidas para los tres COVs estudiados con los carbones activados comerciales y con los adsorbentes derivados de lodos: a) MEK, b) tolueno y c) limoneno.

Teniendo en cuenta las curvas de ruptura de la MEK y el limoneno, no se observan diferencias importantes entre los tiempos de ruptura de los tres CAs. No ocurre lo mismo en el caso del tolueno, ya que el Norit RB3 presenta un tiempo de ruptura (700 min aproximadamente) muy superior al Centaur HSV y WV-A1100 (200-300 min aproximadamente). Considerando los altos valores de S_{BET} y VDR_{N_2} que presenta el WV-A1100, se esperaría que presentase un tiempo de ruptura muy superior al Norit RB3. El hecho de que no sea así podría estar relacionado con que, aunque el volumen de microporos del WV-A1100 sea muy superior al que presentan los dos CAs restantes, el tamaño medio de microporos es también muy superior (2 nm) (Tabla 4.1).

Por otra parte, los adsorbentes derivados de lodos presentan distintos comportamientos en función del tratamiento de obtención del adsorbente (lavado con ácido o activación con hidróxidos alcalinos). En general, los tiempos de ruptura obtenidos con los lodos pirolizados y lavados con ácido (SB-P-AW y SL-P-AW) son inferiores a los obtenidos con los CAs y con los lodos activados con hidróxidos alcalinos. Cabe destacar la excepción del SL-P-AW con MEK o limoneno, el cual presenta un tiempo de ruptura similar (en el caso de la MEK) y superior (en el caso del limoneno) que los CAs.

Los tiempos de ruptura observados con los lodos activados con hidróxidos alcalinos son, en general, muy superiores a los obtenidos con los CAs. No obstante, esta tendencia no se cumple en el caso del SB-P-AGN-AW y el SL-P-AGN-AW con tolueno, para los que los tiempos de ruptura obtenidos son inferiores al del Norit RB3. Finalmente, el SB-P-AGK-AW presenta los tiempos de ruptura mayores para todos los COVs estudiados.

Comparando las curvas obtenidas con los CAs y los materiales derivados de lodos, se observa otra característica general. Las curvas obtenidas con los adsorbentes derivados de lodos presentan una pendiente mucho mayor justo después del punto de ruptura (Figura 4.5), mientras que en algunos experimentos llevados a cabo con CAs se observa una pendiente más gradual, sirva como por ejemplo la adsorción del limoneno sobre el Norit RB3 (Figura 4.5c). La forma de las curvas de ruptura está relacionada con la eficiencia de transferencia de masa del COV desde la fase gas a la superficie del adsorbente [27-29]. Esta eficiencia se puede cuantificar a partir de parámetros característicos del lecho de adsorción tales como la capacidad fraccional (ϕ) o la altura de la zona de transferencia de masa (H_{ZTM}) [28]. Los

cálculos necesarios para determinar estos parámetros se encuentran descritos con más detalle en el apartado 3.2.1.4 de esta tesis.

Los valores de la capacidad fraccional varían de 0 a 1; cuanto mayor es el valor de ϕ , más alta es la eficiencia del material adsorbente dentro de la zona de transferencia de masa. Por el contrario, cuanto más bajo es el valor de la H_{ZTM} para un sistema determinado, más rápida es la velocidad de adsorción. Estos parámetros se calcularon para todos los sistemas adsorbente-COV estudiados. Los valores se presentan en la Tabla 4.2, juntamente con las capacidades de adsorción en dinámico obtenidas con los CAs y los materiales adsorbentes derivados de lodos para los tres COVs estudiados. Los valores presentados son el promedio de los experimentos realizados por triplicado, con un error inferior al 10 % en todos los casos. Las capacidades de eliminación aumentan en el orden siguiente: $x/M_{MEK} < x/M_{Tolueno} < x/M_{Limoneno}$, en todos los adsorbentes, excepto en el caso del Norit RB3, que presenta una capacidad de eliminación del tolueno superior a la del limoneno.

Tabla 4.2. Capacidades de adsorción (x/M), capacidades fraccionales y alturas de zona de transferencia de masa (H_{ZTM}) para la adsorción de los COVs: Tolueno (T), MEK (M) y Limoneno (L).

Muestra	x/M (mg g^{-1})			Capacidad Fraccional (ϕ)			H_{ZTM} (cm)		
	T	M	L	T	M	L	T	M	L
SB-P-AW	20	27	71	0.3	0.6	0.4	1.14	0.69	0.49
SB-P-AGN-AW	242	144	399	0.5	0.5	0.5	0.24	0.37	0.32
SB-P-AGK-AW	338	208	634	0.5	0.5	0.6	0.40	0.31	0.40
SL-P-AW	109	74	198	0.4	0.4	0.6	0.76	1.16	0.57
SL-P-AGN-AW	228	178	655	0.6	0.6	0.5	0.36	0.57	0.76
WV-A1100	206	97	814	0.4	0.4	0.5	0.90	1.06	0.62
Centaur HSV	185	110	378	0.4	0.4	0.4	0.68	1.30	0.77
Norit RB3	394	103	325	0.5	0.4	0.4	0.52	0.90	1.02

Como se refleja en la Tabla 4.2, los adsorbentes obtenidos a partir de la activación alcalina de los lodos pirolizados (SB-P-AGK-AW, SB-P-AGN-AW y SL-P-AGN-AW) alcanzan capacidades de eliminación del mismo orden que los carbones activados

comerciales. Si se tiene en cuenta el comportamiento global de los materiales (es decir, considerando las capacidades de adsorción para los 3 COVs), los adsorbentes activados con hidróxidos alcalinos son mejores que los CAs comerciales. Dicho de otro modo, aunque sean los CAs de forma individual los que presentan la máxima capacidad para un COV determinado (el Norit RB3 para el tolueno y el WV-A1100 para el limoneno), su capacidad de adsorción para los otros dos COVs es inferior que la que se alcanza con los lodos activados químicamente. Además de esto, los tres adsorbentes obtenidos a partir de la activación química de lodos presentan las máximas capacidades de eliminación para la MEK, que es el adsorbato con un mayor momento dipolar.

Los adsorbentes obtenidos a partir del lavado con ácido de los lodos pirolizados (SB-P-AW y SL-P-AW) presentan capacidades claramente inferiores a las del resto de materiales. Este comportamiento se debe, principalmente, a que estos materiales no alcanzan elevados desarrollos de porosidad durante su preparación (Tabla 4.1). No obstante, los resultados obtenidos con estos materiales deben observarse con una perspectiva adecuada, ya que se debe tener en cuenta la simplicidad relativa del tratamiento llevado a cabo para su obtención. Desde ese punto de vista, las capacidades obtenidas en el caso del SL-P-AW (81, 74 y 166 mg g⁻¹ para el tolueno, MEK y limoneno, respectivamente) son especialmente relevantes.

Las capacidades de eliminación de los materiales adsorbentes derivados de lodos en este trabajo son más elevadas que las obtenidas en trabajos anteriores donde se utilizaban adsorbentes derivados de lodos para la eliminación de COVs [24, 30-31]. La razón principal para la obtención de capacidades tan altas en este caso es la mejora de las propiedades texturales lograda con la activación de los lodos pirolizados con hidróxidos alcalinos (Tabla 4.1). Como ejemplos, podemos ver que en el trabajo pionero de Chiang y You [30], donde se utilizaron lodos activados con ZnCl₂, se obtuvieron capacidades de adsorción de aproximadamente 200 mg g⁻¹ y 150 mg g⁻¹ para el MEK y tolueno respectivamente, en flujos de aire con altas concentraciones de COV (250000 ppm v/v). En trabajos más recientes, Tsai *et al.* [31] utilizan lodos activados químicamente con ZnCl₂ para la adsorción de cloroformo, cetona y acetonitrilo a altas concentraciones (90-7800, 80-6900 y 43-2700 ppm, respectivamente), obteniendo capacidades de adsorción de 12-244, 21-167 y 5-92 mg g⁻¹ respectivamente. Finalmente, Rio *et al.* [24], activaron lodos con H₂SO₄ y estudiaron su comportamiento frente a la adsorción de cetona y tolueno, obteniendo capacidades de eliminación de as a 54 mg g⁻¹ para diferentes COVs.

Los resultados de la Tabla 4.2 indican que, en muchos casos, la eficiencia de los materiales adsorbentes derivados de lodos en la eliminación de COVs es mayor que la que presentan los carbones activados comerciales utilizados como referencia en este capítulo, especialmente si se tienen en cuenta los valores de H_{ZTM} calculados. Kosuge *et al.* [32] relacionaron la velocidad de adsorción dinámica de los COVs en distintos adsorbentes con su porosidad interna. Aunque los COVs raramente se adsorben de forma dinámica en los meso y macroporos, una red apropiada de mesoporos mejoraría la difusión de las moléculas de COV hacia los microporos [32-33]. Los datos presentados en la Tabla 4.1 confirman que los materiales adsorbentes obtenidos a partir de la activación de lodos con hidróxidos alcalinos combinan su estructura microporosa con una proporción relativamente alta de mesoporosidad. Sólo el WV-A1100 exhibe una porosidad bi-modal similar a la de los adsorbentes derivados de lodos activados con álcalis (Tabla 4.1).

Con el objetivo de estudiar más profundamente la influencia de las propiedades texturales de los adsorbentes en el proceso de adsorción de los COVs, la Figura 4.6 muestra varios gráficos en los cuales la capacidad de adsorción está relacionada con el área superficial aparente de los adsorbentes (S_{BET}) y con distintos volúmenes de poros (Tabla 4.1).

La primera conclusión a la que se llega a partir de los resultados reflejados en la Figura 4.6 es que parece no haber un comportamiento común a todos los adsorbentes estudiados. Como se puede observar, en la mayoría de gráficos los adsorbentes derivados de lodos siguen una tendencia, mientras que los carbones activados comerciales se comportan de forma distinta. Debe tenerse en cuenta, sin embargo, que intentar buscar una tendencia general para todos los adsorbentes estudiados puede que no tenga demasiado sentido, dado que los adsorbentes derivados de lodos presentan altos porcentajes de cenizas y, en dichos materiales, tanto la fracción orgánica como la inorgánica son porosas, pudiendo ambas contribuir a la adsorción de los COVs [34]. No obstante, se pueden observar diferencias dependiendo del COV del que se trate.

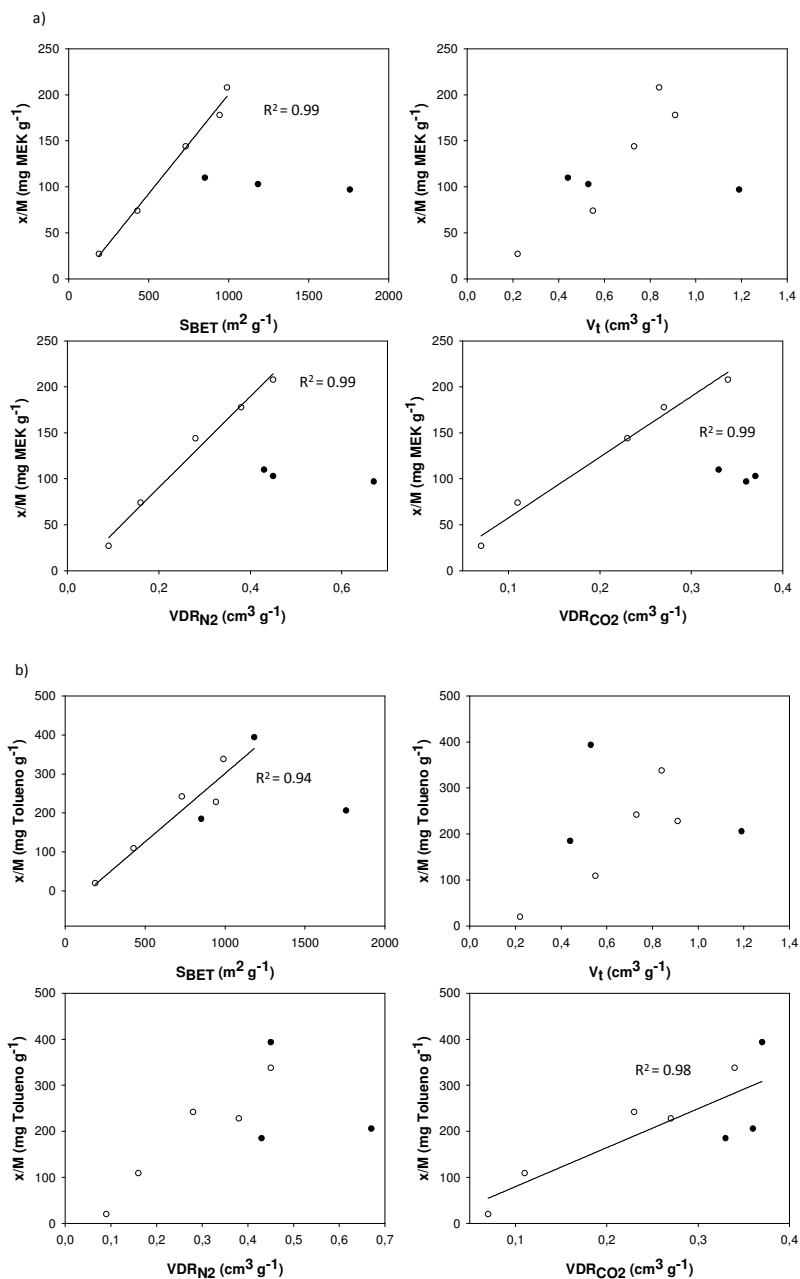


Figura 4.6. Capacidades de adsorción frente a distintas propiedades texturales de los adsorbentes (Tabla 4.1) para la adsorción de: a) MEK, b) tolueno y c) limoneno. Los símbolos vacíos corresponden a los adsorbentes derivados de lodos, y los sólidos a los carbones activados comerciales.

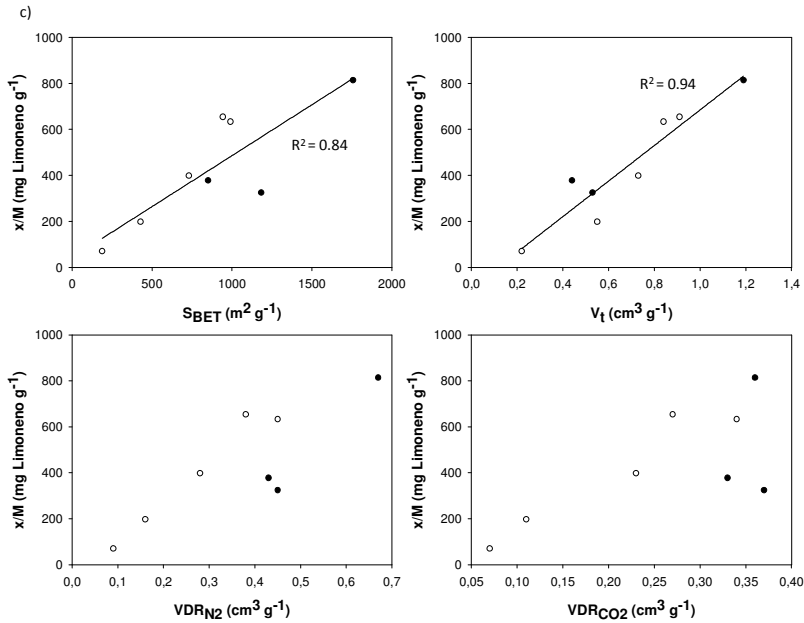


Figura 4.6. (Continuación) Capacidades de adsorción frente a distintas propiedades texturales de los adsorbentes (Tabla 4.1) para la adsorción de: a) MEK, b) tolueno y c) limoneno. Los símbolos vacíos corresponden a los adsorbentes derivados de lodos, y los sólidos a los carbones activados comerciales.

En el caso de la adsorción de la MEK (Figura 4.6a), se observan claramente dos grupos de adsorbentes con comportamiento distinto. Por un lado, se obtienen buenas correlaciones entre la capacidad de adsorción de los adsorbentes derivados de lodos y su área superficial BET, el volumen de microporos total y el volumen de microporos más estrechos. Por otro, la cantidad de MEK adsorbida en los carbones activados comerciales no parece estar relacionada con sus características texturales. El carácter polar de este COV parece ser el factor determinante, favoreciéndose la adsorción en entornos químicos adecuados que serían más probables de encontrar en la superficie de los adsorbentes derivados de lodos. El efecto de la polaridad del adsorbente en la adsorción de este COV en particular sería, además, más significativo a bajas concentraciones de COV (inferiores a 100 ppm v/v) [35-36]. Como se puede observar en la Figura 4.6a, los CAs utilizados presentan valores de x/M para la MEK muy similares. Teniendo en cuenta que no se observa ninguna relación entre las propiedades texturales de estos materiales y su x/M para este COV, y que un entorno químico adecuado sería un factor importante para la adsorción de la MEK, los resultados sugieren que la cantidad de sitios preferenciales

para la adsorción de MEK a 100 ppm v/v es similar en todos los carbones activados comerciales estudiados.

En el caso del tolueno (Figura 4.6b), la capacidad de adsorción parece depender tanto del área superficial BET (S_{BET}) como del volumen de microporos más estrechos ($V_{\text{DR}_{\text{CO}_2}}$). La capacidad de adsorción del WV-A1100 es mucho menor que la esperada teniendo en cuenta su valor de área superficial. Los carbones comerciales restantes, Norit RB3 y Centaur HSV, se correlacionan bien con la línea de regresión entre las capacidad de adsorción para el tolueno y el volumen de microporos más estrechos ($< 0.7 \text{ nm}$) ($V_{\text{DR}_{\text{CO}_2}}$). Estos resultados concuerdan con los presentados por Lillo-Ródenas *et al.* [37], que encontraron una buena correlación entre las capacidades de adsorción del tolueno de una serie de carbones activados, con los volúmenes de microporos total ($V_{\text{DR}_{\text{N}_2}}$) y de microporos más estrechos ($V_{\text{DR}_{\text{CO}_2}}$).

En un trabajo más reciente [38], se sugiere que la relación de la capacidad de adsorción en dinámico del tolueno y la porosidad de los carbones dependería de la concentración de COV en la corriente gaseosa y que la microporosidad más estrecha jugaría un papel más importante en la adsorción del COV a bajas concentraciones de tolueno. Las tendencias generales observadas en la Figura 4.6b estarían de acuerdo con dicho comportamiento, ya que la concentración de tolueno utilizada en este estudio es la mitad de la utilizada en el trabajo mencionado de Lillo-Ródenas *et al.*, que es de 200 ppm v/v [37].

Finalmente, en la Figura 4.6c se observa una buena correlación entre la capacidad de adsorción del limoneno con el área superficial BET de los adsorbentes, así como con su volumen total de poros (V_t). Dado que el limoneno es una molécula no polar de un tamaño relativamente grande, sólo los mesoporos y los microporos más grandes ($> 0.7 \text{ nm}$) parecen ser relevantes en la adsorción de este COV, incluso a una concentración de entrada de 50 ppm v/v.

Por otro lado, se relacionó los valores de la H_{ZTM} con los valores de anchura media de los microporos determinados a partir de las isotermas de N_2 ($L_0(\text{N}_2)$). Los resultados se presentan en la Figura 4.7.

Tal y como se puede observar en la Figura 4.7, únicamente se observa una correlación entre la H_{ZTM} en la adsorción del tolueno y el tamaño medio de los microporos de los adsorbentes. Es decir, cuanto mayor es el tamaño de los microporos, menor es la velocidad de eliminación del tolueno. Estos resultados

estarían de acuerdo con Fairén-Jiménez *et al.* [28] que estudiaron la adsorción de benceno, tolueno y m-xileno en aerogels de carbón, y encontraron que existía una buena correlación entre las H_{ZTM} y el tamaño medio de microporos determinado con N_2 : la altura de la zona de transferencia de masas disminuía con el valor de L_0 hasta alcanzar tamaños límite de 1.05-1.1 nm, a partir del cual no variaba o incrementaba, como es nuestro caso.

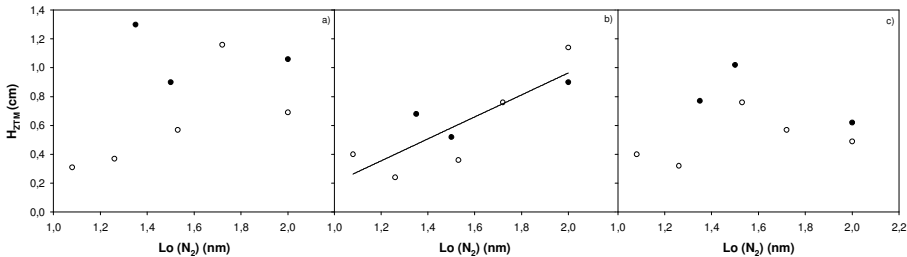


Figura 4.7. Representación de la relación existente entre la H_{ZTM} (cm) y la anchura media de los microporos de los adsorbentes (nm): a) MEK, b) tolueno y c) limoneno. Los símbolos vacíos corresponden a los adsorbentes derivados de lodos, y los sólidos a los carbones activados comerciales.

Esta correlación permitiría explicar el porqué el WV-A1100, aun teniendo el mayor volumen de microporos, no presenta una mayor capacidad de adsorción para el tolueno. Sus microporos tienen un tamaño medio de 2 nm, lo que afectaría negativamente a la eficiencia de eliminación del tolueno.

Finalmente, en los casos de la MEK y el limoneno, no se observa ninguna tendencia clara entre la relación de la altura de la zona de transferencia de masas y el tamaño medio de los microporos. Estos resultados estarían de acuerdo con los anteriormente presentados (Figura 4.6a y c), ya que, como se ha visto, la adsorción de estos dos COVs no parece estar muy influenciada por los volúmenes de microporos de los adsorbentes.

4.3.3 Experimentos de desorción monocomponente

Como se ha descrito en el apartado de Metodología Experimental, se estudió el fenómeno de desorción de los COVs en los distintos adsorbentes estudiados. En la Figura 4.8 se presentan las curvas de desorción obtenidas con los adsorbentes estudiados.

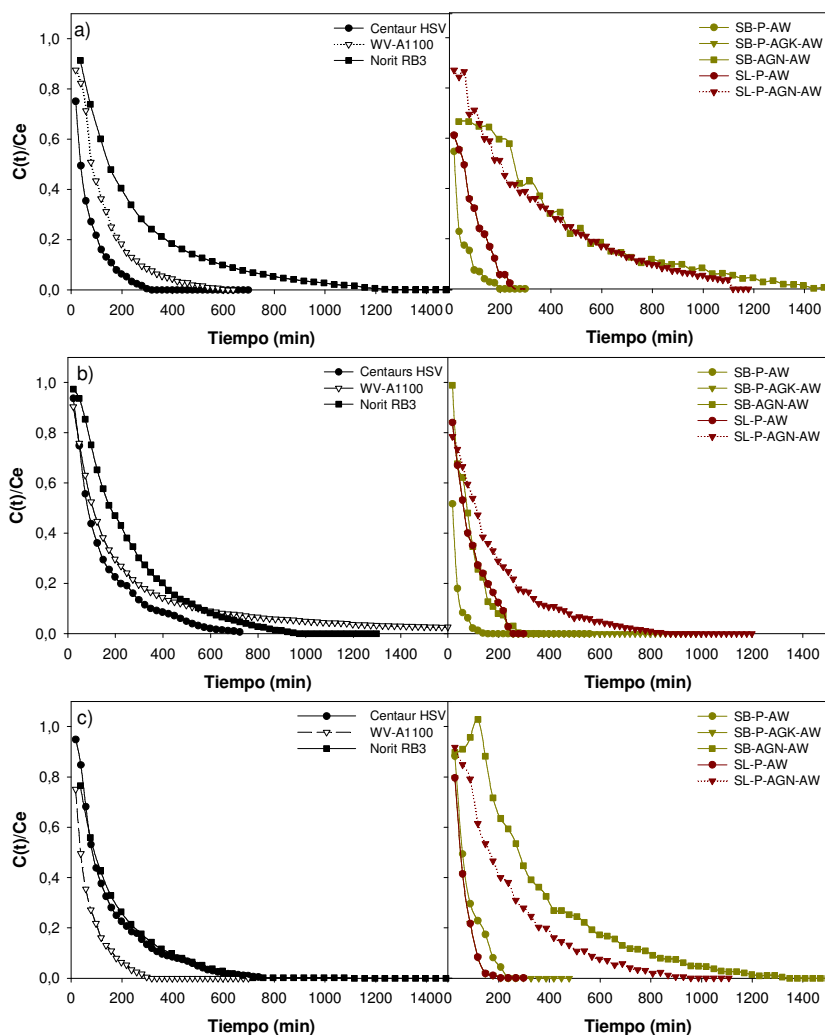


Figura 4.8. Curvas de desorción obtenidas para los tres COVs estudiados con los carbones activados comerciales y con los adsorbentes derivados de lodos: a) MEK, b) tolueno y c) limoneno.

Tal y como se observa en la Figura 4.8, la desorción de los COVs empieza casi de forma inmediata una vez interrumpida la entrada de COV. Todas las curvas muestran una disminución muy rápida de la concentración de COV al inicio de la desorción, seguida de una larga cola. Es decir, la velocidad de desorción disminuye con el tiempo. En la mayoría de los casos no se alcanza una concentración nula de COV a la salida del reactor, sino que se llega a un valor constante y asintótico, normalmente inferior a 5 ppm v/v.

Por razones prácticas, se utilizó esta concentración constante para el cálculo de diferentes parámetros de desorción en dinámico. Es decir, la cantidad de COV desorbida por cada gramo de adsorbente (Γ , expresada en mg g^{-1}) se calculó por integración, tal y como se ha descrito en el apartado de 3.2.1.3. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 4.9, junto con las capacidades de adsorción, para facilitar su interpretación.

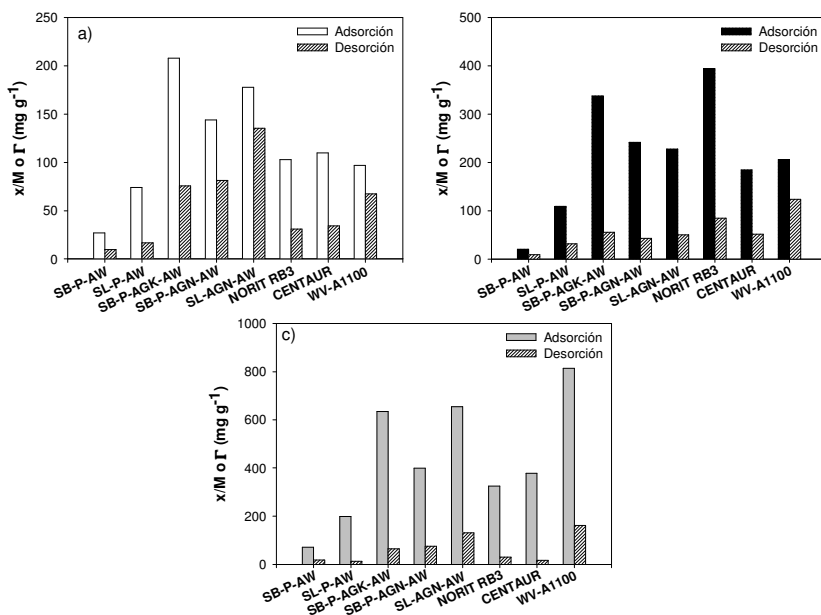


Figura 4.9. Capacidad de adsorción (x/M) y cantidad de COV desorbida por gramo de adsorbente (Γ) de los distintos materiales: a) MEK, b) tolueno y c) limoneno.

El cálculo de las cantidades de COV desorbidas (Γ) y de las velocidades de desorción es importante desde un punto de vista práctico, ya que se pueden considerar como una primera estimación de la regeneración de los adsorbentes saturados con COVs, o de los costes de la recuperación de los adsorbatos. Como era de esperar, los valores de Γ son inferiores que las capacidades de adsorción previamente obtenidas (Figura 4.9), hecho que indica que una parte significativa del COV queda adsorbida de forma irreversible en la superficie del carbón activado (en las condiciones experimentales estudiadas). Este fenómeno es claramente visible en el caso del limoneno y del tolueno, ya que los porcentajes de adsorción reversible para estos adsorbatos son muy inferiores comparados con la MEK. En general, los adsorbentes que combinan meso- y microporosidad, como el WV-A1100 y los lodos activados

con hidróxidos alcalinos (Tabla 4.1), presentan porcentajes de desorción más elevados que el Norit RB3 y el Centaur HSV. Estos resultados eran esperables considerando que las moléculas atrapadas en los microporos son las que experimentan los potenciales de adsorción más elevados [39]. La ausencia de mesoporos en estos materiales dificulta la difusión de las moléculas previamente adsorbidas hacia el exterior. El WV-A1100 presenta altos porcentajes de desorción aunque su volumen de microporos sea el más elevado respecto al resto de adsorbentes estudiados. Este comportamiento se debe a dos factores: por un lado, la presencia de mesoporos, tal y como ya se ha comentado; y por otro, el tamaño medio de sus microporos (2 nm) es superior al del resto de materiales, y por lo tanto, la fuerza con la que las moléculas quedan adsorbidas en ellas es menor.

Adicionalmente, se calcularon las capacidades fraccionales y las H_{ZTM} para el proceso de desorción (Tabla 4.3). En referencia al proceso de desorción, la H_{ZTM} se tiene que entender como la zona del lecho donde tiene lugar el proceso de desorción.

Como se puede observar, los materiales con alto contenido en microporos, como el Centaur HSV y el Norit RB3, son los que presentan los valores de H_{ZTM} más bajos y a la vez el menor porcentaje de COV desorbido. Estos valores permiten sugerir que el bajo porcentaje de moléculas adsorbidas de forma reversible, se desorben a la velocidad más alta (Tabla 4.3). Este comportamiento puede ser debido a que, en los materiales microporosos, las moléculas desorbidas mayoritariamente bajo las condiciones experimentales ensayadas serían las que resultaron pre-adsorbidas en los poros más externos.

Para el resto de materiales se obtuvieron valores de H_{ZTM} altos, llegando incluso a ser superiores a las alturas de lecho utilizadas en los experimentos de adsorción. En estos casos, el proceso de desorción tiene lugar a través de todo el lecho cuando la corriente de aire pasa a través de él.

Tal y como se ha realizado en el proceso de adsorción, con el objetivo de estudiar más profundamente la influencia de las propiedades texturales de los adsorbentes en la desorción de los COVs, se relacionó la cantidad de COV desorbida con las distintas propiedades texturales de los adsorbentes. Los resultados se presentan en la Figura 4.10.

Tabla 4.3. Capacidades fraccionales y alturas de zona de transferencia de masa para la desorción de los COVs: Tolueno (T), MEK (M) y Limoneno (L).

Muestra	Capacidad Fraccional (ϕ)			$H_{ZTM}(cm)$			Adsorción Reversible (%) ^a		
	T	M	L	T	M	L	T	M	L
SB-P-AW	0.8	0.8	0.6	0.69	0.71	1.10	44.3	36.3	25.9
SB-P-AGN-AW	0.7	0.8	0.7	1.34	1.41	1.65	20.2	56.6	18.7
SB-P-AGK-AW	0.7	0.8	0.7	1.83	1.78	1.85	16.5	36.5	10.1
SL-P-AW	0.6	0.7	0.7	2.11	1.91	1.94	28.8	22.6	6.2
SL-P-AGN-AW	0.7	0.7	0.7	2.08	2.48	1.31	22.1	76.0	20.0
WV-A1100	0.8	0.8	0.7	1.24	0.94	1.50	60.1	69.4	19.8
CentaurHSV	0.8	0.8	0.8	0.47	0.24	0.48	27.9	31.1	4.6
Norit RB3	0.8	0.8	0.8	0.97	0.48	0.98	21.5	31.6	9.2

$$^a \left[\frac{(x/M_{desorción})}{(x/M_{adsorción})} \right] * 100$$

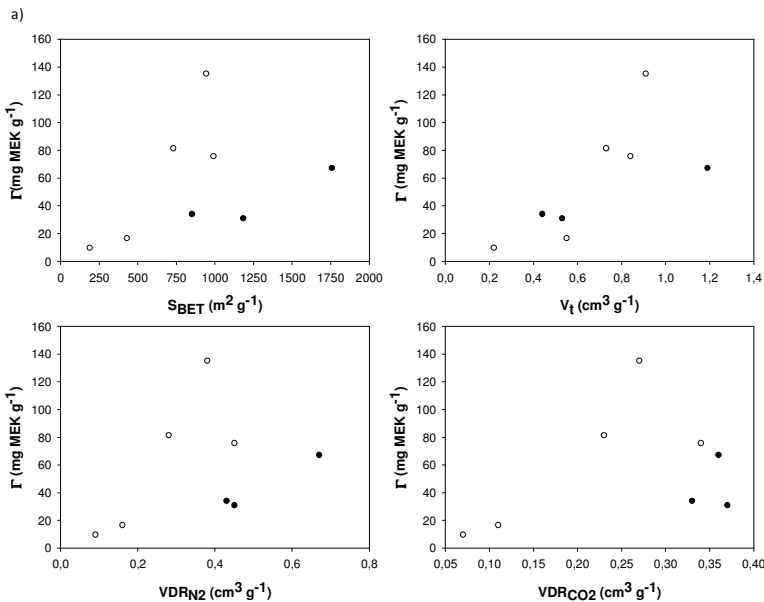


Figura 4.10. Cantidad de COV desorbida frente a distintas propiedades texturales de los adsorbentes (Tabla 4.1) para la adsorción de: a) MEK, b) tolueno y c) limoneno. Los símbolos vacíos corresponden a los adsorbentes derivados de lodos, y los sólidos a los carbones activados comerciales.

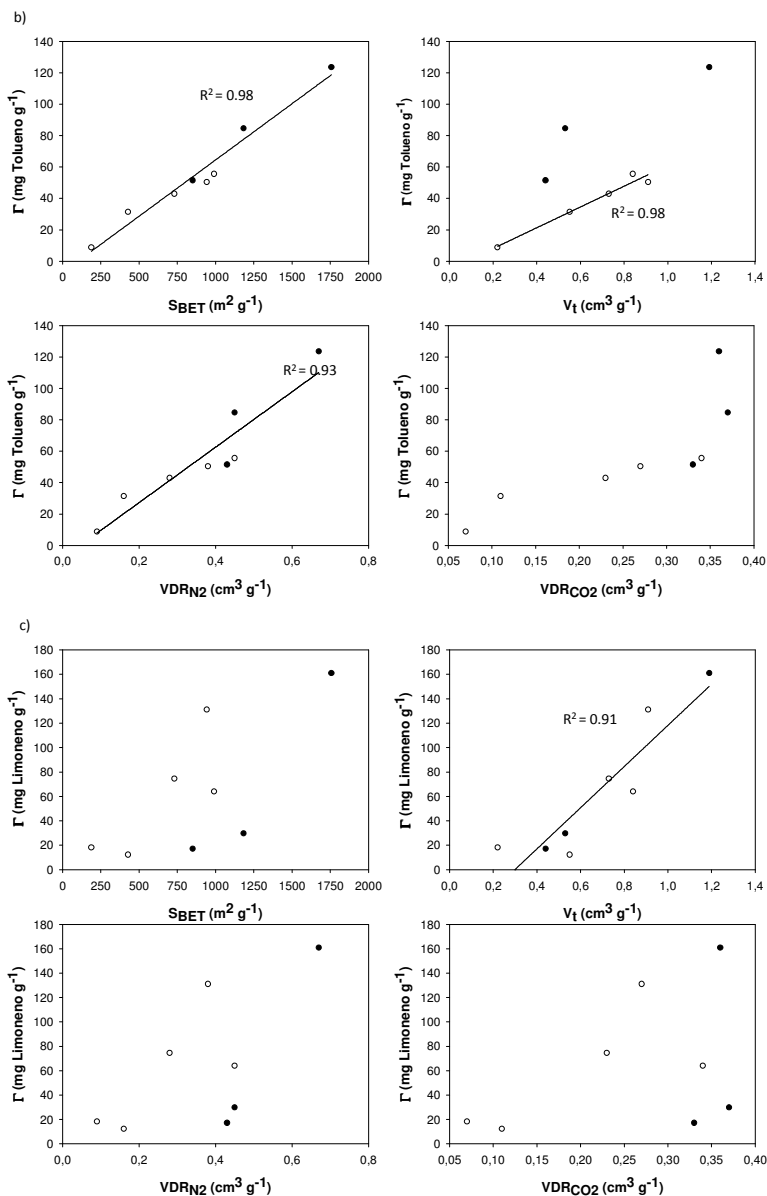


Figura 4.10. (Continuación) Cantidad de COV desorbida frente a distintas propiedades texturales de los adsorbentes (Tabla 4.1) para la adsorción de: a) MEK, b) tolueno y c) limoneno. Los símbolos vacíos corresponden a los adsorbentes derivados de lodos, y los sólidos a los carbones activados comerciales.

Encontrar relaciones para las cantidades de COV desorbidas por gramo de adsorbente, similares a las anteriormente descritas (Figura 4.10), es un poco más

difícil debido a que sólo una fracción del COV adsorbido es desorbido reversiblemente en las condiciones experimentales estudiadas. En el caso del tolueno, se observa que los valores de Γ presentan una buena correlación con el área superficial BET y el volumen total de microporos (Figura 4.10b). Estos resultados concuerdan con lo ya mencionado anteriormente: la desorción de las moléculas atrapadas en los sitios menos energéticos se ve favorecida frente a la desorción de las moléculas atrapadas en los microporos más estrechos. Si sólo se tienen en cuenta los datos obtenidos con los adsorbentes derivados de lodos, se observa una buena correlación entre Γ y el volumen total de poros de los adsorbentes (Figura 4.10b).

La desorción del limoneno también parece correlacionarse razonablemente bien con el volumen total de poros de los adsorbentes (Figura 4.10c). Por el contrario, no se encuentran correlaciones con el volumen de microporos de los adsorbentes ni con su área superficial BET. Este comportamiento puede estar relacionado con el hecho que sólo se estarían desorbiendo las moléculas de COV pre-adsorbidas en los poros más externos y anchos de los adsorbentes. Por otro lado, en el caso de la desorción de la MEK, no se observa ninguna correlación entre los valores de Γ y las propiedades texturales de los materiales (Figura 4.10a), confirmándose, una vez más, que la naturaleza específica de las interacciones adsorbato-adsorbente de esta molécula polar deben resultar determinantes en el proceso de adsorción-desorción. En otras palabras, los resultados obtenidos sugieren que no sólo las interacciones puramente dispersivas sino también específicas (dipolo-dipolo, puentes de hidrógeno) entre adsorbente-adsorbato estarían involucradas en la desorción de la MEK.

Como se puede ver en la Figura 4.11, en el caso de la desorción, no se encuentra ninguna relación entre la altura de la zona de transferencia de masas y el tamaño medio de los microporos determinado con N_2 .

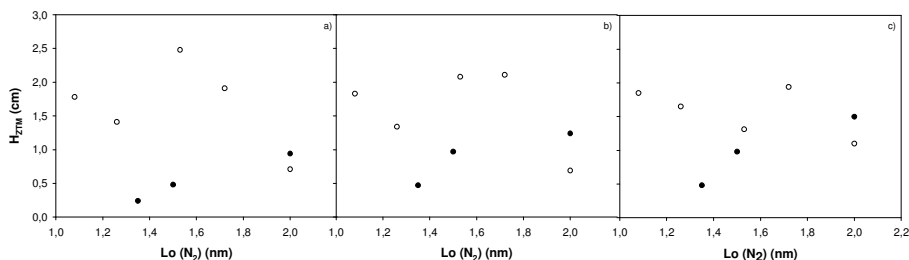


Figura 4.11. Representación de la relación existente entre la H_{ZTM} (cm) del proceso de desorción y la anchura media de los microporos de los adsorbentes (nm): a) MEK, b) tolueno y c) limoneno. Los símbolos vacíos corresponden a los adsorbentes derivados de lodos, y los sólidos a los carbones activados comerciales.

4.3.4 Experimentos de adsorción multicomponente

Los resultados considerados hasta el momento se refieren únicamente a los experimentos de adsorción/desorción realizados con cada COV de forma individual. Como ya es conocido, las emisiones gaseosas en plantas depuradoras y plantas de tratamiento de lodos no contienen un solo compuesto, sino mezclas de compuestos, generalmente a baja concentración [1-2, 40-44]. Es decir, se trata de corrientes multicomponentes.

El objetivo de este apartado es estudiar la adsorción de una mezcla de los tres COVs ya estudiados (tolueno, MEK y limoneno) a baja concentración (100 ppm v/v de MEK y tolueno, y 50 ppm v/v de limoneno), utilizando parte de los adsorbentes derivados de lodos estudiados en el apartado de adsorción monocomponente (SL-P, SL-P-AW, SB-P-AGN-AW, SB-P-AGK-AW y SL-P-AGN-AW), así como los tres carbones activados comerciales utilizados como materiales de referencia (Centaur HSV, WV-A1100 y Norit RB3).

Se realizaron experimentos de adsorción en dinámico, en las condiciones detalladas en el apartado 3.2.2.1 de esta tesis. Las curvas de ruptura obtenidas en estos experimentos se presentan en la Figura 4.12.

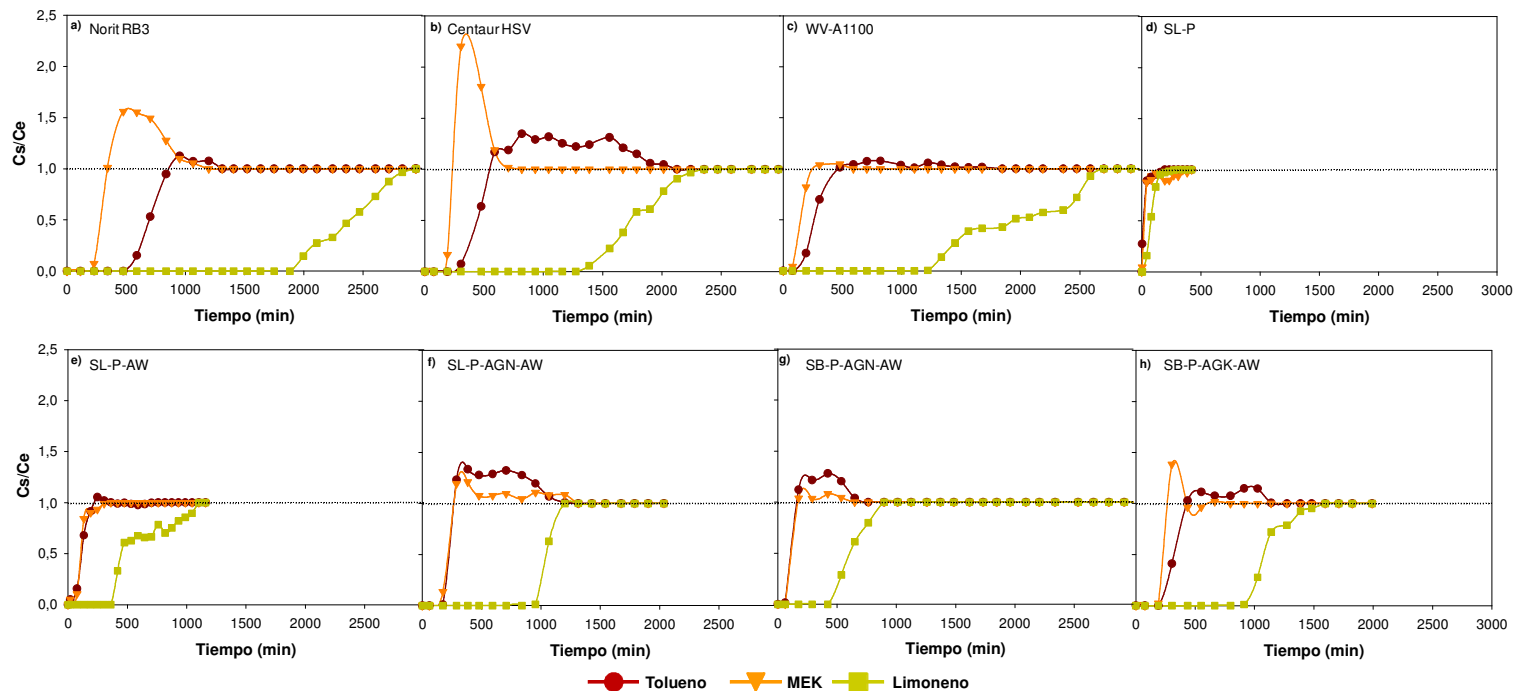


Figura 4.12. Curvas de ruptura obtenidas con todos los materiales adsorbentes estudiados para la mezcla de los 3 COVs (MEK, tolueno y limoneno).

Como se puede observar, todas las curvas presentan una característica general común. El orden de ruptura de los COVs estudiados es siempre el mismo: MEK y tolueno y después, limoneno. El orden de ruptura de los compuestos es indicativo de la afinidad de los adsorbentes por los adsorbatos. Es decir, todos los adsorbentes estudiados, presentan una mayor afinidad por el limoneno que por el tolueno o la MEK. Por otra parte, en la mayoría de los materiales, la MEK y el tolueno rompen a tiempos muy parecidos. Sólo en dos casos los tiempos de ruptura de estos dos COVs difieren de forma significativa: en la adsorción sobre el Norit RB3 y el Centaur. Dicho comportamiento puede estar relacionado con las propiedades texturales de estos dos materiales. Como se ha visto en el apartado anterior (Tabla 4.1), se trata de los dos carbones activados con un porcentaje de microporosidad más elevado. Asimismo, se ha concluido que la adsorción del tolueno se ve ampliamente influenciada por el volumen de microporos de los adsorbentes (Figura 4.6). Por lo tanto, en estos materiales, durante la adsorción multicomponente, existe una mayor difusión del tolueno dentro de los microporos, lo que provoca una mayor diferencia entre los tiempos de ruptura entre la MEK y el tolueno. Esta diferencia, no se observa en los otros materiales, debido a que no son únicamente microporosos sino que presentan un grado de mesoporosidad importante (Tabla 4.1).

En el caso de los carbones activados comerciales y de los adsorbentes derivados de lodos activados con hidróxidos (Figura 4.12: a, b, c, f, g y h), se observa que el compuesto más débilmente adsorbido pierde sus sitios de adsorción debido a la competencia de los compuestos que se adsorben más fuertemente. Es decir, la MEK es desplazada primero por el tolueno y, a su vez, estos dos COVs son desplazados por el limoneno. Los adsorbatos desplazados se unen al flujo de salida y su concentración de salida supera durante algún tiempo la concentración de entrada. Este efecto ha sido descrito con anterioridad y se ha denominado *roll-up* [45-50]. En estos trabajos, se ha estudiado la adsorción de mezclas de COVs en distintos tipos de materiales adsorbentes: antracitas [48], sílice-alúmina [49], carbones activados comerciales [45-46, 50] y carbones activados con hidróxidos [47]. En todos los casos se ha observado la existencia del efecto *roll-up* entre los adsorbatos. Finalmente, ese efecto no se aprecia en las curvas de ruptura obtenidas con los adsorbentes derivados de lodos no activados con hidróxidos (SL-P y SL-P-AW). En este tipo de adsorbentes ni la MEK ni el tolueno son desplazados por el limoneno, lo que significa que en estos casos los tres COVs no compiten por los mismos sitios de adsorción.

Teniendo en cuenta los resultados de la Figura 4.12, la MEK y el tolueno son los compuestos que se deben tener en más consideración durante el proceso de adsorción, debido a que son los COVs que rompen en primer lugar en todos los materiales. No obstante, para la posterior regeneración de los materiales, el COV que se debe tener en más consideración es el limoneno, ya que es el que se encuentra adsorbido en más cantidad en los materiales saturados.

En la Figura 4.13, se presentan las capacidades de adsorción obtenidas con los adsorbentes en condiciones de: a) adsorción monocomponente y b) adsorción multicomponente. En todos los casos, la capacidad de eliminación obtenida para la MEK y el tolueno en los experimentos realizados con la mezcla de COVs es inferior a la obtenida en los experimentos de adsorción individual. Este comportamiento se debe principalmente al desplazamiento de MEK y tolueno existente debido a la adsorción del limoneno (fenómeno *roll-up*) [47-48, 50].

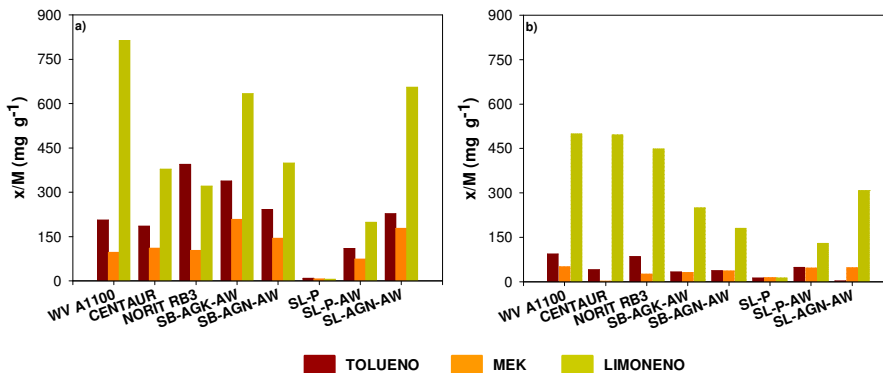


Figura 4.13. Capacidades de adsorción de todos los materiales estudiados para los 3 COVs: a) adsorción individual y b) adsorción multicomponente

En el caso del limoneno, la disminución de la capacidad de adsorción en los experimentos multicomponente se observa en todos los materiales, excepto en los casos del Norit RB3 y el Centaur HSV. Para estos materiales, el valor de x/M del limoneno aumenta un 30 y un 40 % respectivamente. La posible razón que explicaría este comportamiento estaría relacionada con que la presencia de MEK y tolueno en la corriente gaseosa facilitarían la difusión del limoneno dentro de la estructura porosa más interna de los materiales. Como el Centaur HSV y el Norit RB3 son los carbones con un porcentaje de microporosidad más elevado (Tabla 4.1), la mejora de la difusión de los adsorbatos tendría un efecto mucho más apreciable

que en el caso del resto de adsorbentes, lo que se traduciría en unas mayores capacidades de adsorción del limoneno.

Como en el apartado de adsorción monocomponente, se ha considerado interesante la búsqueda de posibles relaciones entre la cantidad de COV total adsorbido y las propiedades texturales de los carbones utilizados (Figura 4.14). Se ha considerado como COV total adsorbido la suma de las x/M finales de los tres COVs.

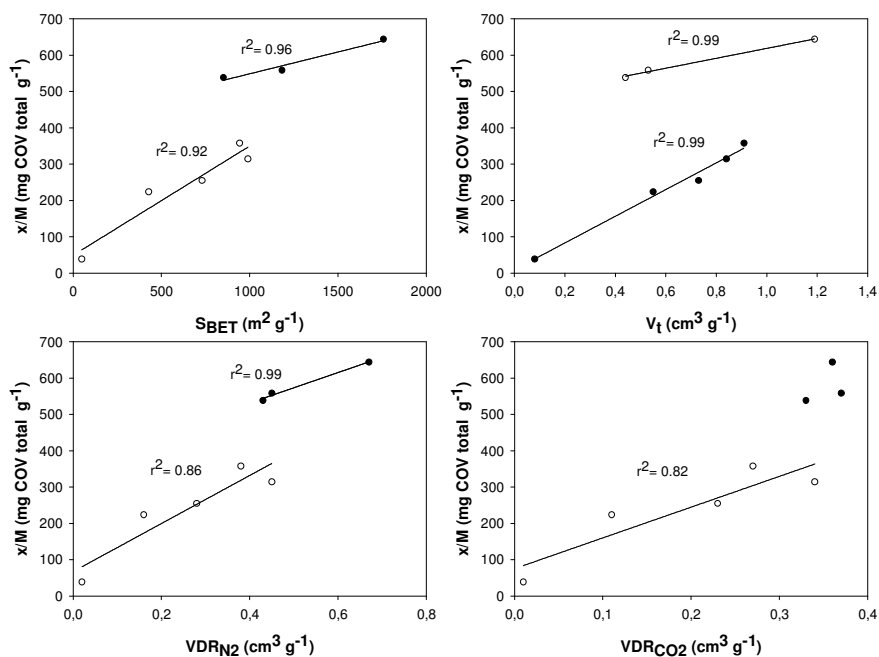


Figura 4.14. Relación de la cantidad de COV total adsorbida en los experimentos multicomponente y las propiedades texturales de los adsorbentes. Los símbolos vacíos corresponden a los adsorbentes derivados de lodos y los sólidos a los carbones activados comerciales.

Como se puede observar, las tendencias entre los carbones activados comerciales y los adsorbentes obtenidos a partir de lodos de depuradora son claramente distintas en los casos del volumen total de poros, el volumen de microporos y la S_{BET} . En adsorción multicomponente, a pesar de los valores similares de S_{BET} , VDR_{N2} y V_t , se obtienen capacidades de adsorción (cantidad de COV total adsorbida) muy superiores con los CAs que con los adsorbentes derivados de lodos.

Lillo-Ródenas *et al.* [47] encontraron una buena correlación entre los volúmenes de microporos totales y microporos más estrechos (< 0.7 nm) y la cantidad de tolueno y benceno adsorbidas en pruebas de adsorción multicomponente. En el presente estudio, como ya se ha mencionado, en el caso del volumen de microporos totales se han observado dos tendencias distintas entre los adsorbentes derivados de lodos y los CAs. En el caso de los microporos más estrechos, se observa únicamente una tendencia seguida por los adsorbentes derivados de lodos ($r^2 = 0.82$).

4.4 CONCLUSIONES

Los lodos de depuradora se pueden considerar como un precursor adecuado para preparar adsorbentes altamente eficientes para la eliminación de COVs causantes de olores. El método de activación alcalina es efectivo generando unas propiedades texturales óptimas, las cuales combinan micro y mesoporosidad, para eliminar altas cantidades de tolueno, limoneno y, especialmente, MEK.

Las capacidades de adsorción para esta molécula polar (hasta 220 mg de MEK por g de adsorbente) son mucho más elevadas que las obtenidas con los tres carbones activados comerciales utilizados como materiales de referencia. Los adsorbentes derivados de lodos, combinando su parte orgánica con una fracción inorgánica, parecen exhibir unas condiciones químicas que favorecen la adsorción de moléculas polares, como la MEK, lo que es especialmente relevante si se tiene en cuenta la baja concentración de COV que se ha estudiado.

Por otra parte, la adsorción del tolueno y del limoneno parece estar condicionada por el tamaño de las moléculas de adsorbato y su habilidad para acceder a los poros más internos (microporos). De este modo, se encontró que la adsorción del tolueno depende del volumen de microporos más estrechos (< 0.7 nm) de los adsorbentes, mientras que el volumen total de poros es determinante para la adsorción del limoneno.

Los experimentos de desorción realizados en condiciones similares (20 °C, 250 mL min⁻¹ de aire con una humedad relativa del 20 % aproximadamente) demostraron que la mayor parte del COV pre-adsorbido está irreversiblemente adsorbido en la superficie de los adsorbentes. Para los materiales con un alto contenido en microporos, serían las moléculas adsorbidas en los poros más externos las que se desorben.

Las capacidades de eliminación se calcularon también en experimentos realizados con una mezcla de los 3 COVs a baja concentración (MEK, tolueno y limoneno). Como característica general, la MEK y el tolueno son los COVs más débilmente adsorbidos en los materiales, y sus tiempos de ruptura son más rápidos que en el caso del limoneno. El limoneno, es el COV más fuertemente adsorbido en todos los materiales.

Se observa la existencia del fenómeno *roll-up* en todos los materiales, excepto en el caso del SL-P y el SL-P-AW; en estos casos la MEK y el tolueno son, una vez adsorbidos, desplazados de sus sitios de adsorción debido a la competencia del limoneno, el cual se adsorbe más fuertemente.

Cabe destacar el comportamiento del SL-P-AW frente al proceso de adsorción multicomponente de COVs, ya que sus capacidades de adsorción multicomponente son comparables, en cierto modo, a las de los carbones activados comerciales y al mismo tiempo presenta la característica singular de la no existencia del efecto *roll-up* durante el proceso de adsorción.

Finalmente, se determinaron relaciones existentes entre la cantidad de COV total adsorbido en corrientes multicomponentes y las características texturales de los materiales estudiados. Como tendencia general, la cantidad final de COV eliminado se relaciona de forma razonable con los volúmenes de microporos (VDR_{N_2} y VDR_{CO_2}) de los adsorbentes. En el caso de los adsorbentes derivados de lodos, la cantidad de COV total adsorbida se ve más influenciada por su valor de S_{BET} y V_t .

4.5 BIBLIOGRAFÍA

- [1] P. Gostelow, S. A. Parsons and R. M. Stuetz, "Odour measurements for sewage treatment works," *Water research*, vol. 35, pp. 579-597, 2001.
- [2] S. Rappert and R. Müller, "Odor compounds in waste gas emissions from agricultural operations and food industries," *Waste Management*, vol. 25, pp. 887-907, 2005.
- [3] E. Gallego, C. Soriano, F. X. Roca, J. F. Perales, M. Alarcón and X. Guardino, "Identification of the origin of odour episodes through social participation, chemical control and numerical modelling," *Atmospheric Environment*, vol. 42, pp. 8150-8160, 2008.

- [4] P. Hunter and T. S. Oyama, *Control of Volatile Organic Compound Emissions*. New York: John Wiley & Sons, INC., 2000.
- [5] J. Elliott and S. Watkins, "Controlling volatile organic compound emissions from industrial wastewater," *Environmental Progress*, 1990.
- [6] *Real Decreto 117/2003 sobre limitación de emisiones de compuestos orgánicos volátiles debidas al uso de disolventes en determinadas actividades*, 2003.
- [7] C. d. I. U. Europea, "Directiva 1999/13/CE del Consejo de 11 de marzo de 1999 relativa a la limitación de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles debidas al uso de disolventes orgánicos en determinadas actividades e instalaciones," ed, 1999.
- [8] M. Schlegelmilch, J. Streese and R. Stegmann, "Odour management and treatment technologies: An overview," *Waste Management*, vol. 25, pp. 928-939, 2005.
- [9] R. T. Yang, *Adsorbents: Fundamentals and Applications*. New York: John Wiley & Sons, 2003.
- [10] S. J. T. Pollard, G. D. Fowler, C. J. Sollars and R. Perry, "Low-cost adsorbents for waste and wastewater treatment: A review," *Science of the Total Environment*, vol. 116, pp. 31-52, 1992.
- [11] K. M. Smith, G. D. Fowler, S. Pullket and N. J. D. Graham, "Sewage sludge-based adsorbents: A review of their production, properties and use in water treatment applications," *Water research*, vol. 43, pp. 2569-2594, 2009.
- [12] F. Klose, P. Scholz, G. Kreisel, B. Ondruschka, R. Kneise and U. Knopf, "Catalysts from waste materials," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 28, pp. 209-221, 2000.
- [13] A. Bagreev, S. Bashkova, D. G. Locke and T. J. Bandosz, "Sewage sludge-derived materials as efficient adsorbents for removal of hydrogen sulfide," *Environmental Science and Technology*, vol. 35, pp. 1537-1543, 2001.
- [14] A. Ros, M. A. Montes-Moran, E. Fuente, D. M. Nevskaja and M. J. Martin, "Dried sludges and sludge-based chars for H₂S removal at low temperature: Influence of sewage sludge characteristics," *Environmental Science and Technology*, vol. 40, pp. 302-309, 2006.
- [15] A. Ros, M. A. Lillo-Ródenas, C. Canals-Batlle, E. Fuente, M. A. Montes-Morán, M. J. Martin and A. Linares-Solano, "A new generation of sludge-

- based adsorbents for H₂S abatement at room temperature," *Environmental Science and Technology*, vol. 41, pp. 4375-4381, 2007.
- [16] S. Rio, C. Faur-Brasquet, L. L. Coq, P. Courcoux and P. L. Cloirec, "Experimental design methodology for the preparation of carbonaceous sorbents from sewage sludge by chemical activation - Application to air and water treatments," *Chemosphere*, vol. 58, pp. 423-437, 2005.
- [17] T. J. Badosz and K. Block, "Municipal sludge-industrial sludge composite desulfurization adsorbents: Synergy enhancing the catalytic properties," *Environmental Science and Technology*, vol. 40, pp. 3378-3383, 2006.
- [18] M. J. Martin, M. D. Balaguer and M. Rigola, "feasibility of activated carbon production from biological sludge by chemical activation with ZnCl₂ and H₂SO₄," *Environmental technology*, vol. 17, pp. 667-672, 1996.
- [19] A. Bagreev and T. J. Badosz, "H₂S adsorption/oxidation on materials obtained using sulfuric acid activation of sewage sludge-derived fertilizer," *Journal of colloid and interface science*, vol. 252, pp. 188-194, 2002.
- [20] J. H. Tay, X. G. Chen, S. Jeyaseelan and N. Graham, "A comparative study of anaerobically digested and undigested sewage sludges in preparation of activated carbons," *Chemosphere*, vol. 44, pp. 53-57, Jul 2001.
- [21] X. G. Chen, S. Jeyaseelan and N. Graham, "Physical and chemical properties study of the activated carbon made from sewage sludge," *Waste Management*, vol. 22, pp. 755-760, 2002.
- [22] T. Zhang, W. P. Walawender, L. T. Fan, M. Fan, D. Daugaard and R. C. Brown, "Preparation of activated carbon from forest and agricultural residues through CO₂ activation," *Chemical Engineering Journal*, vol. 105, pp. 53-59, 2004.
- [23] M. J. Martin, E. Serra, A. Ros, M. D. Balaguer and M. Rigola, "Carbonaceous adsorbents from sewage sludge and their application in a combined activated sludge-powdered activated carbon (AS-PAC) treatment," *Carbon*, vol. 42, pp. 1389-1394, 2004.
- [24] S. Rio, C. Faur-Brasquet, L. Le Coq, P. Courcoux and P. Le Cloirec, "Experimental design methodology for the preparation of carbonaceous sorbents from sewage sludge by chemical activation - application to air and water treatments," *Chemosphere*, vol. 58, pp. 423-437, Jan 2005.
- [25] C. Canals-Batlle, A. Ros, M. A. Lillo-Ródenas, E. Fuente, M. A. Montes-Morán, M. J. Martin and A. Linares-Solano, "Carbonaceous adsorbents for NH₃ removal at room temperature," *Carbon*, vol. 46, pp. 176-178, 2008.

- [26] A. Ros, M. A. Lillo-Ródenas, E. Fuente, M. A. Montes-Morán, M. J. Martín and A. Linares-Solano, "High surface area materials prepared from sewage sludge-based precursors," *Chemosphere*, vol. 65, pp. 132-140, 2006.
- [27] Z. H. Huang, F. Kang, K. M. Liang and J. Hao, "Breakthrough of methylethylketone and benzene vapors in activated carbon fiber beds," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 98, pp. 107-115, 2003.
- [28] D. Fairen-Jimenez, F. Carrasco-Marin and C. Moreno-Castilla, "Adsorption of benzene, toluene, and xylenes on monolithic carbon aerogels from dry air flows," *Langmuir*, vol. 23, pp. 10095-10101, 2007.
- [29] M. Popescu, J. P. Joly, J. Carre and C. Danatouiu, "Dynamical adsorption and temperature-programmed desorption of VOCs (toluene, butyl acetate and butanol) on activated carbons," *Carbon*, vol. 41, 2003.
- [30] P. C. Chiang and J. H. You, "Use of sewage sludge for manufacturing adsorbents," *Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 65, pp. 922-927, 1987.
- [31] J. H. Tsai, H. M. Chiang, G. Y. Huang and H. L. Chiang, "Adsorption characteristics of acetone, chloroform and acetonitrile on sludge-derived adsorbent, commercial granular activated carbon and activated carbon fibers," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 154, pp. 1183-1191, 2008.
- [32] K. Kosuge, S. Kubo, N. Kikukawa and M. Takemori, "Effect of pore structure in mesoporous silicas on VOC dynamic adsorption/desorption performance," *Langmuir*, vol. 23, pp. 3095-3102, 2007.
- [33] K. L. Foster, R. G. Fuerman, J. Economy, S. M. Larson and M. J. Rood, "Adsorption characteristics of trace volatile organic compounds in gas streams onto activated carbon fibers," *Chemistry of Materials*, vol. 4, 1992.
- [34] M. A. Lillo-Ródenas, A. Ros, E. Fuente, M. A. Montes-Morán, M. J. Martín and A. Linares-Solano, "Further insights into the activation process of sewage sludge-based precursors by alkaline hydroxides," *Chemical Engineering Journal*, vol. 142, pp. 168-174, 2008.
- [35] H. L. Chiang, P. C. Chiang and C. P. Huang, "Ozonation of activated carbon and its effects on the adsorption of VOCs exemplified by methylethylketone and benzene," *Chemosphere*, vol. 47, pp. 267-275, 2002.
- [36] J. Rodríguez-Mirasol, J. Bedia, T. Cordero and J. Rodríguez, "Influence of water vapor on the adsorption of VOCs on lignin-based activated carbons," *Separation Science and Technology*, vol. 40, pp. 3113-3135, 2005.

- [37] M. A. Lillo-Rodenas, D. Cazorla-Amoros and A. Linares-Solano, "Behaviour of activated carbons with different pore size distributions and surface oxygen groups for benzene and toluene adsorption at low concentrations," *Carbon*, vol. 43, pp. 1758-1767, 2005.
- [38] A. Veksha, E. Sasaoka and M. A. Uddin, "The influence of porosity and surface oxygen groups of peat-based activated carbons on benzene adsorption from dry and humid air," *Carbon*, vol. 47, pp. 2371-2378, 2009.
- [39] M. C. Almazán-Almazán, M. Pérez-Mendoza, M. Domingo-García, I. Fernández-Morales, F. del Rey-Bueno, A. García-Rodríguez and F. J. López-Garzón, "The role of the porosity and oxygen groups on the adsorption of n-alkanes, benzene, trichloroethylene and 1,2-dichloroethane on active carbons at zero surface coverage," *Carbon*, vol. 45, pp. 1777-1785, 2007.
- [40] T. Hvitved-Jacobsen and J. Vollertsen, "Odour formation in sewer networks," in *Odours in Wastewater Treatment-Measurement, Modelling and Control*. vol. International Water Association, R. Stuetz and F. B. Frechen, Eds., ed, 2001.
- [41] M. S. Chou and W. H. Cheng, "Gaseous emissions and control in wastewater treatment plants," *Environmental Engineering Science*, vol. 22, pp. 591-600, 2005.
- [42] R. M. D'Amato li and G. R. DeHollander, "Gaseous emissions from wastewater facilities," *Water Environment Research*, vol. 71, pp. 715-720, 1999.
- [43] G. R. DeHollander, "Gaseous emissions from wastewater facilities," *Water Environment Research*, vol. 70, pp. 580-585, 1998.
- [44] D. P. Komilis, R. K. Ham and J. K. Park, "Emission of volatile organic compounds during composting of municipal solid wastes," *Water research*, vol. 38, pp. 1707-1714, 2004.
- [45] J. H. Kim, Y. K. Ryu, S. Haam, C. H. Lee and W. S. Kim, "Adsorption and steam regeneration of n-hexane, MEK, and toluene on activated carbon fiber," *Separation Science and Technology*, vol. 36, pp. 263-281, 2001.
- [46] H. C. Shin, J. W. Park, K. Park and H. C. Song, "Removal characteristics of trace compounds of landfill gas by activated carbon adsorption," *Environmental Pollution*, vol. 119, pp. 227-236, 2002.
- [47] M. A. Lillo-Ródenas, A. J. Fletcher, K. M. Thomas, D. Cazorla-Amorós and A. Linares-Solano, "Competitive adsorption of a benzene-toluene mixture on

- activated carbons at low concentration," *Carbon*, vol. 44, pp. 1455-1463, 2006.
- [48] Y. X. Li, J. Y. Chen and Y. H. Sun, "Adsorption of multicomponent volatile organic compounds on semi-coke," *Carbon*, vol. 46, pp. 858-863, 2008.
- [49] S. W. Lee, H. J. Park, S. H. Lee and M. G. Lee, "Comparison of adsorption characteristics according to polarity difference of acetone vapor and toluene vapor on silica-alumina fixed-bed reactor," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 14, pp. 10-17, 2008.
- [50] N. Qi, W. S. Appel, M. D. LeVan and J. E. Finn, "Adsorption dynamics of organic compounds and water vapor in activated carbon beds," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 45, pp. 2303-2314, 2006.

CAPÍTULO 5

REGENERACIÓN DE CARBONES ACTIVADOS SATURADOS CON COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES UTILIZANDO PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN CON H₂O₂

Los resultados de este capítulo han sido objeto de las siguientes publicaciones:

A. Anfruns, M. Poch, M. A. Montes-Morán and M. J. Martin "Advanced Oxidation Processes (AOPs) for the Regeneration of Activated Carbons Exhausted with VOCs" *The International Carbon Conference "Carbon" 2009* (15-19 de Junio, Biarritz, Francia).Oral.

A. Anfruns, M.A. Montes-Morán and M. J. Martin "H₂O₂ Based Advanced Oxidation Processes (H₂O₂-AOPs) for the Regeneration of Activated Carbons Exhausted with VOCs" *2nd EEAOP2. 2009* (9-11 de Setiembre, Nicosia, Chipre).Oral.

A. Anfruns, M. A. Montes-Morán and M. J. Martin "H₂O₂ Based Advanced Oxidation Processes (H₂O₂-AOPs) for the Regeneration of Activated Carbons Exhausted with VOCs" 2011. *En preparación.*

5 REGENERACIÓN DE CARBONES ACTIVADOS SATURADOS CON COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES UTILIZANDO PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN CON H₂O₂

5.1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Tal y como se ha comprobado en el capítulo anterior, la técnica de adsorción es una buena opción para la eliminación de COVs presentes en corrientes gaseosas a bajas concentraciones. No obstante, generalmente un sistema de adsorción no es económicamente viable si este no va acompañado de un sistema de regeneración adecuado.

Existen distintas metodologías para la regeneración de carbones activados saturados [1], siendo la más utilizada la regeneración térmica [2-4]. Esta opción implica el tratamiento del carbón agotado a altas temperaturas, lo que se considera un inconveniente del proceso en términos económicos [1, 5]. Por esta razón, los estudios relacionados con la búsqueda de nuevas técnicas de regeneración han aumentado considerablemente durante los últimos años [1, 6-9].

Paralelamente, el interés para la aplicación de los denominados procesos avanzados de oxidación (PAOs) para la eliminación de contaminantes orgánicos, principalmente en medio líquido, ha aumentado considerablemente en los últimos tiempos. La característica principal de este tipo de procesos es la generación de radicales hidroxilo (OH[·]), que son una especie muy reactiva capaz de mineralizar y oxidar los contaminantes orgánicos.

Considerando que el carbón activado ha resultado ser un buen catalizador para la generación de OH[·] por la descomposición del O₃ e H₂O₂ [2, 10-13], la cantidad de estudios combinando el uso del carbón activado con los PAOs también se ha visto incrementada en los últimos tiempos [1-2, 6, 8-10, 14-19].

Este capítulo tiene como objetivo el desarrollo de una tecnología de adsorción/oxidación para la eliminación de tres COVs causantes de olores, con distintas características químicas (MEK, tolueno y limoneno). Esta tecnología comprende el uso de un adsorbente carbonoso capaz de promover la mineralización de los contaminantes orgánicos previamente adsorbidos en su

superficie, utilizando H₂O₂ y reactivos tipo Fenton como oxidantes. Este proceso, podría considerarse como una regeneración *in-situ* del carbón activado saturado (Figura 5.1).

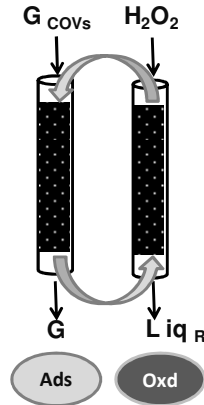


Figura 5.1. Esquema del proceso de adsorción/oxidación propuesto.

5.2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Para el estudio de la regeneración de carbones activados saturados con COVs utilizando procesos de oxidación basados en la utilización de H₂O₂, se seleccionó el carbón activado comercial Norit RB3 (CA). Este carbón fue elegido ya que presentaba, en general, una capacidad de eliminación elevada para los tres COVs estudiados. Asimismo, otros estudios llevados a cabo en el grupo utilizaban este material tanto para la eliminación de amoníaco como de compuestos sulfurados. Las principales propiedades químicas y texturales del Norit RB3 se reúnen en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1. Principales propiedades químicas y texturales del CA Norit RB3.

Cenizas (% peso)	pH	Análisis Elemental (% en peso)					Propiedades Texturales			
		C	H	N	S	O	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _t (cm ³ g ⁻¹)	VDR _{N₂} (cm ³ g ⁻¹)	VDR _{CO₂} (cm ³ g ⁻¹)
4	8.8	90.9	0.1	0.6	0.4	7.9	1183	0.495	0.45	0.374

Para estudiar la regeneración del Norit RB3 saturado con COVs, se han seleccionado los tres compuestos empleados en el Capítulo 4 de esta tesis, los cuales presentan distintas propiedades químicas. Mientras que el tolueno y el limoneno son

compuestos orgánicos no polares y con una baja solubilidad en agua, la MEK presenta una alta polaridad y solubilidad en agua (Tabla 3.2). Tal y como se ha descrito en el Capítulo 4 de esta tesis, el carbón activado Norit RB3 presenta una alta capacidad de adsorción para estos tres COVs.

Con la finalidad de estudiar el proceso de regeneración, el CA saturado en ensayos monocomponente con los tres COVs seleccionados se sometió a distintos tratamientos de oxidación: i) H₂O₂ y ii) tipo Fenton (H₂O₂ con Fe²⁺). Se analizó el efecto de tres variables: pH, dosis de H₂O₂ y dosis de Fe²⁺, en el proceso de regeneración del CA. Los rangos estudiados de las distintas variables fueron los siguientes: i) dosis del H₂O₂ de 2.5 a 14 moles de H₂O₂ por cada mol de COV; ii) dosis de Fe²⁺ de 0 a 1 mol de Fe por mol de COV; iii) rango de pH de 3 a 10. Para la realización de un buen planteamiento experimental y con el fin de obtener un estudio significativo dentro del rango de estudio, se utilizó el programa Design-Expert® 6.0 software (Stat-Ease Inc.). A partir del programa mencionado, se definieron las condiciones de pH, dosis de H₂O₂ y Fe²⁺ para cada uno de los experimentos a realizar. De entre los experimentos a realizar, algunos de ellos (escogidos aleatoriamente) se realizaron por duplicado con la finalidad de comprobar la fiabilidad de los resultados.

La mezcla del carbón saturado junto con 30 mL de solución de oxidación en las condiciones de pH, H₂O₂ y Fe²⁺ determinadas se mantuvo en agitación continua durante 24 horas. A continuación, el carbón tratado se filtró, y la solución líquida se separó para su análisis posterior. El carbón regenerado se colocó nuevamente en un lecho de adsorción y se secó con un caudal de aire de 250 mL min⁻¹, a presión y temperatura ambiente, monitorizando el caudal de salida por GC/FID para descartar la contribución de la desorción del COV en la eficiencia de regeneración. Una vez secado, se determinó nuevamente su capacidad de adsorción en dinámico siguiendo la metodología descrita en el apartado 3.3.2 de esta tesis, para establecer la eficiencia de regeneración (ER) del tratamiento de oxidación aplicado mediante la Ecuación 5.1 [20]:

$$ER(\%) = \left[\frac{\left(\frac{x}{M} \right)_R}{\left(\frac{x}{M} \right)_V} \right] * 100 \quad \text{Ecuación 5.1}$$

donde $(x/M)_R$ y $(x/M)_V$ son la capacidad de adsorción del carbón regenerado y virgen respectivamente, en mg COV por g de adsorbente. De las distintas condiciones de oxidación estudiadas, se seleccionaron las condiciones óptimas de cada tratamiento para cada COV, y se realizaron ciclos múltiples de adsorción/oxidación con el fin de establecer la eficiencia a largo plazo del proceso de regeneración propuesto.

5.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.3.1 Tratamientos de oxidación en el Norit RB3 saturado con Compuestos Orgánicos Volátiles

Para diseñar las series de experimentos de oxidación que era necesario llevar a cabo para obtener un estudio completo se utilizó un diseño de D-Óptimo de tres factores: pH (A), dosis de H₂O₂ (B) y dosis de Fe²⁺ (C), en los rangos especificados en el apartado anterior. Tal y como se ha mencionado, introduciendo los rangos de estudio de cada factor en el programa Design-Expert® 6.0 software (Stat-Ease Inc.), este definió las condiciones de pH, dosis de H₂O₂ y Fe²⁺ para cada uno de los experimentos a realizar.

Cabe mencionarse que las eficiencias de regeneración de los tratamientos de oxidación presentadas, se calcularon utilizando los valores de capacidad de adsorción obtenidos con los materiales regenerados secados con aire. Este tratamiento de secado fue necesario, ya que experimentos previos, utilizando Norit RB3 humedecido con agua Milli-Q, y posteriormente secado con aire, demostraron que la presencia de agua adsorbida en la superficie del CA tenía un efecto adverso sobre la eliminación de los COVs estudiados (Figura 5.2).

Teniendo en cuenta estos resultados, los materiales regenerados se secaron en las condiciones mencionadas en el apartado 5.2 de este capítulo. El secado se llevó a cabo a temperatura ambiente con el fin de evitar interferencias en la determinación de la eficiencia de regeneración, que sería, entonces, debida únicamente a los tratamientos de oxidación.

La Tabla 5.2 reúne las capacidades de adsorción así como las eficiencias de regeneración calculadas según la Ecuación 5.1 de los materiales sometidos a regeneración por oxidación bajo distintas condiciones experimentales. Las curvas de ruptura obtenidas en los ensayos de adsorción en dinámico de estos materiales regenerados, se presentan en el Anexo III.I.

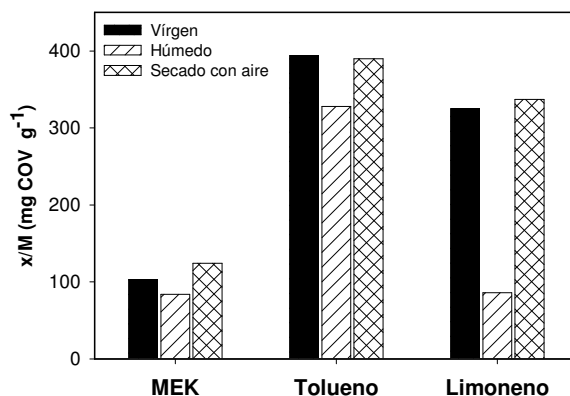


Figura 5.2. Capacidades de adsorción obtenidas con el Norit RB3 virgen, húmedo y vuelto a secar para los tres COVs estudiados.

Tabla 5.2. Capacidad de adsorción y eficiencia de regeneración bajo distintas condiciones operacionales.

Condiciones de oxidación			MEK		Tolueno		Limoneno	
pH	H ₂ O ₂ ^a	Fe ^a	x/M ^b	ER ^c	x/M ^b	ER ^c	x/M ^b	ER ^c
3	2.5	0	111	100	100	25	65	20
3	5	0	97	94	107	27	62	19
3	5	1	97	94	135	34	68	21
3	12.5	0.5	110	100	103	26	80	25
3	14	0	115	100	107	27	76	24
3	14	0.6	130	100	125	32	62	19
6	5	0.5	66	64	143	36	59	18
6	14	0.6	76	74	119	30	79	25
10	5	0	66	64	171	44	80	25
10	5	1	91	88	111	28	81	25
10	14	0	85	83	254	65	91	28
10	14	0.6	90	87	161	41	89	28

^a Relación molar entre H₂O₂ : COV y Fe : COV

^b Capacidad de adsorción (mg g⁻¹)

^c Eficiencia de regeneración (%)

A partir de los valores presentados en la Tabla 5.2 se ajustaron a ecuaciones utilizando la metodología de superficie de respuesta. En este estudio, se definieron como variables de entrada: el valor de pH (A), la dosis de H₂O₂ (B) y la dosis de Fe²⁺ (C). La eficiencia de regeneración es definida como variable de salida. El ajuste de cada una de las respuestas a partir de los datos experimentales obtenidos se realizó

utilizando un modelo de segundo orden con términos de interacción, para tres factores (Ecuación 5.2).

$$ER = b_0 + b_1A + b_2B + b_3C + b_{11}A^2 + b_{22}B^2 + b_{33}C^2 + b_{12}AB + b_{13}AC + b_{23}BC \quad \text{Ecuación 5.2}$$

donde b_0 es el término de intersección, una constante que corresponde a la respuesta cuando A, B y C son 0. La influencia lineal del valor de pH y de las dosis de H₂O₂ y Fe²⁺ quedaría reflejada con los valores b_1 , b_2 y b_3 , respectivamente. Mientras que b_{11} , b_{22} y b_{33} se pueden entender como las interacciones entre los parámetros que determinan la curvatura. b_{12} , b_{13} y b_{23} determinan el efecto de la interacción entre los términos pH-H₂O₂, pH-Fe²⁺ y H₂O₂-Fe²⁺ respectivamente.

Se obtuvo una ecuación para cada uno de los tres COVs estudiados, la cual define la relación existente entre la eficiencia de regeneración y los tres factores estudiados (pH, dosis de H₂O₂ y dosis de Fe²⁺). Las ecuaciones obtenidas se presentan en la Tabla 5.3 junto con sus coeficientes de regresión (r^2), el valor de F y el nivel de significancia (p-valor). Tal y como se puede observar, todos los modelos obtenidos son significantes ya que su p-valor es inferior a 0.0500 en todos los casos.

Tabla 5.3. Ajuste de los datos obtenidos de forma experimental a una ecuación utilizando la metodología de superficie de respuesta para cada uno de los tres COVs: MEK (M), Tolueno (T) y Limoneno (L).

	ER = $b_0 + b_1A + b_2B + b_3C + b_{11}A^2 + b_{22}B^2 + b_{33}C^2 + b_{12}AB + b_{13}AC + b_{23}BC$										r^2	Valor de F	p-valor
	b_0	b_1	b_2	b_3	b_{11}	b_{22}	b_{33}	b_{12}	b_{13}	b_{23}			
M	52.7	-12.7	37.8	1.41	32.7	76.5	-5.34	-17.0	-2.70	0.81	0.979	15.30	0.0231
T	28.8	7.78	-3.70	5.25	12.5	-1.44	-1.00	-3.94	4.38	3.70	0.861	4.83	0.0249
L	24.2	2.46	3.08	-0.22	0	0	0	0	0	0	0.698	6.50	0.0154

Los resultados presentados en la Tabla 5.2, indican que las eficiencias de regeneración de los materiales saturados con MEK son muy elevadas en todos los casos. De los resultados obtenidos, las eficiencias de regeneración de los CA saturados con MEK, tanto con el tratamiento con H₂O₂ como el tipo Fenton, se encuentran entre el 64 y el 100 %, siendo superiores al 80 % en la mayoría de experimentos. Estos resultados indican que ninguno de los 3 factores estudiados (pH, dosis de H₂O₂ y dosis de Fe²⁺) tiene un efecto limitante significativo en el proceso de regeneración del CA. No obstante, la dosis de H₂O₂ parece tener una

influencia más elevada que la dosis de Fe²⁺ y el valor de pH, tal y como indican los altos valores de b_2 y b_{22} de la ecuación obtenida (Tabla 5.3).

Por otro lado, teniendo en cuenta las eficiencias de regeneración obtenidas con los carbones saturados con tolueno, se observa que las oxidaciones realizadas a pH básico (pH 10) conducen a una mayor eficiencia de regeneración empleando dosis similares de H₂O₂ y Fe²⁺. Esta tendencia se encuentra reflejada en el valor de b_{11} , el cual es más alto que los otros términos. Es decir, en este caso, el valor del pH parece influir de forma más significativa en la regeneración de estos materiales. Las eficiencias de regeneración obtenidas varían del 20 al 64 % y del 20 al 41 % con los tratamientos de H₂O₂ y tipo Fenton, respectivamente.

Finalmente, cuando el CA está saturado con limoneno, las eficiencias de regeneración obtenidas son inferiores al 30 % en todas las condiciones de oxidación estudiadas, con un escaso margen de variación entre el 18 y el 28 %. Tal y como indica el bajo valor de r^2 obtenido para el ajuste de la ecuación del limoneno, y los bajos valores de b_1 , b_2 y b_3 , los tres factores estudiados, pH, dosis de H₂O₂ y dosis de Fe²⁺, parecen tener una baja influencia sobre la eficiencia de regeneración para el CA saturado con este COV.

En la Figura 5.3 se muestran las condiciones óptimas de regeneración para cada COV obtenidas experimentalmente, tanto para el tratamiento con H₂O₂, como el tipo Fenton. En todos los casos, las relaciones molares óptimas entre COV/H₂O₂ son de 1/14, siendo más favorable el pH básico en el caso del tolueno y el limoneno, y ácido (pH 3) para la MEK. En los experimentos en presencia de Fe²⁺ es suficiente la adición de 0.6 moles por cada mol de COV.

Resulta significativo que con la presencia únicamente de H₂O₂ se obtienen los mismos porcentajes de regeneración, o incluso superiores, que con el proceso tipo Fenton. Es decir, en presencia de CA, el Fe²⁺ no resulta determinante como promotor de la descomposición radicalaria del H₂O₂.

Existen pocos estudios basados en la regeneración con H₂O₂ de carbones activados saturados con compuestos no polares, como es el caso del tolueno y el limoneno. No obstante, existen estudios donde se combina el H₂O₂ con algún promotor de radicales, como Fe, O₃ o UV y se utilizan para regenerar carbones activados saturados con compuestos polares, como el tricloroetileno (TCE) [6], fenol [15], metil tetra-butil éter (MTBE) [9] o compuestos organoclorados [8]. En todos los

trabajos mencionados, se alcanza una eficiencia de regeneración superior al 90 %. Por otro lado, cuando el agente oxidante utilizado es únicamente H₂O₂, la eficiencia de regeneración disminuye hasta niveles de 30-75 % con carbón activado saturado con etil acetato [7], o hasta el 36-48 % con carbón activado saturado con TCE [14].

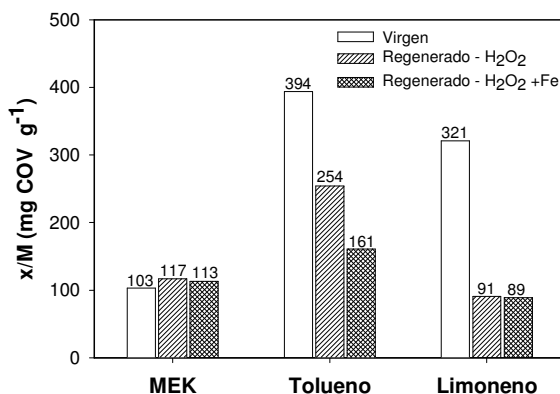


Figura 5.3. Capacidades de adsorción de los carbones regenerados con los tratamientos de H₂O₂ y tipo Fenton en las condiciones óptimas de regeneración: Relación molar COV:H₂O₂:Fe²⁺ = 1:14:0.6; MEK: pH 3; Tolueno y Limoneno: pH 10.

Teniendo en cuenta los estudios mencionados, cabe destacar las eficiencias de regeneración obtenidas en este estudio con el sistema CA/H₂O₂ (100 % para la MEK, 64 % para el tolueno y 30 % para el limoneno).

Observando los resultados presentados hasta el momento, todo parece indicar que los tratamientos de regeneración propuestos en este capítulo son mucho más eficaces para la oxidación de compuestos polares e hidrofílicos (como la MEK) que para compuestos no polares y con baja solubilidad (tolueno y limoneno).

Asimismo, se estudió la aplicación de los tratamientos de oxidación con H₂O₂ y tipo Fenton durante distintos ciclos de adsorción/oxidación. Concretamente, se estudió la eficiencia de regeneración de tres ciclos de adsorción/oxidación en las condiciones óptimas de regeneración para cada COV (Figura 5.4).

Las eficiencias de regeneración obtenidas en el primer ciclo de adsorción/oxidación se mantienen durante los tres ciclos estudiados en todos los casos, excepto cuando el CA saturado con tolueno es tratado con H₂O₂. En este último caso, la eficiencia de regeneración disminuye gradualmente, llegando al 17 % en el tercer ciclo. En

estudios previos, la eficiencia de regeneración de CAs saturados mediante el proceso Fenton no disminuía de forma importante después de dos [9] o cinco [8] ciclos de adsorción/oxidación. Por el contrario, Okawa *et al.* [14] observaron que la eficiencia de regeneración de un CA saturado con TCE disminuía gradualmente hasta llegar al 40 % en el sexto ciclo de adsorción/oxidación. Concluyeron que esta disminución era debida al TCE que permanecía adsorbido tras el proceso de regeneración, así como del efecto del mismo tratamiento de oxidación sobre la capacidad de adsorción del CA.

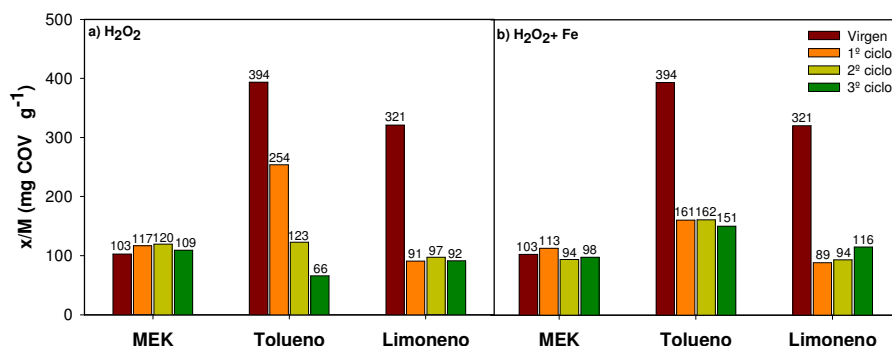


Figura 5.4. Capacidades de adsorción en los 3 ciclos sucesivos de adsorción/oxidación, bajo las condiciones determinadas como óptimas (RM COV:H₂O₂:Fe²⁺ = 1:14:0.6. MEK: pH 3; Tolueno y Limoneno: pH 10). a) tratamiento con H₂O₂ y b) tratamiento con H₂O₂ + Fe.

5.3.2 Estudio de los mecanismos de oxidación de los tratamientos de regeneración estudiados

Una vez determinada la eficiencia de regeneración de los tratamientos de oxidación, se ha profundizado en el mecanismo de los procesos de regeneración descritos.

Se han diferenciado los mecanismos de oxidación según el sistema el tipo de tratamiento de regeneración estudiado: i) CA/H₂O₂/Fe²⁺ y ii) CA/ H₂O₂. Inicialmente se ha considerado la posibilidad de que hubiera tanto oxidación homogénea en la fase líquida (sin la intervención del CA), como oxidación heterogénea en la superficie del CA, en ambos sistemas.

5.3.2.1 Mecanismos de oxidación en los sistemas Carbón Activado/H₂O₂

En primer lugar, se realizaron ensayos de oxidación homogénea, dónde soluciones líquidas de cada COV se pusieron en contacto con H₂O₂. Las condiciones de

oxidación (pH y proporción de COV: H₂O₂) que se aplicaron para cada uno de los COVs, fueron las mismas que las aplicadas en los ensayos de regeneración (Figura 5.3) y que se encuentran detalladas en el apartado 3.3.4 de esta tesis.

La mezcla de reacción se mantuvo en agitación durante 24 h, y se tomaron alícuotas a distintos tiempos. Pasado este tiempo, se analizaron las soluciones resultantes a fin de determinar la cantidad de COV oxidada. En la Figura 5.5 se presentan las cinéticas de oxidación de los COVs obtenidas con los ensayos de oxidación homogénea realizados.

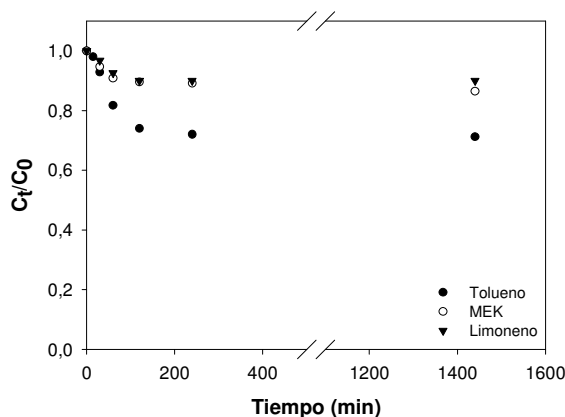


Figura 5.5. Evolución de las concentraciones relativas de los COVs durante los experimentos de oxidación homogénea con H₂O₂. T=25 °C. Relaciones molares COV:H₂O₂=1:14; MEK : pH 3, Tolueno y Limoneno : pH 10 . Concentración inicial: 1.6 M de MEK, 5.4 mM tolueno y 0.12 mM limoneno.

A partir de estos resultados, se puede concluir que el efecto oxidante del H₂O₂ por sí sola no es significativo. Por tanto, se puede descartar el mecanismo propuesto de oxidación homogénea del COV en presencia de H₂O₂. Es razonable pensar, entonces, que el proceso de oxidación observado en los sistemas CA/H₂O₂ estará relacionado con el efecto catalítico del CA para la descomposición radicalaria del H₂O₂ [10]. La oxidación de los COVs adsorbidos tiene lugar únicamente en la superficie del carbón o en su proximidad, donde se generarían OH[·].

Estos resultados son contrarios a los presentados en distintos estudios basados en la regeneración de CA con PAOs en los que se propone que el mecanismo principal de degradación de los contaminantes tiene lugar en fase acuosa. Mourand *et al.* [6], concluyeron que la regeneración de un CA saturado con TCE, utilizando procesos

basados con H₂O₂/O₃ y H₂O₂/UV, estaba limitada no por la cinética de destrucción, sino por la velocidad de desorción de los compuestos orgánicos previamente adsorbidos a la fase acuosa. En este caso, la reacción de oxidación tenía lugar en la disolución acuosa más que en la superficie o dentro de los poros del adsorbente. Okawa *et al.* [14] utilizaron el proceso de oxidación húmeda con peróxido para la regeneración de un carbón activado granular saturado con TCE, concluyendo que el mecanismo de regeneración constaba primero de la desorción del TCE a la fase líquida seguida de su oxidación.

5.3.2.2 *Mecanismos de oxidación en los sistemas Carbón Activado/H₂O₂/Fe²⁺*

En los últimos años, Huling *et al.* [9, 11, 21-26] han llevado a cabo estudios para la regeneración de carbones activados saturados con MTBE con procesos tipo Fenton, incluyendo la posterior optimización de este proceso. En los primeros trabajos [9, 11], se observó que en el proceso de regeneración tipo Fenton de un GAC saturado con MTBE, la oxidación del compuesto tenía lugar tanto en la solución líquida como en la superficie del GAC. No obstante, no se diferenciaron los dos mecanismos de oxidación. En el trabajo [21] y en concordancia con De la Casas *et al.* [27], se planteó un mecanismo de oxidación basado en los siguientes pasos: i) desorción del compuesto adsorbido del sólido a la fase líquida, ii) transporte difusivo dentro de los poros incluyendo la difusión entre los poros y la superficie del carbón, iii) transporte difusivo a través de un film alrededor de toda la partícula y iv) transporte advectivo a la disolución acuosa .

Por otro lado, Georgi *et al.* [17] regeneraron con H₂O₂ un carbón enriquecido con Fe y saturado con MTBE y TCE, concluyendo que el principal mecanismo de degradación en estos sistemas era el ataque de los OH[·] a los compuestos orgánicos disueltos en el volumen acuoso de los poros del carbón activado, mientras que la fracción de compuestos adsorbidos era casi no reactiva.

En nuestro caso, para determinar los mecanismos de oxidación que tenían lugar durante el tratamiento de oxidación tipo Fenton aplicado en el CA saturado con COVs, y comprobar si estaban de acuerdo con los modelos propuestos por Huling *et al.* [21] y Georgi *et al.* [17], se realizaron en primer lugar ensayos de oxidación homogénea con disoluciones líquidas de cada COV con H₂O₂ y Fe²⁺. Las condiciones de oxidación empleadas (pH y relación molar entre COV: H₂O₂: Fe²⁺) fueron las mismas que las consideradas óptimas en los tratamientos de regeneración tipo

Fenton y se encuentran detalladas en el apartado 3.3.4 de esta tesis. Los resultados obtenidos en estos ensayos se presentan en la Figura 5.6.

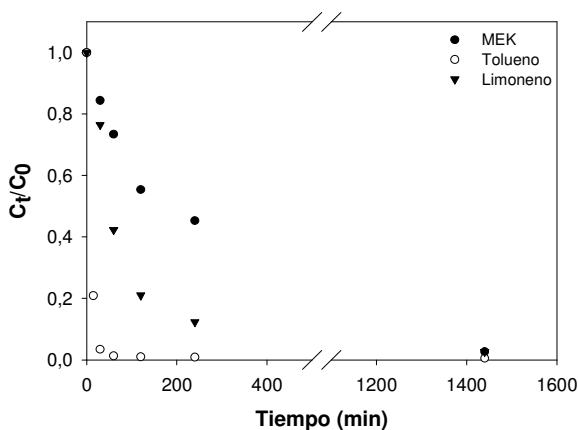


Figura 5.6. Evolución de las concentraciones relativas de los COVs durante los experimentos de oxidación homogénea con H₂O₂ y Fe²⁺. T=25 °C; Relaciones molares COV:H₂O₂:Fe²⁺= 1:14:0.6; MEK : pH 3, Tolueno y Limoneno : pH 10. Concentración inicial: 1.6 M MEK, 5.4 mM tolueno y 0.12 mM limoneno.

A partir de estos resultados, se puede concluir que el proceso de oxidación tipo Fenton sí que tiene lugar en fase acuosa sin la presencia de CA, eliminándose hasta el 98 % de los compuestos orgánicos presentes en la disolución (Figura 5.6). Se puede observar que la velocidad de degradación es mayor en el caso del tolueno, seguido por el limoneno y la MEK.

Teniendo en cuenta los resultados mostrados en la Figura 5.6, es razonable pensar que el mismo proceso podría tener lugar cuando el CA agotado está presente. Con la finalidad de corroborar esta hipótesis, se realizaron ensayos de cinética de desorción en fase líquida con el CA saturado con cada uno de los COVs estudiados (Figura 5.7). Los resultados obtenidos permiten estudiar el transporte difusivo del COV desde la estructura porosa más interna del CA hacia la fase líquida durante el proceso de oxidación.

Como característica general, se pueden diferenciar dos velocidades de desorción: la de los primeros 20 minutos de desorción, que es más rápida, y la del tiempo restante. La velocidad de desorción de la MEK en el primer intervalo de tiempo es muy superior a la del limoneno, o el tolueno. Siendo el tolueno el COV que presenta una velocidad de desorción inferior.

En la Figura 5.7 se observa que la MEK es el único de los COVs estudiados que se transfiere a la fase acuosa en mayor medida (más de un 90 % en menos de 30 minutos). Es decir, en este caso, es razonable considerar que una parte importante de la reacción de oxidación de la MEK, pueda tener lugar en la fase líquida.

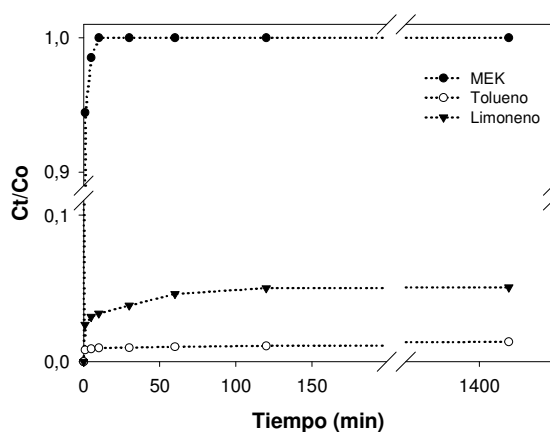


Figura 5.7. Cinética de desorción de los COVs estudiados de la superficie del CA a la fase líquida. Cantidad de COV inicial: 103 mg MEK g⁻¹ CA, 394 mg Tolueno g⁻¹ CA y 321 mg Limoneno g⁻¹ CA.

Por otro lado, tanto el tolueno como el limoneno permanecen adsorbidos más fuertemente en la superficie del CA, ya que pasadas 24 horas, menos del 2 % del tolueno y del 5 % del limoneno se transfieren a la fase líquida. Este hecho, unido a la baja solubilidad que presentan estos dos compuestos (0,47 y 0,0138 g L⁻¹ para el tolueno y el limoneno respectivamente) en comparación a la MEK (290 g L⁻¹), reduciría la difusión de las moléculas de COV adsorbidas en la superficie más externa del carbón activado a la fase líquida. En estos casos, la eficiencia de regeneración podría estar limitada, en parte, por la lenta velocidad de desorción de los compuestos orgánicos y no por la cinética de reacción de la regeneración, de acuerdo con Mourand *et al.* [6].

En base a los resultados de oxidación homogénea con Fe²⁺/H₂O₂ (Figura 5.6) y los ensayos de cinética de desorción de COVs en fase líquida (Figura 5.7), se puede concluir que en el sistema de regeneración tipo Fenton del CA saturado con MEK, tolueno o limoneno, los dos tipos de reacción de oxidación (homogénea y heterogénea) tienen lugar simultáneamente. La importancia que cada proceso tiene

para cada sistema CA/COV dependerá de las propiedades del COV, principalmente de su polaridad y solubilidad y de su interacción con la superficie del CA.

5.3.3 Estado del Compuesto Orgánico Volátil después de los tratamientos de oxidación

Además de la eficiencia de regeneración alcanzada con los tratamientos de oxidación aplicados sobre el CA saturado con COVs, también se ha realizado el balance de masa del COV y su nivel de oxidación después de la aplicación del tratamiento de oxidación.

Con este objetivo, se analizaron las fracciones líquidas obtenidas durante los distintos PAOs estudiados. Asimismo se contabilizó la cantidad de COV y subproductos que permanecían adsorbidos en la superficie del CA después del tratamiento de oxidación. A partir de estos datos, se realizó el balance de COV una vez finalizado el tratamiento de regeneración, tal y como se ha explicado en el apartado 3.3.3.3 de esta tesis. Los resultados obtenidos a partir de este análisis se presentan en la Figura 5.8. Asimismo se presenta el porcentaje de pérdida de peso (en relación a los mg iniciales de COV adsorbido) observado con el tratamiento térmico de los CAs regenerados no debido al COV desorbido.

Observando los resultados obtenidos con la MEK, y de acuerdo con la Figura 5.7, era esperable que toda la MEK adsorbida fuera transferida a la fase líquida durante el tratamiento de oxidación. Como se presenta en la Figura 5.8, después del tratamiento con H₂O₂, un 3.6 % y un 30.6 % de la MEK inicialmente presente, se encuentra disuelto en la fase líquida en forma de MEK y subproductos, respectivamente. En el caso del tratamiento tipo Fenton, no se observa MEK pura disuelta en la fase líquida, sólo se observan subproductos de oxidación, en concreto un 29.8 % de la MEK inicial. En ambos tratamientos, no se detectó la presencia de MEK ni de subproductos adsorbidos en el CA después del tratamiento de regeneración.

Por el contrario, en los casos del tolueno y limoneno (Figura 5.8), se observa que la mayor parte de COV queda adsorbido en la superficie del CA en forma de COV o posibles subproductos (en ambos casos hay un porcentaje de la pérdida de peso observada con el tratamiento térmico de los CAs regenerados que no se puede atribuir al COV desorbido). Concretamente, cuando la regeneración se lleva a cabo con H₂O₂, un 14.2 % del tolueno inicial queda adsorbido como tolueno, y se observa

un 20 % de pérdida de peso no relacionado con el COV, sino a posibles subproductos adsorbidos. Estos porcentajes son del 50.2 y del 60 %, respectivamente, en el caso del limoneno. Cuando el tratamiento aplicado es el tipo Fenton, los porcentajes correspondientes a COV y a la pérdida de peso no atribuida al COV son del 5.2 y 20.5 % en el caso del tolueno, y del 25 %, y del 60 % en el caso del limoneno, respectivamente.

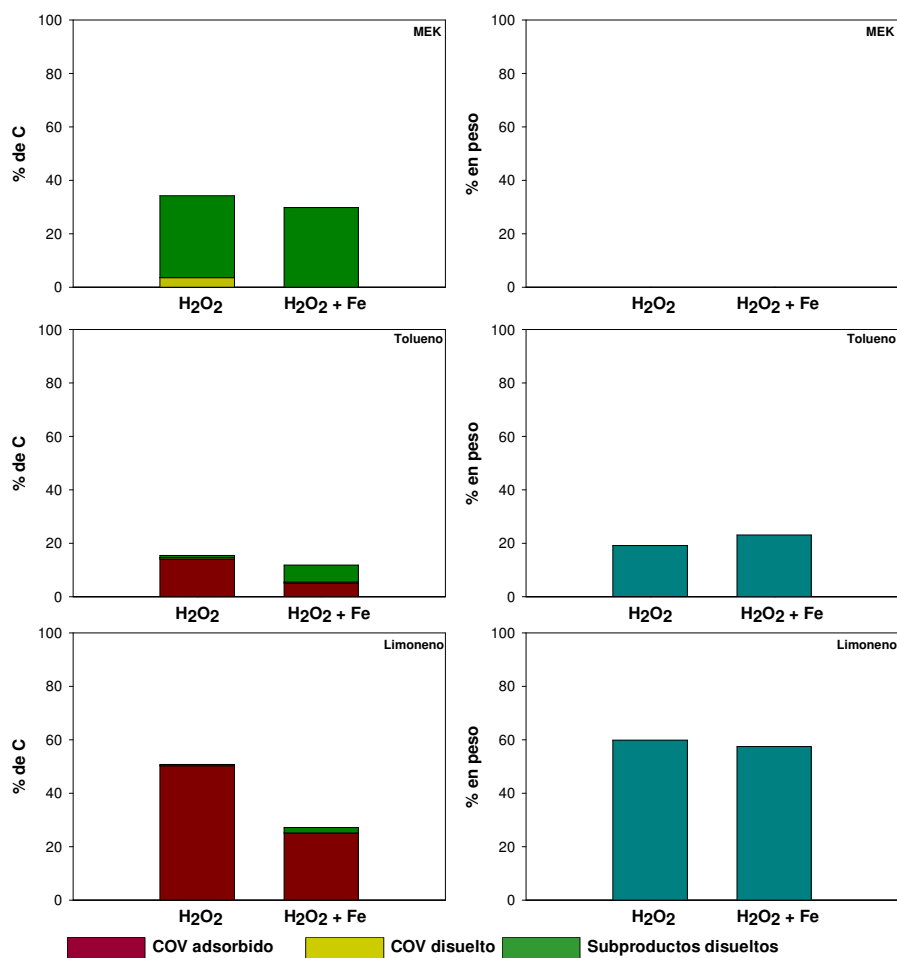


Figura 5.8. Balance del COV después de los tratamientos de oxidación a condiciones óptimas (Relaciones molares COV:H₂O₂:Fe²⁺ = 1:14:0.6; MEK: pH 3, Tolueno y Limoneno: pH 10) (izquierda). Porcentaje de pérdida de peso no debido a la desorción del COV después del tratamiento térmico de los CAs regenerados (derecha).

En todos los casos, existe una pequeña fracción de subproductos disueltos en la fase líquida, siendo superior cuando el tratamiento de oxidación aplicado es el tipo Fenton: un 6.3 % en el caso del tolueno, y un 2.1 % en el caso del limoneno. Estos porcentajes disminuyen hasta un 0.8 y 0.5 % para el tolueno y limoneno, respectivamente, cuando el compuesto añadido es sólo H₂O₂.

Si bien la presencia de Fe²⁺ en el tratamiento de oxidación no tenía un efecto significativo sobre la eficiencia de regeneración de los carbones saturados (Figura 5.4), la adición de Fe sí que afecta el nivel de oxidación del COV: el porcentaje de COV inicial en forma de subproductos adsorbidos o disueltos es siempre superior con el tratamiento tipo Fenton, mientras que únicamente con H₂O₂, el porcentaje de COV inicial que permanece no oxidado es superior (Figura 5.8).

Con la finalidad de analizar con más detalle los subproductos de oxidación disueltos en la fracción líquida, se determinó su contenido en ácidos grasos volátiles (AGV) (Figura 5.9). La composición de los AGV presentes en la fracción líquida se presenta en la Tabla 5.4.

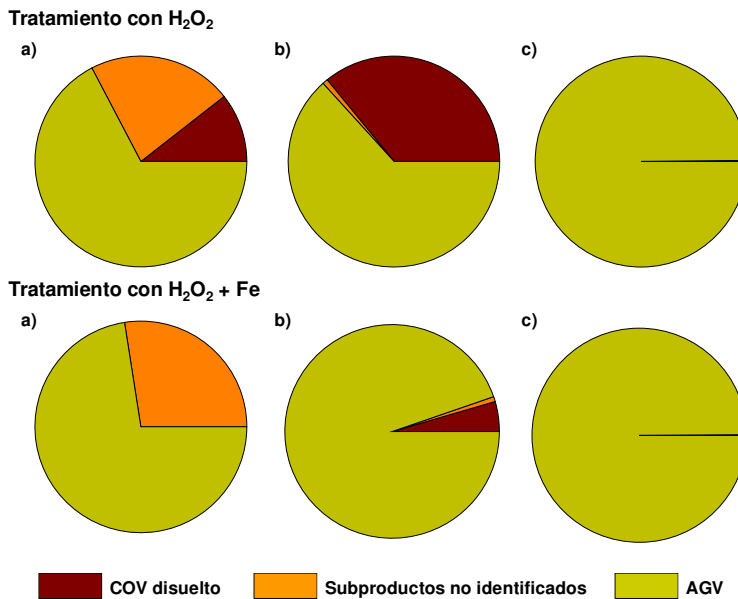


Figura 5.9. Composición de las fracciones líquidas obtenidas en los tratamientos de oxidación (Relaciones molares COV:H₂O₂:Fe²⁺ = 1:14:0.6; MEK: pH 3, Tolueno y Limoneno: pH 10).
a) MEK, b) tolueno y c) limoneno.

Como se puede observar, el porcentaje de TOC debido a la presencia de AGV es mayoritario en todos los casos, siendo superior cuando el tratamiento de oxidación aplicado es el tipo Fenton. En el caso de la MEK, se determinó que un 67 y un 72 % del TOC de la fracción líquida obtenida con los tratamientos de H₂O₂ y tipo Fenton, respectivamente, se podían relacionar con la presencia de AGV. En los casos del tolueno y el limoneno, los subproductos disueltos están formados básicamente por AGV.

Tabla 5.4. Composición de los AGV presentes en las fracciones líquidas de los tratamientos de oxidación (RM COV:H₂O₂:Fe²⁺ = 1:14:0.6; MEK: pH 3, Tolueno y Limoneno: pH 10).

(%)	MEK		Tolueno		Limoneno	
	H ₂ O ₂	H ₂ O ₂ +Fe	H ₂ O ₂	H ₂ O ₂ +Fe	H ₂ O ₂	H ₂ O ₂ +Fe
Acético	92.4	45.1	50.4	28.0	100	100
Propiónico	7.64	48.9	49.6	4.82	n.d	n.d
Isobutírico	n.d	n.d	n.d	3.10	n.d	n.d
Butírico	n.d	n.d	n.d	27.9	n.d	n.d
Isovalérico	n.d	5.92	n.d	22.8	n.d	n.d
Valérico	n.d	n.d	n.d	13.5	n.d	n.d

n.d: no detectado

5.3.4 Pérdida de la capacidad de adsorción tras el tratamiento de regeneración por oxidación

Como se ha comentado en el apartado 5.3.2, con carbones activados saturados con compuestos no polares (tolueno y limoneno) no se alcanzaba una regeneración completa. Con la finalidad de determinar en qué medida la presencia de COV y subproductos adsorbidos era responsable de la pérdida de capacidad del proceso de regeneración, se realizaron ensayos de adsorción con los materiales obtenidos después de la aplicación del tratamiento térmico realizado para la cuantificación del COV y subproductos que permanecían adsorbidos después del tratamiento de oxidación. Las capacidades de adsorción obtenidas en estos ensayos se presentan en la Figura 5.10.

Considerando los resultados obtenidos, se observa que en la mayoría de los casos, las capacidades de adsorción después de tratar térmicamente los carbones regenerados son similares a las obtenidas para el carbón virgen. La causa principal de la disminución de capacidad de adsorción después del tratamiento de regeneración, en estos casos, sería la presencia de compuestos que permanecen adsorbidos en la superficie del carbón después del tratamiento de oxidación.

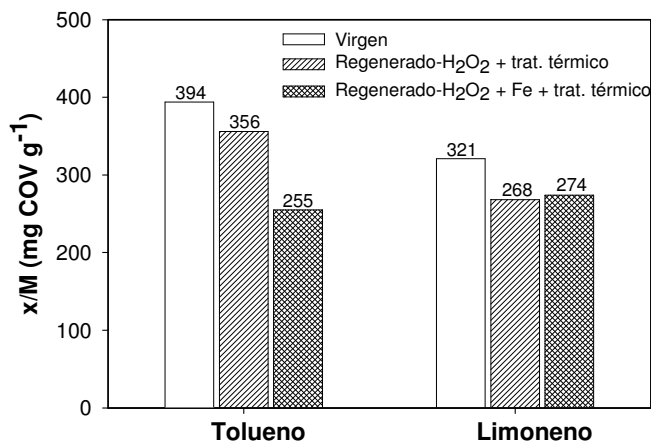


Figura 5.10. Comparación de las capacidades de adsorción, para el tolueno y el limoneno, del carbón virgen y del carbón regenerado (Relaciones molares COV:H₂O₂:Fe²⁺= 1:14:0.6; pH 10) y posteriormente tratado térmicamente (T=200 °C).

Sorprendentemente, no se observa la misma tendencia cuando se trata del CA saturado con tolueno y regenerado con el tratamiento tipo Fenton. En este caso, la capacidad de adsorción del carbón regenerado y tratado térmicamente no alcanza la capacidad de adsorción del CA virgen. Como se observa en la Figura 5.3, después del tratamiento de oxidación tipo Fenton, la capacidad de adsorción del CA para el tolueno disminuye un 60 %. Parte de esta disminución es debida a COV y subproductos que quedan adsorbidos después de la oxidación (Figura 5.8). No obstante, aunque se desorban todos los subproductos y COV adsorbidos mediante un tratamiento térmico, el carbón no vuelve a recuperar su capacidad de eliminación inicial, tal y como se observa en la Figura 5.10. Se consideró que esta pérdida de capacidad de eliminación podría ser debida al propio tratamiento de oxidación. Con la finalidad de corroborar esta hipótesis, se consideraron los efectos de los tratamientos de oxidación aplicados sobre el propio CA y en su rendimiento en la adsorción de COVs.

Por esta razón, las condiciones de oxidación consideradas óptimas para la regeneración del CA saturado se aplicaron al CA virgen y, posteriormente, se determinó la capacidad de adsorción de los materiales tratados para el tolueno y el limoneno (Figura 5.11). Asimismo, para poder explicar los posibles cambios provocados en el rendimiento de los CA tratados, se realizó un análisis de las propiedades texturales de estos materiales (Tabla 5.5).

Como se puede observar en los resultados mostrados en la Figura 5.11, ambos tratamientos de oxidación sobre el CA virgen provocan un incremento en la capacidad de adsorción de limoneno. Como se ha descrito en el capítulo 4 de esta tesis, la adsorción del limoneno está relacionada sobre todo con el volumen total de poros del adsorbente. Teniendo en cuenta los valores mostrados en la Tabla 5.5, con el tratamiento de H₂O₂ se observa un aumento del V_t de poros del adsorbente respecto al CA virgen, lo que explicaría el aumento de la x/M del limoneno.

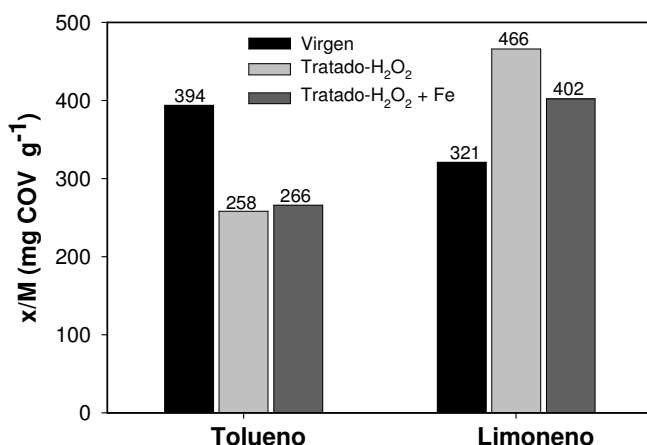


Figura 5.11. Capacidad de adsorción para el tolueno y limoneno del carbón activado tratado a las mismas condiciones de oxidación que las condiciones óptimas de los tratamientos de regeneración: Relaciones molares COV:H₂O₂:Fe²⁺ = 1:14:0.6; pH 10.

En el caso del tratamiento tipo Fenton con las condiciones de oxidación del limoneno se observa una disminución del V_t respecto al CA virgen. No obstante, el volumen de mesoporos aumenta. Estos valores indican que la disminución del V_t debida al tratamiento tipo Fenton está relacionada con una disminución del volumen de microporos. En consecuencia, la x/M del limoneno no se vería afectada por esta disminución del V_t.

En referencia a la química superficial, con los tratamientos con H₂O₂ se observa que no hay cambios significantes en el valor de pH ni en la cantidad de grupos ácidos y básicos del CA. No obstante, con los tratamientos tipo Fenton el contenido de grupos básicos aumenta considerablemente.

Tal y como se muestra en la Figura 5.11, ambos tratamientos de oxidación sobre el CA virgen provocan una disminución de su capacidad de eliminación para el

tolueno. Estos resultados se pueden explicar, en parte, a partir de cambios en la porosidad de los materiales tratados (Tabla 5.5). Por un lado, el tratamiento tipo Fenton provoca una disminución del volumen de microporos del CA (VDR_{N2}). De acuerdo con estudios previos, el tratamiento tipo Fenton puede provocar el bloqueo de poros [11, 28-29] debido a la deposición de Fe, disminuyendo la porosidad del material. Como ya se ha visto en el capítulo 4 de esta tesis, el volumen de microporos de los adsorbentes es uno de los factores más importantes que afectan a la adsorción del tolueno a bajas concentraciones [30-32], por lo tanto, una disminución del volumen de microporos implicaría una disminución en la capacidad de adsorción del tolueno. Este hecho podría ser la razón del comportamiento del CA regenerado, que no alcanza la capacidad de adsorción del CA virgen incluso después del tratamiento térmico realizado para conseguir la desorción de las especies adsorbidas (Figura 5.10).

Tabla 5.5. Cambios en la porosidad y química superficial del Norit RB3 provocados por la aplicación de los tratamientos de oxidación en las condiciones óptimas de oxidación del tolueno y limoneno.

	Virgen	Condiciones Oxd.Tolueno ^a		Condiciones Oxd.Limoneno ^b	
		H ₂ O ₂	H ₂ O ₂ +Fe	H ₂ O ₂	H ₂ O ₂ +Fe
S _{BET} (m ² g ⁻¹)	1183	1059	892	1029	891
V _t (cm ³ g ⁻¹)	0.53	0.537	0.452	0.538	0.464
VDR _{N2} (cm ³ g ⁻¹)	0.45	0.368	0.324	0.377	0.329
V _{meso} (cm ³ g ⁻¹) ^c	0.08	0.169	0.128	0.161	0.135
pH	8.81	9.35	3.05	9.49	3.62
Grupos ácidos (mmoles g ⁻¹)	0.248	0.308	0.393	0.305	0.228
Grupos básicos (mmoles g ⁻¹)	0.107	0.124	0.372	0.103	0.364

^a [H₂O₂]= 490mM, [Fe²⁺]= 21.4 mM; pH 10

^b [H₂O₂]= 254.8mM, [Fe²⁺]= 10.90 mM; pH 10

^c Volumen de mesoporos = V_t - VDR_{N2}

Por otro lado, el tratamiento con H₂O₂ sobre el CA virgen provoca una disminución de la capacidad de adsorción del tolueno (Figura 5.11). Como ya se ha mostrado en estudios previos [33-36], el tratamiento de CA con agentes oxidantes como el H₂O₂ provoca un aumento grupos oxigenados superficiales. Estudios posteriores [37-39], han demostrado que la eliminación de grupos oxigenados superficiales favorece la capacidad de adsorción del CA para compuestos aromáticos, como el tolueno, ya que la interacción entre el adsorbato y el adsorbente se ve favorecida cuando las características de la superficie del carbón y del adsorbato son similares. Es decir, el

aumento de grupos superficiales provocado por el tratamiento con H₂O₂ sobre el CA virgen podría ser la causa de la pérdida de capacidad de adsorción del CA para el tolueno.

Sin embargo, cuando el CA regenerado con H₂O₂ es tratado térmicamente, su capacidad de adsorción es similar a la del CA virgen (Figura 5.10). Considerando los resultados mostrados (Figura 5.10 y Figura 5.11), se puede sugerir que la presencia de COV adsorbido interfiere en los cambios de la superficie del CA provocados por la oxidación con H₂O₂. De acuerdo con estudios previos [10], la presencia del COV adsorbido disminuye el área superficial disponible para la descomposición del H₂O₂, impidiendo la oxidación de la superficie del CA. Por el contrario, este comportamiento no se observa en el caso del tratamiento tipo Fenton, ya que la presencia del COV pre-adsorbido no impide la deposición del Fe, causa principal del bloqueo de algunos poros, y consecuentemente su efecto negativo sobre la adsorción del tolueno.

Para corroborar estas hipótesis, se determinaron las capacidades de adsorción de dos materiales más: i) el CA obtenido después de tres ciclos de adsorción/regeneración con tolueno/H₂O₂ y un tratamiento térmico a fin de desorber todo el tolueno y/o subproductos que podían permanecer adsorbidos, y ii) CA virgen tratado con 3 veces más cantidad de H₂O₂ que las condiciones de oxidación estudiadas, es decir, con una relación molar entre H₂O₂ y COV de 42:1. Las capacidades de eliminación obtenidas con estos materiales se presentan en la Figura 5.12.

Tal y como se observa, el tratamiento del CA con una mayor cantidad de H₂O₂ (Figura 5.12: carbón E) no provoca una mayor disminución de la capacidad de eliminación que el tratamiento con menos cantidad de H₂O₂ (Figura 5.12: carbón D). Es decir el efecto del tratamiento del CA virgen con H₂O₂, sobre la adsorción del tolueno, es el mismo con las dos cantidades de H₂O₂ estudiadas.

Por otra parte, se observa una disminución importante de la capacidad de eliminación del tolueno del CA después de tres ciclos de adsorción/oxidación. En este caso, aunque todo el COV y subproductos que permanecen adsorbidos después de los tratamientos de regeneración sean eliminados mediante un tratamiento térmico, no se recupera la x/M del material virgen. Es decir, con los sucesivos ciclos de regeneración, el efecto del H₂O₂ sobre la adsorción del tolueno es el mismo con

o sin la presencia del tolueno previamente adsorbido. En definitiva, el efecto pantalla que puede realizar el tolueno adsorbido entre el H₂O₂ y la superficie del CA va disminuyendo a medida que se va regenerando el carbón. El tolueno adsorbido retarda el efecto del H₂O₂ sobre la superficie del CA, pero no lo impide.

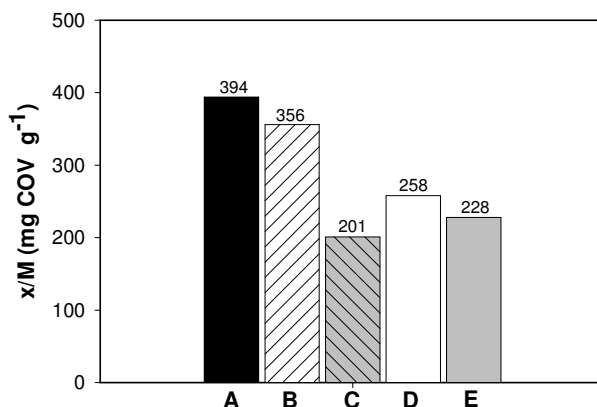


Figura 5.12. Capacidades de adsorción para el tolueno de: A) CA virgen, B) CA tratado térmicamente después del primer ciclo de adsorción de tolueno/oxidación con H₂O₂, C) CA tratado térmicamente después de tres ciclos de adsorción de tolueno/oxidación con H₂O₂, D) CA tratado con H₂O₂ con una relación molar COV:H₂O₂ = 1:14, y E) CA tratado con H₂O₂ con una relación molar COV:H₂O₂ = 1:42.

5.3.5 Evaluación económica del tratamiento de regeneración por oxidación

Finalmente se ha realizado una primera aproximación de los costes del tratamiento de regeneración estudiado en este capítulo. Los costes se han calculado para el tratamiento con H₂O₂, ya que las eficiencias de regeneración son similares o incluso superiores que en el tratamiento tipo Fenton.

Arnold *et al.* [26] realizaron un estudio económico comparando dos tipos de escenario: el primero donde el CA saturado se reemplazaba por uno de nuevo y el CA saturado era tratado como residuo peligroso, y otro donde el CA era periódicamente regenerado total o parcialmente utilizando PAOs basados en H₂O₂. Consideraron los costes que eran únicos en cada escenario, es decir, omitieron los costes comunes en los dos escenarios (costes energéticos, costes de la unidad de adsorción, costes iniciales del CA, mantenimiento, etc.). Finalmente, concluyeron que los principales costes de un escenario dónde se realice la regeneración del CA con H₂O₂ son los relacionados principalmente el coste relacionado en la compra del

H₂O₂. En este caso omitieron el coste de los reactivos para regular el pH de la disolución.

Basándonos en este estudio, se ha llevado a cabo una evaluación económica basada en la cantidad de H₂O₂ necesaria en el tratamiento de oxidación para los 3 COVs estudiados.

El precio considerado para el H₂O₂ 30 % v/v es de 0.546 € kg⁻¹ [26, 40]. Asumiendo que la cantidad consumida de H₂O₂ en cada tratamiento de oxidación es la correspondiente a una relación molar de 1:14 entre COV y H₂O₂, la cantidad de H₂O₂ necesaria para la regeneración del CA saturado sería de: 2.42, 0.83 y 1.35 kg H₂O₂ al 30 % por cada kg de CA. Lo que corresponde a 1.32, 0.45 y 0.74 € por cada kg de CA saturado con tolueno, MEK y limoneno respectivamente. No obstante, teniendo en cuenta que en los casos del tolueno y el limoneno no se alcanza un 100 % de eficiencia de regeneración, sino un 60 y un 30 % respectivamente. El coste aumentaría a 0.75 y 2.47 € por kg de CA para el tolueno y limoneno.

Considerando que un CA tiene un precio medio de 2-3 € kg⁻¹, el tratamiento con H₂O₂ sería una opción económicamente viable para restaurar parcialmente la capacidad de adsorción de los CAs saturados con MEK y tolueno. En el caso de los CAs saturados con limoneno, el coste del H₂O₂ consumida es el mismo que un CA virgen, por lo tanto sería necesario optimizar el proceso para que llegase a ser una opción económicamente viable.

Si se comparan los valores obtenidos con el coste de un tratamiento térmico (1.88 € por kg de CA) [26], la conclusión es la misma: por CAs saturados con MEK o tolueno, el tratamiento de regeneración con H₂O₂ es una opción económicamente viable. No obstante, con CAs saturados con limoneno, el tratamiento térmico es una mejor opción que el tratamiento de regeneración propuesto en este capítulo.

5.4 CONCLUSIONES

Las conclusiones más importantes del presente capítulo son:

Los tratamientos de oxidación estudiados son más eficaces para carbones activados saturados con COVs polares e hidrofílicos, como la MEK, que para COVs no polares y con baja solubilidad, como el tolueno y el limoneno.

Con el sistema CA/H₂O₂ se obtienen las mismas, o incluso superiores, eficiencias de regeneración que con el tratamiento tipo Fenton. No obstante, el grado de oxidación final del COV es superior en el tratamiento tipo Fenton.

Las eficiencias de regeneración obtenidas se mantienen hasta tres ciclos de adsorción/oxidación, excepto en el caso del sistema CA/tolueno/H₂O₂.

Con el sistema de regeneración tipo Fenton, el mecanismo de oxidación de los COVs tiene lugar simultáneamente en la fase acuosa y en la superficie del CA. Contrariamente, en el caso del sistema de regeneración con H₂O₂, el CA actúa como catalizador de la descomposición del H₂O₂; el mecanismo de oxidación en este sistema tiene lugar únicamente en la superficie del carbón.

La pérdida de capacidad de eliminación después de los tratamientos de regeneración en el caso del limoneno y el tolueno es debida principalmente, a la cantidad de COV y/o subproductos que permanecen adsorbidos en la superficie del CA. No obstante, los tratamientos de oxidación aplicados provocan cambios estructurales en los CAs regenerados los cuales afectan a la capacidad de adsorción de los CA para estos dos COVs.

El tratamiento de regeneración propuesto en este capítulo es económicamente viable en los CAs saturados con MEK y tolueno, tanto si se compara con el precio de reposición del CA o con el tratamiento térmico del CA saturado. En el caso del CA saturado con limoneno, tanto su reposición por CA virgen, como su tratamiento térmico son opciones más viables que su regeneración con H₂O₂.

5.5 BIBLIOGRAFÍA

- [1] P. M. Alvarez, F. J. Beltran, V. Gomez-Serrano, J. Jaramillo and E. M. Rodriguez, "Comparison between thermal and ozone regenerations of spent activated carbon exhausted with phenol," *Water research*, vol. 38, pp. 2155-2165, 2004.
- [2] R. S. Horng and I. C. Tseng, "Regeneration of granular activated carbon saturated with acetone and isopropyl alcohol via a recirculation process under H₂O₂/UV oxidation," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 154, pp. 366-372, 2008.

- [3] J. H. Kim, Y. K. Ryu, S. Haam, C. H. Lee and W. S. Kim, "Adsorption and steam regeneration of n-hexane, MEK, and toluene on activated carbon fiber," *Separation Science and Technology*, vol. 36, pp. 263-281, 2001.
- [4] M. Y. Cheng, S. C. Yang and C. T. Hsieh, "Thermal regeneration of activated carbons exhausted with phenol compound," *Separation Science and Technology*, vol. 42, pp. 639-652, 2007.
- [5] E. Sabio, E. González, J. F. González, C. M. González-García, A. Ramiro and J. Gañan, "Thermal regeneration of activated carbon saturated with p-nitrophenol," *Carbon*, vol. 42, pp. 2285-2293, 2004.
- [6] J. T. Mourand, J. C. Crittenden, D. W. Hand, D. L. Perram and S. Notthakun, "Regeneration of Spent Adsorbents using Homogeneous Advanced Oxidation," *Water Environment Research*, vol. 67, pp. 355-363, 1995.
- [7] S. S. Stavitskaya, V. E. Goba and N. N. Tsyba, "Comparison of various procedures for regeneration of activated carbons used for recuperation of ethyl acetate," *Russian Journal of Applied Chemistry*, vol. 75, pp. 1956-1959, 2002.
- [8] L. U. Toledo, A. C. B. Silva, R. Augusti and R. M. Lago, "Application of Fenton's reagent to regenerate activated carbon saturated with organochloro compounds," *Chemosphere*, vol. 50, pp. 1049-1054, 2003.
- [9] S. G. Huling, P. K. Jones, W. P. Ela and R. G. Arnold, "Fenton-driven chemical regeneration of MTBE-spent GAC," *Water research*, vol. 39, pp. 2145-2153, 2005.
- [10] F. Lucking, H. Koser, M. Jank and A. Ritter, "Iron powder, graphite and activated carbon as catalysts for the oxidation of 4-chlorophenol with hydrogen peroxide in aqueous solution," *Water research*, vol. 32, pp. 2607-2614, 1998.
- [11] S. G. Huling, P. K. Jones, W. P. Ela and R. G. Arnold, "Repeated reductive and oxidative treatments of granular activated carbon," *Journal of Environmental Engineering-Asce*, vol. 131, pp. 287-297, 2005.
- [12] T. Merle, J. S. Pic, M. H. Manero and H. Debellefontaine, "Comparison of activated carbon and hydrophobic zeolite efficiencies in 2,4-dichlorophenol advanced ozonation," presented at the IOA International Conference, Brussels, 2008.
- [13] A. Rey, M. Faraldos, A. Bahamonde, J. A. Casas, J. A. Zazo and J. J. Rodriguez, "Role of the Activated Carbon Surface on Catalytic Wet Peroxide

- Oxidation," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 47, pp. 8166-8174, 2008.
- [14] K. Okawa, K. Suzuki, T. Takeshita and K. Nakano, "Regeneration of granular activated carbon with adsorbed trichloroethylene using wet peroxide oxidation," *Water research*, vol. 41, pp. 1045-1051, 2007.
- [15] N. H. Ince and I. G. Apikyan, "Combination of activated carbon adsorption with light-enhanced chemical oxidation via hydrogen peroxide," *Water research*, vol. 34, pp. 4169-4176, 2000.
- [16] P. Monneyron, M. H. Manero and S. Mathe, "A combined selective adsorption and ozonation process for VOCs removal from air," *Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 85, pp. 326-332, 2007.
- [17] A. Georgi and F. D. Kopinke, "Interaction of adsorption and catalytic reactions in water decontamination processes Part I. Oxidation of organic contaminants with hydrogen peroxide catalyzed by activated carbon," *Applied Catalysis B-Environmental*, vol. 58, pp. 9-18, 2005.
- [18] H. M. Wu and J. H. You, "Destruction of methyl ethyl ketone vapor by ozone on activated carbon," *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*, vol. 38, pp. 117-124, 2007.
- [19] C. Kwong, C. Y. H. Chao, K. S. Hui and M. P. Wan, "Removal of VOCs from indoor environment by ozonation over different porous materials," *Atmospheric Environment*, vol. 42, pp. 2300-2311, 2008.
- [20] R. M. Narbaitz and J. Cen, "Alternative methods for determining the percentage regeneration of activated carbon," *Water research*, vol. 31, pp. 2532-2542, 1997.
- [21] S. G. Huling, P. K. Jones and T. R. Lee, "Iron optimization for fenton-driven oxidation of MTBE-spent granular activated carbon," *Environmental science & technology*, vol. 41, pp. 4090-4096, 2007.
- [22] S. G. Huling, E. Kan and C. Wingo, "Fenton-driven regeneration of MTBE-spent granular activated carbon-Effects of particle size and iron amendment procedures," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 89, pp. 651-658, 2009.
- [23] E. Kan and S. G. Huling, "Effects of temperature and acidic pre-treatment on Fenton-driven oxidation of MTBE-spent granular activated carbon," *Environmental Science and Technology*, vol. 43, pp. 1493-1499, 2009.

- [24] S. G. Huling and S. Hwang, "Iron amendment and Fenton oxidation of MTBE-spent granular activated carbon," *Water research*, vol. 44, pp. 2663-2671, 2010.
- [25] S. Hwang, S. G. Huling and S. Ko, "Fenton-like degradation of MTBE: Effects of iron counter anion and radical scavengers," *Chemosphere*, vol. 78, pp. 563-568, 2010.
- [26] R. G. Arnold, W. P. Ela, E. Saez, C. L. De Las Casas and S. G. Huling, "In-situ Regeneration of Granular Activated Carbon (GAC) Using Fenton's Reagents," Cincinnati 2007.
- [27] C. L. De Las Casas, K. G. Bishop, L. M. Bercik, M. Johnson, M. Potzler, W. P. Ela, A. E. Sáez, S. G. Huling and R. G. Arnold, "In-place regeneration of granular activated carbon using fenton's reagents " vol. 940, A. C. Society, Ed., ed. Washington DC: ACS symposium series, 2006, pp. 43-65.
- [28] E. G. P. Box, G. W. Hunter and J. S. Hunter, *Statistics for experimenters, an introduction to design, data analysis and model building*. New York, 1978.
- [29] M. Franz, H. A. Arafat and N. G. Pinto, "Effect of chemical surface heterogeneity on the adsorption mechanism of dissolved aromatics on activated carbon," *Carbon*, vol. 38, pp. 1807-1819, 2000.
- [30] M. A. Lillo-Rodenas, D. Cazorla-Amoros and A. Linares-Solano, "Behaviour of activated carbons with different pore size distributions and surface oxygen groups for benzene and toluene adsorption at low concentrations," *Carbon*, vol. 43, pp. 1758-1767, 2005.
- [31] A. Anfruns, C. Canals-Batlle, A. Ros, M. A. Lillo-Rodenas, A. Linares-Solano, E. Fuente, M. A. Montes-Moran and M. J. Martin, "Removal of odour-causing compounds using carbonaceous adsorbents/catalysts prepared from sewage sludge," *Water Science and Technology*, vol. 59, pp. 1371-1376, 2009.
- [32] A. Anfruns, M. J. Martin and M. A. Montes-Morán, "Removal of odorous VOCs using sludge-based adsorbents," *Chemical Engineering Journal*, vol. 166, pp. 1022-1031, 2011.
- [33] C. Moreno-Castilla, M. A. Ferro-García, J. P. Joly, I. Bautista-Toledo, F. Carrasco-Marín and J. Rivera-Utrilla, "Activated carbon surface modifications by nitric acid, hydrogen peroxide, and ammonium peroxydisulfate treatments," *Langmuir*, vol. 11, pp. 4386-4392, 1995.

- [34] J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, M. M. A. Freitas and J. J. M. Órfão, "Modification of the surface chemistry of activated carbons," *Carbon*, vol. 37, pp. 1379-1389, 1999.
- [35] H. H. Huang, M. C. Lu, J. N. Chen and C. T. Lee, "Catalytic decomposition of hydrogen peroxide and 4-chlorophenol in the presence of modified activated carbons," *Chemosphere*, vol. 51, pp. 935-943, 2003.
- [36] L. B. Khalil, B. S. Girgis and T. A. M. Tawfik, "Decomposition of H₂O₂ on activated carbon obtained from olive stones," *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 76, pp. 1132-1140, 2001.
- [37] N. Wibowo, L. Setyadi, D. Wibowo, J. Setiawan and S. Ismadji, "Adsorption of benzene and toluene from aqueous solutions onto activated carbon and its acid and heat treated forms: Influence of surface chemistry on adsorption," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 146, pp. 237-242, 2007.
- [38] V. Gaur, A. Sharma and N. Verma, "Preparation and characterization of ACF for the adsorption of BTX and SO₂," *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, vol. 45, pp. 1-13, 2006.
- [39] T. García, R. Murillo, D. Cazorla-Amorós, A. M. Mastral and A. Linares-Solano, "Role of the activated carbon surface chemistry in the adsorption of phenanthrene," *Carbon*, vol. 42, pp. 1683-1689, 2004.
- [40] S. Kommineni, W. P. Ela, R. G. Arnold, S. G. Huling, B. J. Hester and E. A. Betterton, "NDMA treatment by sequential GAC adsorption and Fenton-driven destruction," *Environmental Engineering Science*, vol. 20, pp. 361-373, 2003.

CAPÍTULO 6
EFFECTO DE LA QUÍMICA SUPERFICIAL
EN LA REGENERACIÓN
DE CARBONES ACTIVADOS CON H₂O₂

Los resultados de este capítulo han sido objeto de las siguientes publicaciones:

A. Anfruns, M. J. Martín and M. A. Montes-Morán, "Role of Chemical Surface Properties on H₂O₂-Based Regeneration of VOC-Saturated Activated Carbons " 2011 *En preparación*.

6 EFECTO DE LA QUÍMICA SUPERFICIAL EN LA REGENERACIÓN DE CARBONES ACTIVADOS CON H₂O₂

6.1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

En este capítulo se ha estudiado el efecto de la química superficial de los CAs en la regeneración de CAs saturados con COVs utilizando procesos de oxidación con H₂O₂.

El mecanismo básico del proceso de regeneración planteado se basa en la descomposición del H₂O₂ generando radicales hidroxilo (OH[·]), especies altamente reactivas que son capaces de oxidar los contaminantes orgánicos presentes en el medio. Este tipo de procesos se conocen como Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs).

En distintos estudios se ha demostrado el papel de los CAs como catalizadores de la descomposición del H₂O₂ [1-9], aunque no en todos los casos implicaba una descomposición radicalaria. En general, no existen unas características determinadas en base a las que se pueda asegurar que un CA descompondrá el H₂O₂ en OH[·]. Inicialmente se consideraba que la descomposición del H₂O₂ por CAs era más eficiente según la concentración de peróxido de hidrógeno, la temperatura, la naturaleza de la superficie del carbón activado, la porosidad del material y el pH del medio y de la superficie del carbón [10]. En estudios posteriores se demostró que parecía tener más influencia la química superficial de los carbones que su porosidad, siendo más favorable para la actividad catalítica del carbón la presencia de grupos básicos en su superficie [1-4, 7]. Otros estudios concluyen que la acidez de la disolución de oxidación juega un papel más importante en el sistema de oxidación catalítico, ya que una mayor acidez de dicha disolución provocaba una disminución de la actividad catalítica del CA [9]. Finalmente, en casos donde se enriquece el CA con Fe³⁺ para catalizar reacciones tipo Fenton, la estructura porosa y la composición de los grupos superficiales de dicho carbón contribuían a la dispersión del Fe en el material. Cuanto más homogénea era la distribución final del Fe en el carbón, mayor actividad catalítica se obtenía [11].

En este capítulo se ha trabajado con cuatro CAs, los cuales presentan una química superficial distinta, pero tienen las mismas propiedades texturales, y se han

realizado ensayos de adsorción de COVs y regeneración de los CAs saturados con H₂O₂.

6.2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se utilizó el CA denominado MAST-Micro, el cual contiene un porcentaje muy bajo de impurezas. De esta forma, la influencia de los posibles iones metálicos en el proceso de regeneración estudiado sería mínima. Se trata de un material con una estructura porosa bidmodal, micro y mesoporosa. Más detalles sobre el MAST-Micro se pueden encontrar en el apartado 3.1.1.2 y en el Anexo I.

A partir del MAST-Micro, se prepararon tres CAs aplicando distintos tratamientos con la finalidad de provocar cambios en la química superficial del material sin alterar sus propiedades texturales. Con la finalidad de aumentar la cantidad de grupos oxigenados superficiales pero con distintas distribuciones en la superficie del CA, se aplicaron dos tratamientos oxidantes al MAST-Micro, uno mediante oxidación en plasma frío de oxígeno y uno con H₂O₂, obteniendo los materiales MAST-LTA y MAST-H₂O₂, respectivamente. Con la finalidad de reducir los grupos superficiales, se aplicó un tratamiento térmico al MAST-Micro, obteniéndose el MAST-T. Más detalles sobre la obtención de estos materiales se pueden encontrar en el apartado 3.1.1.3.

Seguidamente, para estudiar las diferencias existentes entre los cuatro CAs, se determinaron sus propiedades texturales, mediante la adsorción de N₂ a -196 °C. Asimismo, se caracterizó su química superficial mediante las técnicas de XPS y TPD. Los procedimientos seguidos y las técnicas utilizadas se encuentran detallados en el apartado 3.1.2 de esta tesis.

Una vez caracterizados los materiales, con la finalidad de determinar su capacidad de adsorción para los tres COVs objeto de estudio (MEK, tolueno y limoneno), se realizaron ensayos de adsorción en dinámico siguiendo el proceso detallado en el apartado 3.2.1.

Finalmente, se llevaron a cabo ensayos de regeneración con H₂O₂ con los CAs preparados y saturados con cada uno de los tres COVs seleccionados. Se estudió tanto el efecto del pH como la dosis de H₂O₂ en la eficiencia de regeneración. Con esta finalidad, para cada sistema CA-COV, se realizaron tres ensayos de regeneración bajo tres condiciones de oxidación distintas: a pH 3, pH 10 y pH libre

(sin ajustar). Las cantidades de H₂O₂ utilizadas se han ajustado para cada caso particular, empleándose una relación molar (RM) entre la cantidad de COV adsorbido en el CA y H₂O₂ de 1:14 en los pHs de 3 y 10; y una relación estequiométrica para una mayor oxidación del COV pre-adsorbido, en el caso del pH libre (1:18 para el tolueno, 1:5 para la MEK y 1:28 para el limoneno).

Se prepararon suspensiones del adsorbente saturado en 30 mL de disolución de oxidación a pH y concentración de H₂O₂ determinados, y se mantuvieron en agitación durante 24 horas. A continuación, el adsorbente tratado se filtró, y la solución líquida se separó para su posterior análisis. El adsorbente regenerado, se colocó nuevamente en un lecho de adsorción y se secó con un caudal de aire de 250 mL min⁻¹, a presión y temperatura ambiente, monitorizando el caudal de salida por GC/FID para comprobar que no se desorbía COV durante el proceso de secado. Una vez secado, se determinó nuevamente su capacidad de adsorción en dinámico. Para establecer la eficiencia de regeneración del tratamiento de oxidación se aplicó la Ecuación 6.1 [12].

$$ER(\%) = \left[\frac{\left(\frac{x}{M} \right)_R}{\left(\frac{x}{M} \right)_V} \right] * 100 \quad \text{Ecuación 6.1}$$

Dónde $(x/M)_R$ y $(x/M)_V$ denotan la capacidad de adsorción del carbón regenerado y virgen respectivamente, en mg COV g⁻¹ de adsorbente.

A partir de la determinación del COV disuelto en la fase líquida y el COV que permanecía adsorbido después del proceso de regeneración, se calculó el porcentaje de COV oxidado (total o parcialmente) según la Ecuación 6.2.

$$O(\%) = 100 - \left[\frac{COV_{\text{disuelto}} + COV_{\text{adsorbido}}}{COV_{\text{inicial}}} \right] \quad \text{Ecuación 6.2}$$

Adicionalmente se cuantificaron los OH[·] generados durante el proceso de reacción entre los CA y H₂O₂ mediante el proceso detallado en el apartado 3.3.6 de esta tesis.

6.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.3.1 Caracterización química y textural de los adsorbentes

6.3.1.1 Caracterización mediante adsorción de gases y microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la Figura 6.1 se presentan las isothermas obtenidas a partir de los datos de adsorción de N₂ a -196 °C del MAST-Micro y los carbones obtenidos a partir de su modificación. En la Tabla 6.1 se muestra la caracterización de la porosidad de los CAs estudiados obtenida a partir de los datos de adsorción de N₂ a -196 °C.

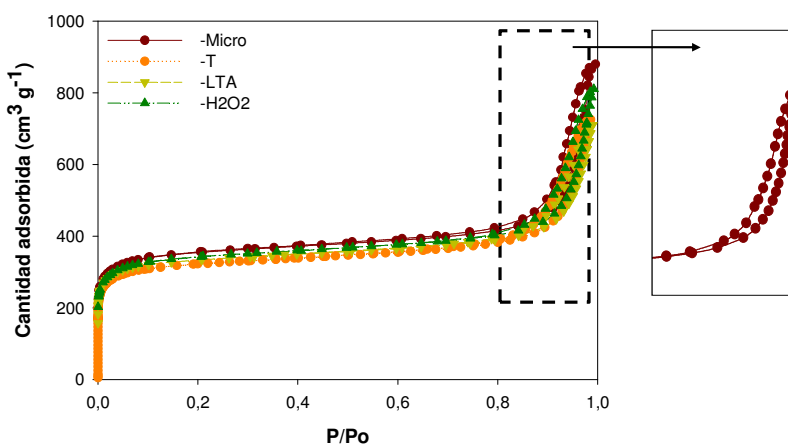


Figura 6.1. Isothermas de adsorción de nitrógeno a -196 °C del MAST-Micro y los CAs preparados a partir de su modificación. Se muestra un detalle del ciclo de histéresis que presentan las isothermas indicando la existencia de mesoporosidad en los materiales.

Los resultados obtenidos señalan que se trata de materiales con un área superficial aparente de alrededor de 1100-1200 m² g⁻¹, con una estructura porosa bimodal formada por micro y mesoporos. La presencia de mesoporosidad da lugar a la presencia de un pequeño ciclo de histéresis en las isothermas de adsorción de N₂ que corresponde a la condensación capilar de mesoporos, tal y como se muestra en el detalle de la Figura 6.1.

Tal y como corroboran las isothermas de adsorción de N₂ a -196 °C (Figura 6.1), las propiedades texturales de los materiales son prácticamente idénticas (Tabla 6.1). De los valores presentados, se puede destacar los tamaños de los microporos, los cuales son un poco mayores en el caso del MAST-Micro y el MAST-LTA.

Tabla 6.1. Parámetros texturales calculados a partir de las isothermas de adsorción de N₂ a -196 °C de los CAs estudiados.

	S_{BET} (m ² g ⁻¹) ^a	V_t (cm ³ g ⁻¹) ^b	VDR_{N_2} (cm ³ g ⁻¹) ^c	V_{MESO} (cm ³ g ⁻¹) ^d	L_o (nm) ^e
MAST-micro	1275	1.16	0.54	0.62	1.20
MAST-T	1246	1.09	0.46	0.63	0.98
MAST-LTA	1123	1.03	0.47	0.56	1.20
MAST-H2O2	1178	1.10	0.49	0.61	0.98

^a Área superficial BET calculada a partir de los datos de adsorción de N₂

^d Volumen total de poros de N₂ (a p / p⁰ = 0.95).

^c Volumen de microporos obtenido aplicando la ecuación de Dubinin-Raduskevich (DR) a los datos de adsorción de N₂

^e $V_t - VDR_{N_2}$

^f Anchura media de los microporos (nm)

En la Figura 6.2 se muestran las imágenes obtenidas por SEM de la superficie de los materiales estudiados en este capítulo.

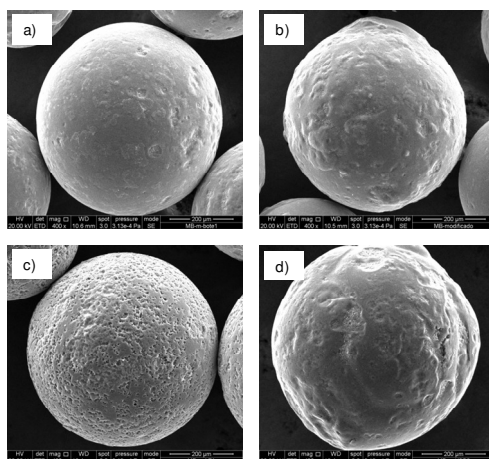


Figura 6.2. Fotografías SEM del MAST-Micro y los CAs preparados a partir de su modificación: a) MAST-Micro, b) MAST-T, c) MAST-LTA y d) MAST-H2O2.

Tal y como se puede observar, los tratamientos -LTA y -H2O2 son los que provocan modificaciones superficiales más evidentes. Comparadas con las superficies del material original (MAST-Micro), las partículas de MAST-LTA y MAST-H2O2 presentan una superficie más rugosa, como se aprecia en más detalle en la Figura 6.3 elaborada con microfotografías SEM tomadas a mayor aumento. En estos casos se

pueden observar poros de mayor tamaño, pudiendo ser macroporos. En el caso del tratamiento térmico (MAST-T), este provoca una modificación menos visible de la superficie de las partículas. Contrariamente a los anteriores tratamientos, en este caso parece que provoca una compactación de la superficie de las partículas del MAST-Micro original.

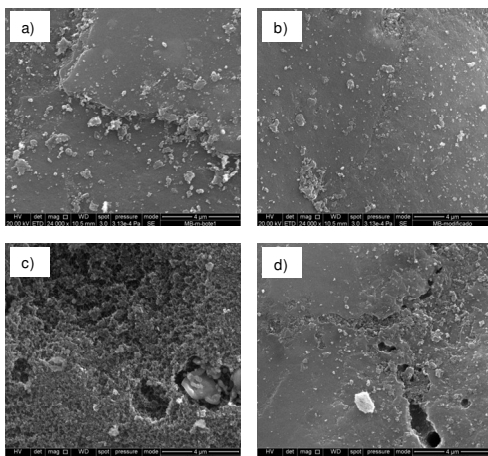


Figura 6.3. Fotografías SEM tomadas a mayor aumento del MAST-Micro y los CAs preparados a partir de su modificación: a) MAST-Micro, b) MAST-T, c) MAST-LTA y d) MAST-H2O2.

6.3.1.2 Caracterización química

Como se puede observar en el apartado anterior, los tratamientos aplicados al MAST-Micro no originaron ningún cambio significativo de sus características texturales. El siguiente aspecto que hay que considerar, que constituía el principal objetivo de los tratamientos aplicados, es la determinación del grado de modificación de la química superficial de los materiales tras los diversos tratamientos empleados. Uno de los factores más importantes que determinan las características de la superficie de los CAs y, por tanto, su comportamiento frente a reacciones químicas, es la cantidad y naturaleza de los grupos superficiales oxigenados. Para su determinación, es necesario utilizar distintas técnicas complementarias. En este capítulo, se han utilizado la desorción térmica programada (TPD -*Thermal Programmed Desorption*) y espectroscopía electrónica de rayos X (XPS -*X-ray Photoelectron Spectroscopy*).

A partir de la TPD-N₂ se obtuvo información de la naturaleza (y cantidad) de los grupos carbono-oxígeno que se descomponen térmicamente emitiendo CO y CO₂ a

distintas temperaturas. En la Figura 6.4 se presentan las curvas obtenidas con TPD de los cuatro materiales estudiados. Las cantidades totales de CO y CO₂ se pueden obtener a partir de la integración de las áreas bajo las curvas.

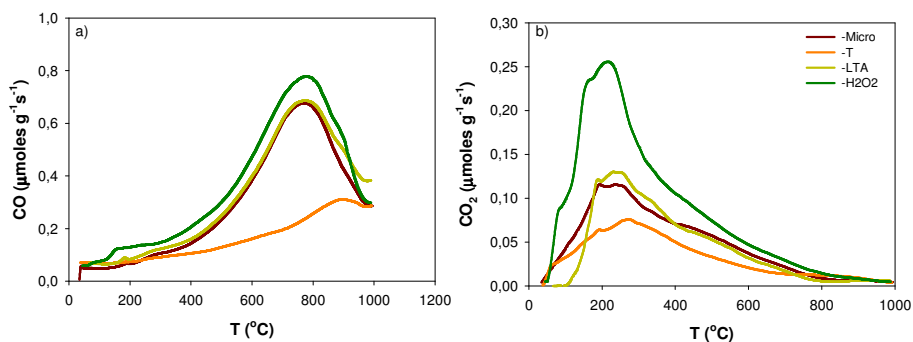


Figura 6.4. Curvas TPD del MAST –Micro y los CAs preparados a partir de su modificación: a) CO y b) CO₂.

A partir de los resultados presentados en la Figura 6.4 se deduce que el tratamiento con H₂O₂ provoca un aumento importante de grupos superficiales que emiten CO₂ alrededor de 227 °C, y un aumento menos notable de grupos que emiten CO, mayoritariamente alrededor de los 727 °C. Contrariamente, el tratamiento térmico del MAST-Micro, provoca una disminución general de los grupos superficiales presentes en el MAST-Micro original que, durante su descomposición térmica, emiten CO o CO₂. Finalmente, el tratamiento con LTA, no ocasiona modificaciones relevantes de este tipo de grupos superficiales en comparación al MAST-Micro.

Con la finalidad de identificar las diferencias existentes entre las químicas superficiales de los materiales, se deconvolucionaron las curvas TPD obtenidas teniendo en cuenta los criterios adoptados por los grupos de Moreno-Castilla y Figueiredo en estudios previos [13-16]. Se ajustó una función múltiple Gaussiana a cada espectro de TPD, considerando como centro de cada pico el valor inicial de distintos grupos. Según diversos estudios [13-17], la emisión de CO corresponde a grupos básicos como pironas y cromenos (1097 °C), a grupos quinona y/o carbonilos (797-902 °C), y a grupos fenoles (667-717 °C). La mayoría de autores no tienen en cuenta los picos de CO a bajas temperaturas, pero de acuerdo con Figueiredo *et al.* [16] y Moreno-Castilla *et al.* [14], en base al trabajo de Surygala *et al.* [17], el pico de CO que aparece a bajas temperaturas (277-427 °C) probablemente corresponde de la descomposición de grupos carbonilo en cetonas α -sustituidas y aldehídos.

En el caso de los grupos que emiten CO₂, los picos con el máximo entre 627 y 727 °C corresponden a lactonas, entre 527 y 627 °C a grupos anhídridos carboxílicos y finalmente, grupos carboxílicos que emiten CO₂ a temperaturas inferiores a 527 °C. Estos últimos se pueden diferenciar entre grupos carboxílicos fuertemente ácidos (237-297 °C) y menos ácidos (377-447 °C). Las deconvoluciones realizadas en cada una de las curvas obtenidas se presentan en la Figura 6.5, y los resultados de estas deconvoluciones en la Tabla 6.2 y Tabla 6.3.

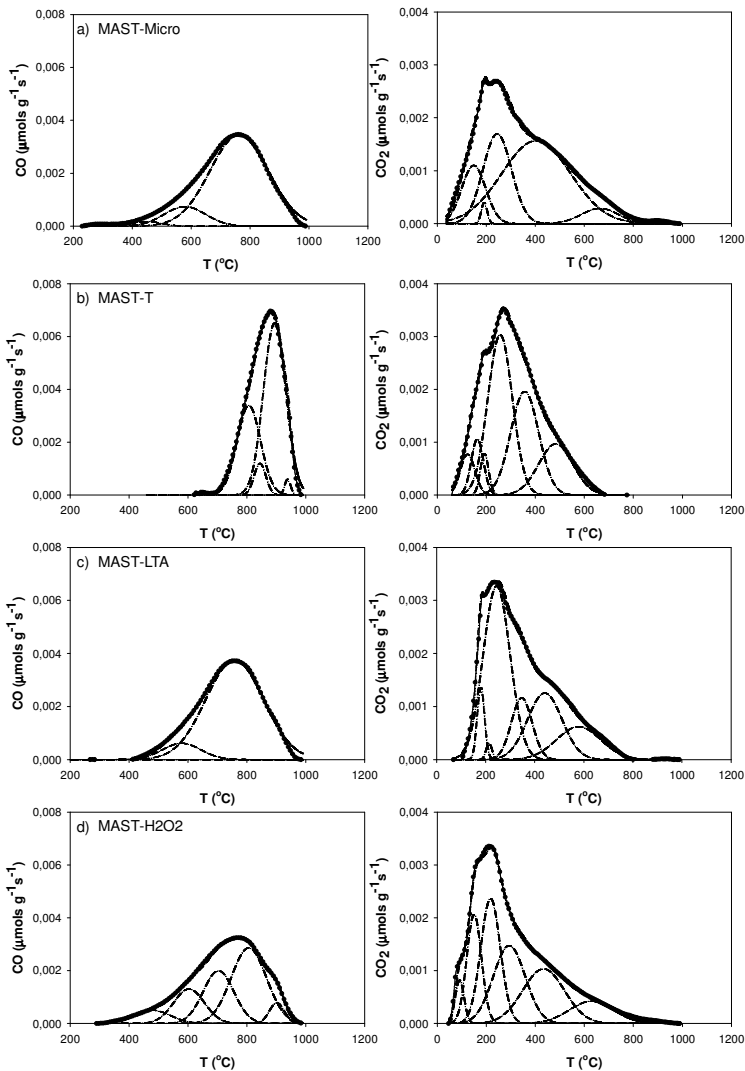


Figura 6.5. Deconvoluciones de las curvas TPD (CO y CO₂) del MAST-Micro y los CAs preparados a partir de su modificación.

Los resultados presentados en la Tabla 6.2 indican que, para todos los materiales, la contribución mayoritaria a la curva de desorción de CO con la temperatura corresponde a grupos carbonilo aunque en el caso del MAST-H2O2 esta contribución es mucho menor (48.7 %). Al mismo tiempo, la presencia de grupos anhídridos resulta especialmente relevante en los materiales que no están tratados térmicamente (MAST-Micro, -LTA y -H2O2), y la presencia de una proporción relativamente alta (20 % aproximadamente) de grupos fenólicos en los materiales tratados con H₂O₂. Finalmente, se detectaron quinonas en muy baja proporción en el MAST-T.

Tabla 6.2. Resultados de la deconvolución de los espectros de TPD de CO de los CAs considerados utilizando una función múltiple Gaussiana.

	CO total ($\mu\text{moles g}^{-1}$)	Grupos emisores de CO (%)				
		Pico 1*	anhídridos	fenólicos	carbonilos	quinonas
-Micro	1689	2.2	13.0	-	85.6	-
-T	924	-	-	-	98.5	1.4
-LTA	1812	-	9.8	-	90.2	-
-H2O2	2073	7.6	17.3	26.4	48.7	-

*CO emitido por la descomposición de grupos carbonilo en cetonas α -sustituidas y aldehídos.

Tabla 6.3. Resultados de la deconvolución de los espectros de TPD de CO₂ utilizando una función múltiple Gaussiana.

	CO ₂ total ($\mu\text{moles g}^{-1}$)	Grupos emisores de CO ₂ (%)		
		carboxílicos (muy ácidos)	carboxílicos (poco ácidos)	anhídridos
-Micro	547	39.4	55.1	5.4
-T	372	54.5	45.6	-
-LTA	249	51.4	34.5	14.1
-H2O2	960	68.0	22.4	9.7

A partir de los resultados obtenidos después de la deconvolución de las curvas TPD de desorción de CO₂ (Tabla 6.2 y Tabla 6.3) se puede concluir que los grupos carboxílicos son los contribuyentes mayoritarios en todos los materiales. Resulta destacable el notable aumento de grupos carboxílicos (del 77 %) que supone el tratamiento con H₂O₂ del MAST-Micro, y la reducción importante de grupos

superficiales causada por el tratamiento térmico tanto del MAST-Micro como del MAST-H₂O₂. En referencia al MAST-LTA, los grupos superficiales que presenta son muy similares a los del MAST-Micro.

Adicionalmente, como se ha mencionado, se empleó la técnica de XPS para determinar la composición química de las capas más externas de los materiales. Los porcentajes atómicos de O, C y N determinados a partir de XPS se muestran en la Tabla 6.4. Tal y como se ha explicado en el apartado 3.1.2.5, se ha calculado la relación atómica entre O y C.

Tabla 6.4. Porcentajes atómicos de C, N y O determinados a partir de XPS del MAST-Micro y los CAs obtenidos a partir de su modificación.

	C_{total}	O_{total}	N	Rel. Atómica O/C
-Micro	93.3	6.7	n.d	0.063
-T	95.6	4.4	n.d	0.051
-LTA	66.0	32.8	1.2	0.529
-H₂O₂	89.8	10.2	n.d	0.132

n.d: no detectado

De acuerdo con los resultados de XPS, el tratamiento con LTA provoca un aumento espectacular del contenido en O (del 6.7 al 32.8 %) y una reducción del contenido en C, lo que provoca que la relación atómica entre O/C aumente hasta un 0.529. En el caso del MAST-H₂O₂ también se observa un aumento del contenido en O, pero no tan considerable. En este último caso, la relación atómica O/C es de 0.132. Por el contrario, la aplicación de tratamientos térmicos al MAST provoca una disminución de esta relación.

Los espectros XPS de alta resolución obtenidos de las regiones C (1s) de todos los materiales estudiados se muestran en la Figura 6.6, donde se puede observar la clara diferencia entre los espectros obtenidos con el MAST-LTA en comparación con el resto de materiales.

Los espectros obtenidos en la región C (1s) tienen una forma asimétrica y cuya intensidad disminuye muy lentamente a medida que se alcanzan valores altos de energía de ligadura, indicando la presencia de grupos funcionales, en este caso de tipo oxigenado [4, 18-19].

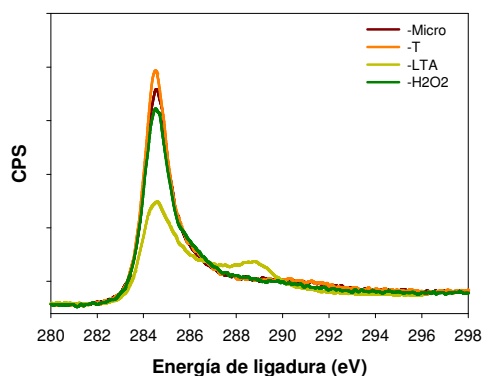


Figura 6.6. Espectros XPS de los CAs considerados: región espectral C (1s).

La deconvolución de los espectros obtenidos con XPS permitió identificar los grupos funcionales presentes en los CAs analizados. Los espectros de la región C (1s) se deconvolucionaron en 6 picos con una proporción Gaussiana y Lorentziana del 80 y 20 % respectivamente, siguiendo los criterios de Estrade-Szwarcckopf [20]. Además del pico principal del carbono gráfico a 284 eV (C=C), también se consideró la presencia de un pico a 285 eV que estaría relacionado con carbono alifático o asociado a defectos estructurales presentes en todos los materiales. Los picos a 286, 287 y 289 eV se asociaron a enlaces simples C-O de grupos fenólicos, alcoholes o éteres (C-OH; C-O-C), a enlaces dobles entre carbono y oxígeno (C=O) de grupos carbonilos o quinonas, y a los grupos carboxílicos o ésteres (COOH; COOC), respectivamente. Finalmente, el pico observado a 291 eV se identifica con las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$, también denominado *plasmón* [4, 13]. Las deconvoluciones obtenidas siguiendo estos criterios se presentan en la Figura 6.7 y sus resultados se resumen en la Tabla 6.5.

La primera observación que se puede extraer de los datos presentados en la Tabla 6.5 es que los materiales estudiados presentan una composición de grupos superficiales muy semejante, a excepción del MAST-LTA. En general los CA presentan una proporción similar de grupos con enlaces simples C-O como alcoholes, éteres o fenoles (286 eV).

Esta proporción, es un 2 % más elevada en el caso del MAST-LTA y un 1 % más en el caso del MAST-H₂O₂, diferencias que resultan poco relevantes. En referencia a los grupos con enlaces tipo C=O (287 eV), el MAST-LTA presenta una proporción más elevada que el resto de CAs. Finalmente, debe resaltarse la alta proporción de

grupos carboxílicos (289 eV) presentes en el MAST-LTA en comparación al resto de materiales. El MAST-H2O2 presenta también una contribución elevada de grupos carboxílicos, pero en una proporción mucho menor (8.5 %) que el MAST-LTA.

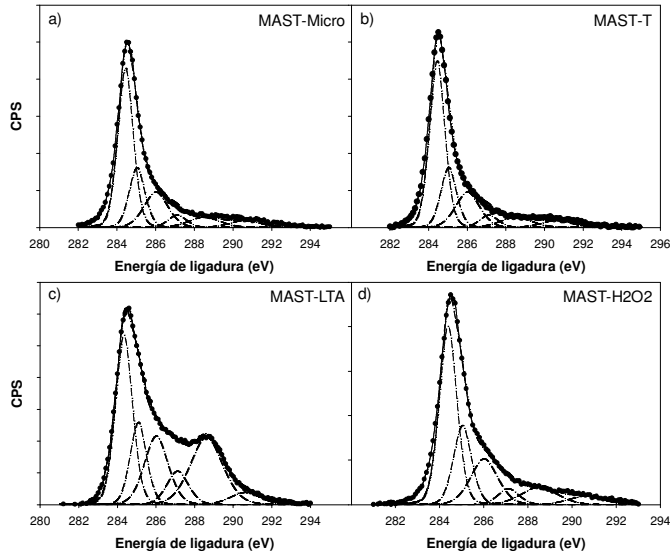


Figura 6.7. Espectros XPS de alta resolución C(1s) de los CAs estudiados, así como las distintas componentes obtenidas a partir de la deconvolución de los mismos.

Tabla 6.5. Distribución de los grupos superficiales (%) obtenida a partir de la deconvolución de los datos de XPS C(1s) de los CAs estudiados. Se indica el grupo funcional asociado a cada valor de energía de ligadura (EL).

EL (eV)	Grupo funcional	Carbones Activados			
		-Micro	-T	-LTA	-H2O2
284	C=C	45.1	47.1	31.2	42.1
285	Defectos estruc.	17.4	17.4	14.6	19.2
286	C-O	15.6	15.6	17.6	16.8
287	C=O	4.2	4.2	7.8	4.5
289	COOH	6.0	6.0	23.5	8.5
291	$\pi \rightarrow \pi^*$	3.9	3.9	3.9	3.9

6.3.1.3 *Distribución de los grupos oxigenados superficiales en los carbones activados*

Rey *et al.* [4] propusieron tres distribuciones ideales de los grupos oxigenados superficiales en carbones activados:

- Cáscara de huevo. Los grupos oxigenados se encuentran distribuidos básicamente en la superficie más externa del carbón, en los poros más externos.
- Uniforme. Los grupos oxigenados se encuentran distribuidos uniformemente por toda la superficie del carbón, tanto en los microporos más internos como en los poros más externos.
- Yema de huevo. Los grupos oxigenados se encuentran principalmente en los microporos más internos del carbón activado.

Con la finalidad de conocer el tipo de distribución de los grupos oxigenados superficiales que presentan los cuatro CAs utilizados, se compararon las relaciones atómicas O/C obtenidas con los datos de XPS y TPD. La relación O/C_{XPS} se calculó a partir de las proporciones de estos elementos obtenidas con XPS. El cálculo de la relación O/C_{TPD} se realizó teniendo en cuenta la cantidad de O desorbida en forma de CO y CO₂ conjuntamente, y la cantidad de C determinada con el análisis elemental. La comparación de estas tres relaciones para cada uno de los CAs se presenta en la Tabla 6.6.

Tabla 6.6. Relaciones atómicas O/C de los CAs utilizados calculadas mediante las técnicas de caracterización empleadas.

	O/C _{TPD}	O/C _{XPS}
-Micro	0.037	0.063
-T	0.022	0.051
-LTA	0.031	0.529
-H2O2	0.054	0.132

En el caso del MAST-Micro, la relación O/C_{XPS} es un poco superior a la relación O/C_{TPD}, ya que el oxígeno tiende a concentrarse en la superficie del carbón. No obstante, la diferencia entre las dos relaciones O/C es poca, sugiriendo que los

grupos oxigenados superficiales se encuentran más o menos distribuidos uniformemente sobre la superficie del carbón.

El carbón MAST-T presenta una tendencia similar al MAST-Micro pero con valores un poco inferiores. Es decir, la distribución de grupos oxigenados en este material es similar a la que presenta el MAST-Micro, pero su cantidad de grupos oxigenados es inferior.

El MAST-LTA es el que presenta una relación O/C_{XPS} más elevada, significativamente superior a la relación O/C_{TPD} , indicando que la mayor parte de grupos oxigenados pueden estar distribuidos en la superficie más externa del CA. La gran cantidad de grupos detectados en la superficie del carbón indica que la distribución de grupos superficiales oxigenados de este material se aproxima a la cáscara de huevo.

El MAST-H2O2 contiene una mayor cantidad de grupos superficiales que el MAST-Micro. Como se puede observar, el valor de O/C_{XPS} es ligeramente superior al O/C_{TPD} indicando que estos grupos se encuentran distribuidos tanto en la superficie más externa del carbón como en la superficie más interna. En resumen, este carbón presenta una distribución uniforme de los grupos oxigenados superficiales.

Como se ha visto en los apartados anteriores, la principal diferencia entre los materiales utilizados se encuentra en su química superficial. A continuación se presenta una tabla resumen de las características químicas de cada carbón (Tabla 6.7).

Tabla 6.7. Tabla resumen de las principales características químicas de los CAs estudiados.

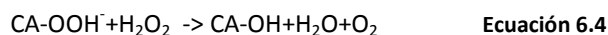
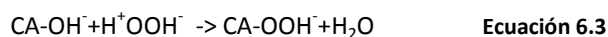
	Cantidad de grupos	Distribución de grupos	Grupos mayoritarios	Tipo de superficie	pH
-Micro		Uniforme – Yema de huevo	Carbonilo Quinona	Levemente básica	7.68
-T	Reducida	Uniforme-Yema de huevo	Carbonilo Quinona	Básica	7.65
-LTA	Alta	Cáscara de huevo	Carbonilo Quinona	Levemente básica	7.98
-H2O2	Alta	Uniforme	Carbonilo Carboxílicos	Levemente básica	6.66

6.3.2 Descomposición radicalaria del H₂O₂ utilizando los carbones activados modificados como catalizadores

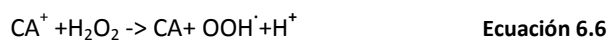
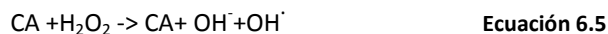
Una vez caracterizados los materiales adsorbentes, tanto química como texturalmente, se ha estudiado si la descomposición del H₂O₂ catalizada por estos CAs era o no radicalaria.

Como se ha mencionado anteriormente, existen distintos estudios en los que se demuestra que los carbones activados pueden catalizar la descomposición del H₂O₂ [1-9], aunque en algunos casos, esta descomposición genera O₂ en lugar de radicales hidroxilo [3, 9].

La reacción de la descomposición del H₂O₂ con CA fue propuesta por Bansal *et al.* [10]. En este estudio se propuso que el intercambio de un grupo superficial hidroxilo del carbón con un anión del H₂O₂ provocaría la formación de un grupo peróxido en la superficie del carbón, el cual descompondría otra molécula de peróxido de hidrogeno, liberando O₂ (Ecuación 6.3 y Ecuación 6.4).

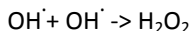


No obstante, estudios posteriores han planteado la posibilidad que la reacción de descomposición del peróxido de hidrogeno pueda tener lugar a través de una reacción en cadena donde se generarían radicales hidroxilo [1-4, 7, 21-22]. Según estos trabajos, el CA actuaría como catalizador de la descomposición del peróxido de hidrogeno, cediendo electrones a la molécula de H₂O₂. De esta forma, tendrían lugar las siguientes reacciones:

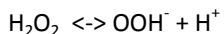


La presencia de peróxido de hidrogeno en el medio, así como la posibilidad de recombinación de los radicales generados, conducirían a distintas reacciones:



**Ecuación 6.10**

Evidentemente, estas reacciones se verán influidas por el pH de la fase acuosa [9] como el pH de la superficie del CA. La velocidad de descomposición del H₂O₂ se ve aumentada cuando la disociación del H₂O₂ tiene lugar en medio alcalino:

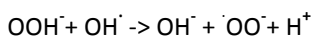
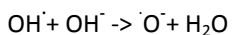


pKa = 11.6

Ecuación 6.11

Según Bansal *et al.* [10] el aumento de la especie OOH⁻ en el medio, favorece el intercambio con el grupo hidroxilo del carbón.

Igualmente, esta especie reacciona rápidamente con los radicales hidroxilo y estos se pueden convertir en su base conjugada de forma más rápida si se encuentran en medio alcalino [2, 4, 6-7].

**Ecuación 6.12**

pKa = 11.7

Ecuación 6.13

Finalmente, según Khalil *et al.* [1] el radical OOH[·], cuando se encuentra en medio ácido, se estabiliza adsorbiéndose en el carbón activado, hecho que provoca una disminución de la velocidad de reacción de descomposición del H₂O₂.

Por estas razones, se ha realizado un estudio de generación de OH[·] durante la descomposición del H₂O₂ con el MAST-Micro y los CAs preparados a partir de su modificación. Para ello se estudió la dinámica de eliminación del ácido paraclorobenzoico (pCBA) en dos tipos de sistemas:

- i) pCBA + CA: dónde únicamente tiene lugar el proceso de adsorción
- ii) pCBA + CA + H₂O₂: tienen lugar simultáneamente el proceso de adsorción y el de oxidación.

Como se ha explicado en el apartado 3.3.6, dónde se explican con más detalle los ensayos realizados, el pCBA presenta una alta reactividad con los OH[·] ($k_{OH} = 5.2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), mientras que presenta una baja reactividad ante otros oxidantes, como el H₂O₂ [23], características que hacen de él un compuesto ideal para detectar los OH[·] presentes en el medio [24-25]. Por estas razones, la diferencia existente entre la curva de eliminación del pCBA en el sistema i) y el sistema ii), se debe principalmente a la reacción del pCBA con los OH[·].

Las curvas obtenidas con el seguimiento de la concentración de pCBA en cada uno de los sistemas mencionados, para cada CA estudiado, se presentan en la Figura 6.8.

Como se puede observar, en los sistemas dónde tienen lugar simultáneamente la adsorción y la oxidación del pCBA, la eliminación de este compuesto es mucho más elevada que en los sistemas dónde únicamente interviene el proceso de adsorción.

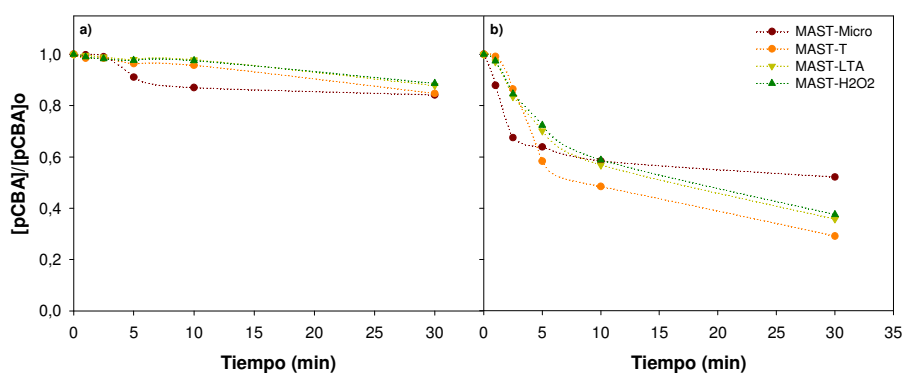


Figura 6.8. Evolución de la concentración de pCBA en a) presencia únicamente de CA y b) presencia de CA y H₂O₂, en los cuatro CAs estudiados.

En general, el porcentaje de eliminación final de pCBA debido a la adsorción, es aproximadamente del 10 % en todos los casos, siendo un poco más elevado en el caso del MAST-Micro. En ningún caso sobrepasa el 20 %. En los sistemas en los que es posible la adsorción y oxidación del compuesto, este porcentaje se sitúa entre el 40 y el 70 %, siendo en la mayoría de los casos del orden del 60 %. La diferencia entre estos dos valores promedio, correspondería al porcentaje de eliminación relacionado con la oxidación del pCBA por radicales hidroxilo. Estos resultados confirman la generación de radicales hidroxilo durante la reacción de descomposición del H₂O₂ en presencia de los cuatro CAs utilizados.

Entre los distintos materiales modificados, no se observa una diferencia destacable en la cantidad de radicales hidroxilos generados. No obstante, el MAST-Micro presenta un mayor porcentaje de eliminación por adsorción y un menor porcentaje de eliminación por adsorción + oxidación. Es decir, estos resultados sugerirían que la cantidad de radicales hidroxilo total generada después de 30 min por la descomposición del H₂O₂ catalizada por el MAST-Micro, es inferior a la cantidad generada por los CAs modificados.

Tal y como se puede observar en la Figura 6.8b, la eliminación de pCBA por adsorción + oxidación presenta dos etapas claramente diferenciadas: la primera tendría lugar durante los primeros 10 minutos, dónde la eliminación de pCBA tiene lugar de forma relativamente rápida con todos los CAs, y la segunda sería entre los 10 y los 30 minutos, dónde la velocidad de eliminación de pCBA disminuye de forma importante. Este cambio podría ser debido a distintos factores: la disminución de la concentración de H₂O₂ en el medio o la modificación de la química superficial de los CAs. Ambos factores provocarían una disminución de la velocidad de la reacción.

Para el cálculo de las constantes cinéticas de adsorción y oxidación del pCBA por cada CA solamente se tuvieron en cuenta los diez primeros minutos de reacción, ya que únicamente en este intervalo de tiempo se podía considerar que las velocidades de adsorción y oxidación siguen un modelo cinético de primer orden en función de la concentración de pCBA. El cálculo de estos parámetros se encuentra detallado en el apartado 3.3.6 de esta tesis. Estos resultados se presentan en la Tabla 6.8.

A primera vista, observando los resultados presentados en la Tabla 6.8, podrían parecer contradictorios con la interpretación hecha de las curvas de adsorción y adsorción + oxidación del pCBA. No obstante, cabe recordar que los valores de las constantes cinéticas de adsorción y oxidación del pCBA y la cantidad de radicales generados sólo tienen en consideración los 10 primeros minutos de los ensayos.

Tabla 6.8. Constantes cinéticas de adsorción y oxidación del pCBA (con los coeficientes de correlación correspondientes al ajuste de los datos experimentales a un modelo de primer orden) y cantidad de OH[•] generados en los 10 primeros minutos por cada CA estudiado.

	K_{ads} (min ⁻¹)	r²	K_{oxd} (min ⁻¹)	r²	OH[•] generados en 10 minutos (nM)
MAST-Micro	0,0048	0,89	0.1539	0.99	1.77
MAST-T	0,0238	0,91	0.1112	0.99	1.28
MAST-LTA	0,0058	0,88	0.0743	0.98	0.86
MAST-H2O2	0,004	0,99	0.0692	0.99	0.80

En primer lugar hay que destacar la diferencia entre los valores de las constantes cinéticas de adsorción y oxidación, siendo estas últimas mucho más elevadas. Estos

valores permiten menospreciar el proceso de adsorción del pCBA con los CAs estudiados si se compara con el proceso de oxidación.

El MAST-Micro y el MAST-T presentan unas mayores constantes de oxidación, es decir, su generación de radicales es mucho más rápida que en los otros carbones. En estos casos, la cantidad de radicales generados durante los 10 primeros minutos es superior que en los otros CA. No obstante, hay que recordar que el MAST-Micro es el CA que genera menos cantidad de radicales hidroxilo si se tienen en cuenta los 30 min que duró el ensayo. Por otro lado, el MAST-LTA y el MAST-H₂O₂ presentan los valores de constante de oxidación más bajos, así como las cantidades de OH[·] generados inferiores, es decir, en estos carbones la generación de radicales es mucho más lenta.

En conclusión, con los resultados presentados en este apartado se ha constatado la generación de OH[·] durante la descomposición del H₂O₂ catalizada por cualquiera de los CAs estudiados. Las cantidades totales de radicales generados son semejantes en todos los MASTs modificados y un poco inferior en el caso del MAST-Micro. Esto implica que, en nuestro caso, la química superficial de estos materiales parece no tener una gran influencia en la cantidad de radicales hidroxilo generada durante los 30 minutos del ensayo.

No obstante, sí que se han observado diferencias en las velocidades de oxidación y la cantidad de OH[·] generada durante los 10 primeros minutos de ensayo. En este caso, los CA con más cantidad de grupos oxigenados superficiales presentan una generación de radicales más lenta (MAST-LTA y MAST-H₂O₂), mientras que los CAs con menor cantidad de grupos superficiales provocan una generación más rápida de OH[·] (MAST-Micro, MAST-T). Como se alcanzan niveles de degradación del pCBA similares para casi todos los CAs modificados, se podría concluir que en el caso del MAST-LTA y el MAST-H₂O₂, la oxidación del pCBA es más lenta, es decir, se generan radicales durante más tiempo. Por el contrario, en los otros CAs, la mayoría de radicales se generan en los primeros instantes del ensayo, lo que podría provocar que tuvieran lugar reacciones no ideales que consumirían H₂O₂ sin generar radicales hidroxilo [26].

6.3.3 Estudio de la oxidación con H₂O₂ de los carbones activados saturados con Compuestos Orgánicos Volátiles: influencia de la química superficial

Una vez comprobada la descomposición radicalaria del H₂O₂ por la presencia de los CAs considerados, se ha llevado a cabo el estudio de la regeneración de los CAs saturados con COVs empleando H₂O₂ como oxidante. Este proceso está basado en la premisa de que los OH[·] generados durante la descomposición del H₂O₂ con los CAs serán capaces de oxidar los COVs adsorbidos en los CAs y, por lo tanto, restablecer completa o parcialmente la capacidad de adsorción del carbón original. Debe tenerse en cuenta que para la regeneración con H₂O₂ de CAs saturados con COVs, aparte de la cantidad de radicales generados o la velocidad con que éstos se generan, la zona donde estos radicales se originan debe tener, también, una gran influencia en la eficiencia de regeneración conseguida. Dada la corta vida media de este tipo de radicales [1], sólo si se generan cerca de los lugares donde se encuentren adsorbidas las moléculas de COV, la oxidación de los COVs será posible.

A partir de la caracterización química y textural de los materiales preparados, se ha demostrado que la principal diferencia entre los materiales es su química superficial. Este hecho permite sugerir que las posibles diferencias entre la regeneración de los distintos materiales estarían directamente relacionadas con su química superficial. Como se ha observado en el apartado anterior, la química superficial de los CAs estudiados tiene una influencia relativa en la cantidad de OH[·] generados. No obstante, será necesario estudiar si la química superficial condiciona, de alguna manera, la localización donde se generan estos radicales.

Previamente al proceso de regeneración se determinaron las capacidades de adsorción de cada uno de los CAs para los tres COVs estudiados, tal y como se ha descrito en el apartado 3.2.1 de esta tesis. Las capacidades obtenidas se presentan en la Tabla 6.9. Las curvas de ruptura obtenidas en estos ensayos se incluyen en el Anexo III.II.

En el caso de la MEK se observa que el MAST-T presenta una x/M un poco inferior a la obtenida con el resto de materiales. Como se ha observado en el Capítulo 4 de esta tesis, la adsorción de la MEK no depende únicamente de la porosidad de los materiales, sino también de su química superficial. Tal y como se ha constatado, el MAST-T es el CA con menor cantidad de grupos oxigenados superficiales, lo que provocaría una menor afinidad con la MEK y por lo tanto, una menor capacidad de adsorción para este COV.

Tabla 6.9. Capacidades de adsorción de los CAs estudiados para los tres COVs.

	Capacidad de adsorción (mg COV g ⁻¹)		
	MEK	Tolueno	Limoneno
MAST-Micro	223	401	616
MAST-T	162	349	603
MAST-LTA	170	334	655
MAST-H2O2	194	454	617

Sin embargo, en el caso del tolueno y el limoneno, tal y como se ha explicado en el capítulo 4 de esta tesis, su adsorción está muy relacionada con la porosidad de los materiales: con el volumen de microporos en el caso del tolueno, y con el volumen total de poros en el caso del limoneno. Según se ha mostrado en el apartado 6.3.1.1 (Figura 6.1 y Tabla 6.1), todos los CAs modificados presentan unos parámetros texturales calculados a partir de la adsorción de N₂ a -196 °C muy similares. En consecuencia, las diferencias entre las x/M del limoneno entre los CAs son mínimas, indicando que las modificaciones de la química superficial de los CAs no afectan la adsorción de este COV. Hay que destacar que el MAST-LTA presenta una x/M ligeramente mayor que los otros CAs. Este hecho podría estar relacionado con la presencia de posibles macroporos en el MAST-LTA, tal y como se observa en la Figura 6.3.

En el caso del tolueno, se observa un pequeño incremento de la x/M en el MAST-H2O2, indicando que el tratamiento con peróxido de hidrógeno provoca algunos cambios en la superficie del carbón que favorecen la adsorción del tolueno. En este caso, el MAST-LTA es el material que adsorbe menos tolueno en comparación con el resto de CAs. Esta disminución podría ser estar relacionada con la gran cantidad de grupos oxigenados que se encuentran en la superficie más externa de este material. El tolueno podría establecer interacciones electrostáticas con estos grupos, de manera que su entrada en los microporos se vería dificultada.

Una vez agotados los CAs con cada uno de los COVs se realizaron los ensayos de regeneración. Primeramente se realizaron dos ensayos, con la misma concentración de H₂O₂ (relación molar entre COV adsorbido: H₂O₂ = 1:14), pero ajustando el pH a valores distintos: uno ácido (pH 3) y otro básico (pH 10). Se pretendía, de esta manera, observar la influencia del valor del pH en la eficiencia de regeneración de los CAs. Seguidamente, se realizó un tercer ensayo de regeneración sin ajustar el pH

de la disolución utilizando la cantidad de H₂O₂ en proporción estequiométrica para oxidar todo el COV previamente adsorbido en los CAs (relación molar entre COV:H₂O₂ de 1:5, 1:18 y 1:28 para MEK, tolueno y limoneno, respectivamente). En el caso del tolueno y limoneno esta relación suponía un aumento de la cantidad de H₂O₂ añadida, mientras que en el caso de la MEK suponía una disminución respecto a los ensayos previos. Estas tres condiciones de oxidación se denominan a partir de ahora pH 3/RM: 14, pH 10/RM: 14 y pH libre/RM: 5, 18 o 28 (dependiendo del COV), respectivamente. Con todos los CAs regenerados se realizaron ensayos de adsorción en dinámico con MEK, tolueno y limoneno. Las curvas de ruptura obtenidas en estos ensayos se presentan en el Anexo III.III.

Como las propiedades de los 3 COVs utilizados (MEK, tolueno y limoneno), así como su comportamiento frente a tratamientos de oxidación utilizando H₂O₂ (tal y como se ha observado en el Capítulo 5 de esta tesis) difieren mucho entre sí, se han discutido los resultados obtenidos para cada COV por separado.

En general, como se mostrará más adelante, los mayores valores de eficiencias de regeneración se obtienen para la MEK, seguidos del tolueno y finalmente el limoneno. Estos datos concuerdan con los obtenidos en el Capítulo 5 de esta tesis, donde la secuencia de eficiencias de regeneración era la misma.

6.3.3.1 Metil Etil Cetona

En lo que a la MEK respecta, las capacidades de adsorción obtenidas con los 4 CAs estudiados regenerados con H₂O₂ a las distintas condiciones de oxidación se presentan en la Figura 6.9. Las eficiencias de regeneración calculadas a partir de estos valores se muestran en la Tabla 6.10.

En la Figura 6.9 se puede apreciar que las condiciones de regeneración no parecen afectar significativamente las capacidades de adsorción de los materiales regenerados. En otras palabras, ni la cantidad de H₂O₂ ni el pH de la disolución de oxidación parecen tener gran influencia en las eficiencias de regeneración de los CAs. Teniendo en cuenta las eficiencias de regeneración (Tabla 6.10), se observa que el MAST-LTA es el material con el que se obtienen los valores máximos (superiores al 76 %) y, contrariamente, con el MAST-H2O2 se obtienen los valores mínimos (entre el 40 y el 50 %).

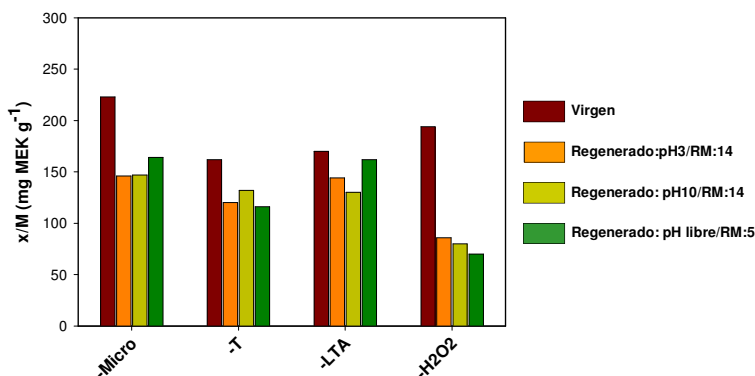


Figura 6.9. Capacidades de adsorción para la MEK (mg g^{-1}) obtenidas para los diferentes CAs regenerados con H₂O₂ a distintas condiciones de oxidación: i) pH 3/RM:14, ii) pH 10/RM:14 y iii) pH libre/RM:5.

No obstante, aparte de las eficiencias de regeneración, se debe tener en cuenta el estado y grado de oxidación del COV una vez finalizado el tratamiento de regeneración para poder determinar qué CAs son más o menos eficientes oxidando el COV. Por esta razón, una vez finalizado el tratamiento de regeneración se realizó el balance del COV para cada uno de los CAs siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 3.3.3.3 de esta tesis. En la Figura 6.10 se presentan los resultados obtenidos con estos balances. Asimismo se presenta el porcentaje en peso (en relación a los mg iniciales de COV adsorbido) de la pérdida de peso observada tras el tratamiento térmico de los CAs regenerados, no atribuido al COV desorbido. Esta pérdida de peso se puede asociar a subproductos de oxidación adsorbidos; no obstante, éstos no se han identificado ni cuantificado. Los porcentajes de COV oxidado se muestran en la Tabla 6.10, junto a las eficiencias de regeneración.

Tabla 6.10. Eficiencias de regeneración (ER) (%) y porcentaje de COV oxidado (O) obtenidos para los diferentes CAs saturados con MEK y regenerados con H₂O₂ a las distintas condiciones de oxidación.

	-Micro		-T		-LTA		-H2O2	
	ER	O	ER	O	ER	O	ER	O
pH3/RM:14	65.5	75.6	74.1	65.8	84.7	70.2	50.6	60.9
pH10/RM:14	65.9	78.4	81.5	65.6	76.5	76.4	47.1	57.7
pH libre/RM:18	73.5	69.8	71.6	62.8	95.3	68.8	41.2	54.6

En la Figura 6.10 se puede observar que el porcentaje de la MEK disuelta en fase líquida es muy elevado en todos los casos, corroborando la tendencia de la MEK a desorberse a la fase acuosa durante el proceso de regeneración, como ya se ha discutido en el capítulo 5. Es decir, un porcentaje de las eficiencias de regeneración obtenidas (superior al 15 % en todos los casos) es debido a la desorción de la MEK en fase líquida, no a su oxidación.

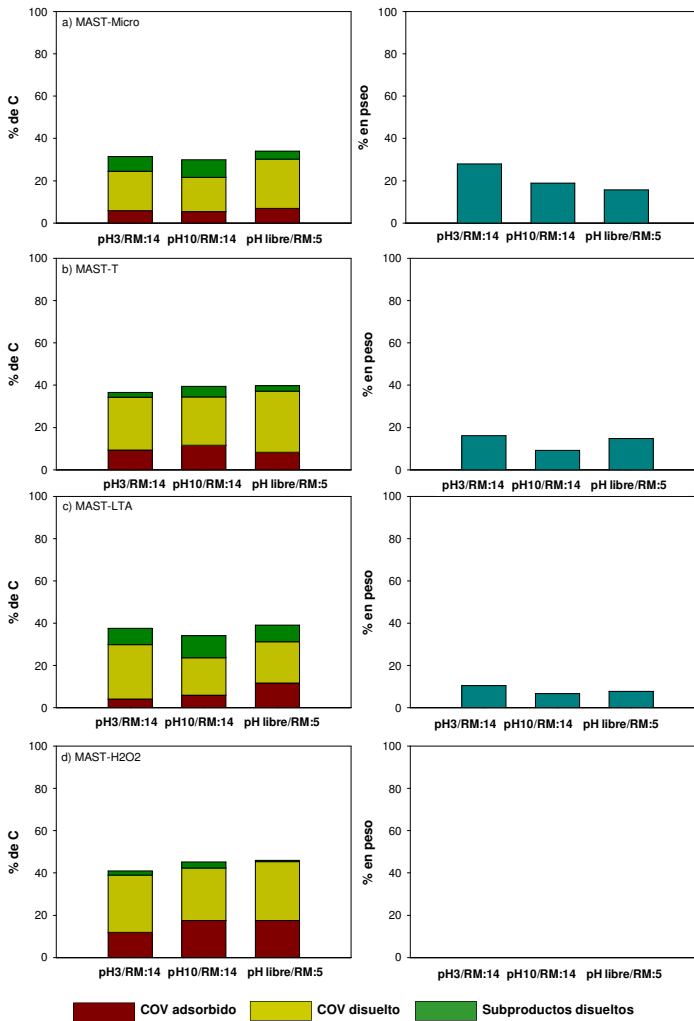


Figura 6.10. Balance de la MEK después de los tratamientos de regeneración en las diferentes condiciones estudiadas: pH 3/RM: 14, pH 10/RM: 14 y pH libre/RM: 5 (izquierda). Porcentaje de pérdida de peso no debido a la desorción del COV después del tratamiento térmico de los CAs regenerados (derecha).

Como se ha comentado anteriormente, el MAST-LTA es el CA con las máximas eficiencias de regeneración y con altos porcentajes de oxidación en todos los tratamientos (Tabla 6.10). Teniendo en cuenta los resultados mostrados en la Figura 6.10 se comprueba también el MAST-LTA presenta altos porcentajes de MEK desorbida en la fase líquida, aunque no son los máximos observados. Se cree que la gran cantidad de grupos oxigenados del MAST-LTA y su distribución en la superficie más externa favorece tanto la desorción como la oxidación de la MEK. La tendencia de la MEK será la de adsorberse cerca de estos grupos y por lo tanto su desorción se verá facilitada al estar adsorbida en la superficie más externa. A la vez, la oxidación de la MEK se verá favorecida ya que ésta se encontrará adsorbida en sitios cercanos al volumen acuoso de los poros, donde la generación de OH⁻ tendrá lugar.

El MAST-Micro, juntamente con el MAST-LTA, es el material con el porcentaje de COV oxidado más elevado en todos los tratamientos de oxidación estudiados (Tabla 6.10). Sin embargo, las eficiencias de regeneración con este material no son tan elevadas como las del MAST-LTA. Este hecho podría estar relacionado con el alto porcentaje de pérdida de peso no atribuido al COV adsorbido cuando se trata térmicamente el CA regenerado (Figura 6.10) observado en el MAST-Micro. La mayor pérdida de peso estaría indicando la posible presencia de subproductos de oxidación adsorbidos. Estos subproductos podrían limitar la capacidad de adsorción del material regenerado.

El MAST-H₂O₂ es el CA que presenta las mínimas eficiencias de regeneración y mínimo porcentaje de MEK oxidada (Tabla 6.10). Observando la Figura 6.10 se puede comprobar que el porcentaje de MEK que permanece adsorbida en este CA es más elevado que en el resto de CAs. Este hecho podría ser debido a que el MAST-H₂O₂ presenta una gran cantidad de grupos oxigenados distribuidos de forma uniforme, tanto en la superficie más externa del CA como en los poros más internos. La presencia de grupos en los poros más internos provocará que la MEK permanezca adsorbida más fuertemente. Por lo tanto, su desorción a la fase líquida se verá dificultada al mismo tiempo que su oxidación, ya que la MEK adsorbida en los poros más internos no entrará en contacto con los OH⁻ generados. El porcentaje de la pérdida de peso observado con el tratamiento térmico de los CAs regenerados no relacionado con el COV desorbido, es insignificante en el caso del MAST-H₂O₂. Esto indica que posiblemente no haya subproductos que permanezcan adsorbidos después del tratamiento de regeneración en este CA.

En conclusión, de los carbones saturados con MEK, el MAST-LTA es el que presenta unas eficiencias de regeneración más elevadas aunque no una mayor oxidación de la MEK. Este hecho estaría relacionado con su gran cantidad de grupos oxigenados superficiales y distribución tipo cáscara de huevo. Estas características del CA provocan que la MEK se adsorba en los sitios más externos del CA, lo que favorece tanto su transferencia a la fase líquida como su oxidación.

6.3.3.2 Tolueno

En lo que respecta al tolueno, en la Figura 6.11 se presentan las capacidades de adsorción obtenidas con los cuatro CAs regenerados empleando las tres condiciones de oxidación estudiadas: pH 3/RM: 14, pH 10/RM: 14 y pH libre/RM: 18. Las eficiencias de regeneración calculadas a partir de estos valores se muestran en la Tabla 6.11.

Como se muestra en la Tabla 6.11, las eficiencias de regeneración obtenidas con los tratamientos de oxidación aplicados no difieren de forma notable entre los materiales, a excepción del MAST-H₂O₂, con el cual se alcanza una eficiencia de regeneración superior al 50 % cuando las condiciones de oxidación son a pH 10/RM: 14.

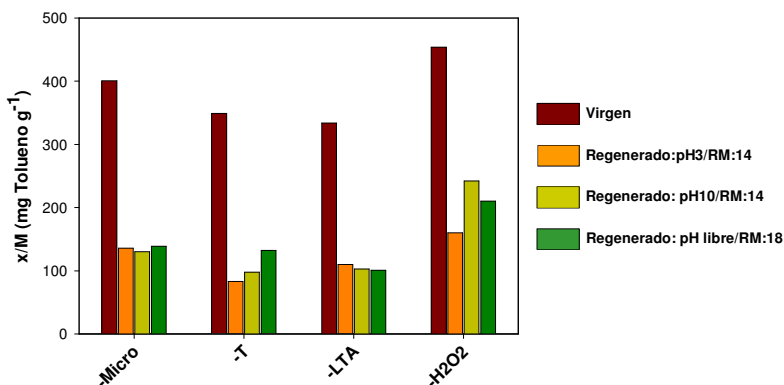


Figura 6.11. Capacidades de adsorción para el tolueno (mg g⁻¹) obtenidas para los diferentes CAs regenerados con H₂O₂ a distintas condiciones de oxidación: i) pH 3/RM: 14, ii) pH 10/RM: 14 y iii) pH libre/RM: 18.

Con la finalidad de conocer el estado de oxidación del COV una vez finalizado el proceso de regeneración, se realizó el balance del COV como se ha descrito en el apartado 3.3.3.3 de esta tesis. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura

6.12. También se muestra el porcentaje de la pérdida de peso observada con el tratamiento térmico de los CAs regenerados y no debido al COV desorbido. El porcentaje de COV oxidado (total o parcialmente) se presenta en la Tabla 6.11, junto con las eficiencias de regeneración.

Tabla 6.11. Eficiencias de regeneración (ER) (%) y porcentaje de COV oxidado (O) obtenidos para los diferentes CAs saturados con tolueno y regenerados con H₂O₂ a las distintas condiciones de oxidación.

	-Micro		-T		-LTA		-H2O2	
	ER	O	ER	O	ER	O	ER	O
pH3/RM:14	33.9	71.6	23.8	46.2	32.9	55.1	35.2	55.6
pH10/RM:14	32.4	69.7	28.1	76.7	30.8	52.4	53.2	50.7
pH libre/RM:18	34.7	69.1	37.8	49.4	30.2	42.5	46.2	45.9

Como característica general, se observa una gran cantidad de tolueno que permanece adsorbida en la superficie de todos los CAs, sean cuales sean las condiciones de oxidación. La mínima presencia de tolueno o subproductos disueltos en la fase líquida indica que las eficiencias de regeneración obtenidas son debidas a la fracción de COV oxidado, no a la transferencia de COV a la disolución acuosa.

Como se ha visto, el MAST-H₂O₂ es el CA con el que se obtienen las mayores eficiencias de regeneración aunque no sea el que presenta el mayor porcentaje de COV oxidado (Tabla 6.11). Para poder dar una explicación a estos hechos se deben tener en cuenta diversos factores: i) el MAST-H₂O₂ es el único con presencia de tolueno disuelto en la fase líquida una vez finalizada la regeneración (Figura 6.12); ii) el MAST-H₂O₂ presenta una gran cantidad de grupos oxigenados distribuidos de forma uniforme, tanto en la superficie más externa del CA como en los poros más internos, es decir, la generación de radicales hidroxilo podría tener lugar tanto en la superficie más externa del CA como en los poros más internos; iii) el tolueno es un COV con una baja polaridad, hidrofóbico y se adsorbe principalmente en los microporos más estrechos de los carbones activados.

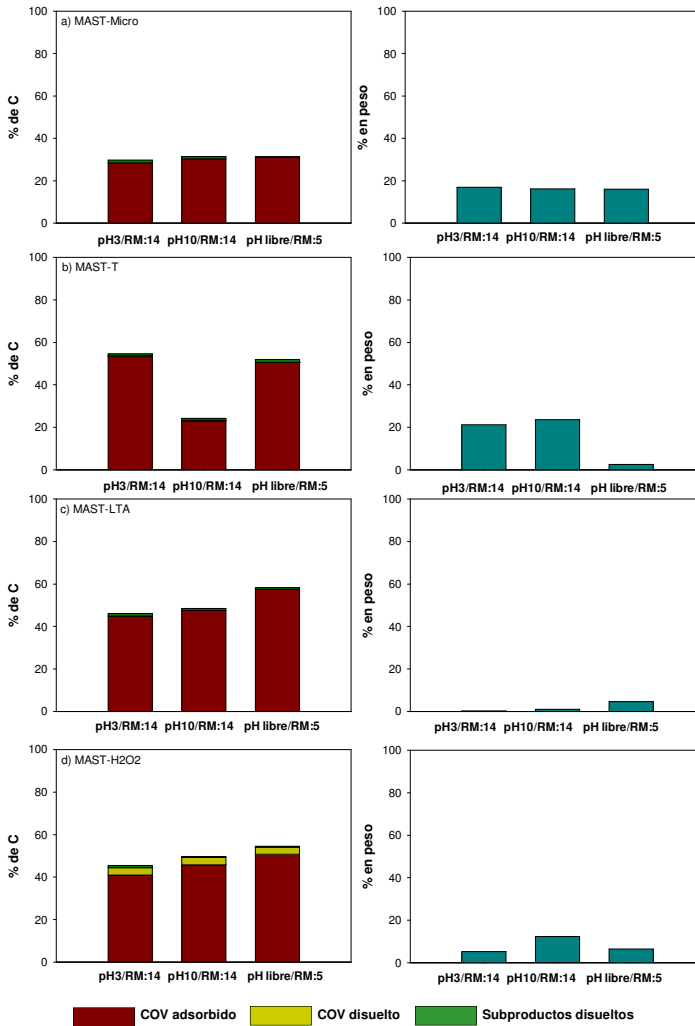


Figura 6.12. Balance de la tolueno después de los tratamientos de regeneración en las diferentes condiciones estudiadas: pH 3/RM: 14, pH 10/RM: 14 y pH libre/RM: 18 (izquierda). Porcentaje de pérdida de peso no debido a la desorción del COV después del tratamiento térmico de los CAs regenerados (derecha).

Teniendo en cuenta estos factores, el tratamiento recibido por el MAST-H₂O₂ provoca que su afinidad por el agua aumente. Al iniciar el proceso de regeneración y poner en contacto el carbón saturado con la solución acuosa, el agua tiende a llenar los poros del CA dónde hay presencia de grupos superficiales. La presencia de grupos funcionales en los poros más internos del MAST-H₂O₂, donde está adsorbido el tolueno, puede provocar que el agua desplace las moléculas de

tolueno adsorbido, aumentando la movilidad de las moléculas del COV. Esto provocaría que parte del tolueno se desorbiera en la fase líquida, tal y como corrobora la Figura 6.12. La mayor movilidad de las moléculas de tolueno provocaría que este se encontrara tanto en microporos como en los poros más externos durante el proceso de regeneración, y, por lo tanto, estuviera en contacto tanto con los radicales hidroxilo que se generan en la superficie más externa como en los poros más internos.

Los altos porcentajes de oxidación obtenidos con el MAST-Micro, en todas las condiciones de oxidación (Tabla 6.11) indicarían que la distribución de grupos superficiales de este carbón (uniforme-yema de huevo), así como la rápida cinética de oxidación que cataliza, favorecen la oxidación del tolueno. Aunque el contenido de grupos oxigenados en este CA sea inferior al del MAST-H₂O₂, su distribución tipo uniforme-yema de huevo provoca que los grupos oxigenados se encuentren cerca de las moléculas de tolueno adsorbido en los microporos. Las altas eficiencias de oxidación obtenidas reafirmarían la posibilidad de que se generen OH[·] en los poros más internos del CA, dónde el tolueno está adsorbido.

No obstante, las eficiencias de regeneración que esperaríamos obtener con este material deberían ser superiores a las determinadas (Tabla 6.11). En la Figura 6.12 se observa que el porcentaje de pérdida de peso, no debido a la desorción del COV, que se observa al tratar térmicamente el CA regenerado es superior en este CA, juntamente con el MAST-T. Se cree que esta pérdida de peso podría estar relacionada con la presencia de subproductos de oxidación que permanecen adsorbidos [27-28], aunque estos no se han podido cuantificar. La presencia de estos subproductos provocaría una disminución de la capacidad de adsorción de los CAs regenerados, y, en consecuencia, de la eficiencia de regeneración.

La oxidación de tolueno en CAs saturados parece estar favorecida por materiales con distribuciones de grupos superficiales uniformes o yema de huevo, es decir, materiales con grupos oxigenados en los poros más internos. Este tipo de distribución favorecería la generación de radicales hidroxilo cerca de los lugares donde el tolueno está adsorbido, facilitando su oxidación.

Sin embargo, para la obtención de una mayor eficiencia de regeneración, a la vez que oxidación, materiales con gran cantidad de grupos oxigenados distribuidos

uniformemente favorecen la movilización del tolueno adsorbido y, por lo tanto, su desorción a la fase líquida.

6.3.3.3 Limoneno

Las capacidades de adsorción obtenidas con los CAs regenerados y las eficiencias de regeneración de los tratamientos de oxidación calculadas a partir de éstas se presentan en la Figura 6.13 y la Tabla 6.12, respectivamente.

Tal y como se ha mencionado anteriormente, las eficiencias de regeneración obtenidas en el caso del limoneno son notablemente inferiores en comparación con las obtenidas para los CAs saturados con MEK y tolueno. En todos los casos las eficiencias de regeneración no superan el 20 %.

Con la finalidad de conocer el estado de oxidación del COV una vez finalizado el proceso de regeneración, se realizó el balance del COV como se ha descrito en el apartado 3.3.3.3 de esta tesis. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 6.14. También se muestra el porcentaje de la pérdida de peso observada con el tratamiento térmico de los CAs regenerados y no debido al COV desorbido. El porcentaje de COV oxidado se presenta en la Tabla 6.12, juntamente con las eficiencias de regeneración.

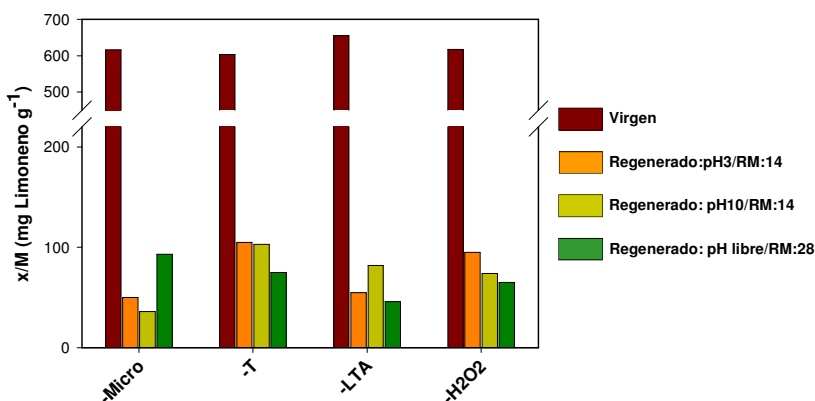


Figura 6.13. Capacidades de adsorción para el limoneno (mg g⁻¹) obtenidas para los diferentes CAs regenerados con H₂O₂ a distintas condiciones de oxidación: i) pH 3/RM: 14, ii) pH 10/RM: 14 y iii) pH libre/RM: 28.

Como en el caso del tolueno, la presencia de limoneno disuelto en la fase acuosa después de los tratamientos de regeneración es mínima en todos los casos. Es decir,

las eficiencias de regeneración obtenidas en este caso no son debidas a la transferencia de COV a la disolución acuosa.

Tabla 6.12. Eficiencias de regeneración (ER) (%) y porcentaje de COV oxidado (O) obtenidos para los diferentes CAs saturados con limoneno y regenerados con H₂O₂ a las distintas condiciones de oxidación.

	-Micro		-T		-LTA		-H2O2	
	ER	O	ER	O	ER	O	ER	O
pH3/RM:14	8.1	65.6	17.4	61.9	8.4	76.3	15.4	73.7
pH10/RM:14	5.8	63.9	17.1	71.9	12.5	77.6	12.0	76.4
pH libre/RM:18	15.1	55.9	12.4	59.4	7.0	82.3	10.5	72.1

Hay que destacar que el MAST-LTA y el MAST-H2O2 son los CAs que presentan los porcentajes más elevados de limoneno oxidado, alrededor del 75 %, mientras que en el resto de CAs es inferior al 65 % en la mayoría de condiciones de oxidación.

Estos resultados permiten deducir que CAs con una mayor cantidad de grupos oxigenados, como el MAST-LTA y el MAST-H2O2, parecen favorecer la oxidación del limoneno inicialmente adsorbido. A la vez, la catálisis de estos materiales dando una generación de radicales hidroxilo más lenta y continua puede ser un factor ventajoso para la oxidación del limoneno. Por el contrario, la distribución de estos grupos no parece tener influencia en la oxidación de este COV, ya que ambos materiales presentan porcentajes de limoneno no oxidado similares.

Sin embargo, teniendo en cuenta las altas eficiencias de oxidación obtenidas y la poca presencia de limoneno adsorbido (Figura 6.14), las eficiencias de regeneración que esperaríamos obtener deberían ser superiores que las determinadas (Tabla 6.12). Hay un porcentaje de entre el 40 y el 70 % de pérdida de capacidad de adsorción en la mayoría de CAs que no está relacionado con la presencia de COV adsorbido. Se cree que es probable la existencia de subproductos de oxidación que permanezcan adsorbidos en la superficie del CA y que no se han podido cuantificar con los métodos utilizados en esta tesis, lo que podría explicar los altos porcentajes de pérdida de capacidad de adsorción de los CAs regenerados. Existen estudios donde la oxidación de limoneno con H₂O₂, con la presencia de distintos tipos de catalizadores, da lugar a productos tales como epóxidos, carvona o carveol [29-30], pero serían necesarios estudios más exhaustivos para poder determinar las posibles causas de la pérdida de capacidad de adsorción de los CAs regenerados.

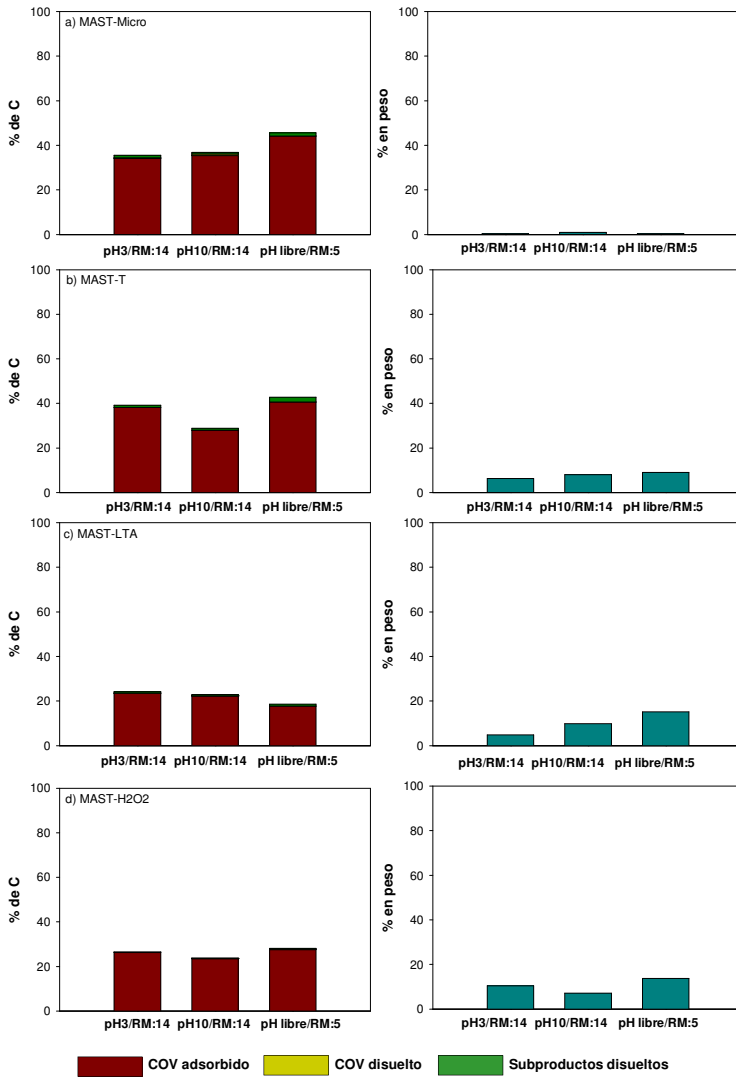


Figura 6.14. Balance del limoneno después de los tratamientos de regeneración en las diferentes condiciones estudiadas: pH 3/RM: 14, pH 10/RM: 14 y pH libre/RM: 28 (izquierda). Porcentaje de pérdida de peso no debido a la desorción del COV después del tratamiento térmico de los CAs regenerados (derecha).

En cualquier caso, aunque las eficiencias de oxidación sean las mayores obtenidas, en comparación con el tolueno y la MEK, la restauración de la capacidad de adsorción con H₂O₂ no sería adecuada para CAs saturados con limoneno.

6.4 CONCLUSIONES

Las conclusiones más importantes del presente capítulo son:

Se han obtenido 4 CAs con las mismas propiedades texturales, pero con químicas superficiales distintas. Las principales diferencias entre los CAs recaen en su contenido de grupos oxigenados superficiales y la distribución de estos grupos en la superficie del carbón. Todos los CAs presentan una superficie de carácter básico o levemente básico.

Se ha demostrado que los 4 CAs catalizan la descomposición catalítica del H₂O₂ generando radicales hidroxilo. La cantidad de radicales hidroxilo generada es semejante en todos los CAs modificados y un poco inferior en el caso del MAST-Micro. No obstante, los CAs con un mayor número de grupos oxigenados superficiales, provocan una generación más lenta y continua de radicales hidroxilo.

La regeneración de CAs saturados con MEK se ve favorecida por carbones con altas cantidades de grupos superficiales principalmente distribuidos en la superficie más externa del carbón. Altas cantidades de grupos oxigenados superficiales, pero distribuidos de manera más uniforme en la superficie del carbón reducen la eficiencia de regeneración de carbones saturados con MEK.

La tendencia de la MEK durante el proceso de regeneración es de desorberse y pasar a la fase acuosa. La oxidación de la MEK tiene lugar principalmente en la superficie más externa del CA y el volumen acuoso alrededor de esta.

En lo que a la regeneración de CAs saturados con tolueno se refiere, carbones con gran cantidad de grupos oxigenados distribuidos de forma uniforme en la superficie del CA favorece la eficiencia del proceso.

No obstante, cuando a eficiencias de oxidación se refiere, carbones con pocos grupos oxigenados pero distribuidos principalmente en los poros más internos del CA favorecen la oxidación del tolueno. Estos hechos reafirman la posibilidad de que la generación de OH[·] tenga lugar en los poros más internos del CA.

En referencia al limoneno, aunque se obtienen altas eficiencias de oxidación con todos los CAs, el tratamiento de oxidación con H₂O₂ no es capaz de restaurar las capacidades de adsorción de los CAs regenerados. Se cree que un alto porcentaje de

limoneno podría permanecer adsorbido como subproductos de oxidación. No obstante serían necesarios estudios más exhaustivos para poder identificar y cuantificar estos subproductos, y determinar la causa de la pérdida de capacidad de adsorción observada en los CAs regenerados.

6.5 BIBLIOGRAFÍA

- [1] L. B. Khalil, B. S. Girgis and T. A. M. Tawfik, "Decomposition of H₂O₂ on activated carbon obtained from olive stones," *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 76, pp. 1132-1140, 2001.
- [2] H. H. Huang, M. C. Lu, J. N. Chen and C. T. Lee, "Catalytic decomposition of hydrogen peroxide and 4-chlorophenol in the presence of modified activated carbons," *Chemosphere*, vol. 51, pp. 935-943, 2003.
- [3] J. A. Zazo, J. A. Casas, A. F. Mohedano and J. J. Rodríguez, "Catalytic wet peroxide oxidation of phenol with a Fe/active carbon catalyst," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 65, pp. 261-268, 2006.
- [4] A. Rey, M. Faraldos, A. Bahamonde, J. A. Casas, J. A. Zazo and J. J. Rodríguez, "Role of the Activated Carbon Surface on Catalytic Wet Peroxide Oxidation," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 47, pp. 8166-8174, 2008.
- [5] E. Paternina, J. M. Arias and D. Barragán, "Kinetic study of the catalyzed decomposition of hydrogen peroxide on activated carbon," *Estudio cinético de la descomposición catalizada de eróxido de hidrógeno sobre carbón activado*, vol. 32, pp. 934-938, 2009.
- [6] J. A. Zazo, A. F. Fraile, A. Rey, A. Bahamonde, J. A. Casas and J. J. Rodríguez, "Optimizing calcination temperature of Fe/activated carbon catalysts for CWPO," *Catalysis Today*, vol. 143, pp. 341-346, 2009.
- [7] H. T. Gomes, S. M. Miranda, M. J. Sampaio, A. M. T. Silva and J. L. Faria, "Activated carbons treated with sulphuric acid: Catalysts for catalytic wet peroxide oxidation," *Catalysis Today*, vol. 151, pp. 153-158, 2010.
- [8] A. Quintanilla, J. A. Casas and J. J. Rodríguez, "Hydrogen peroxide-promoted-CWAO of phenol with activated carbon," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 93, pp. 339-345, 2010.
- [9] A. Bach and R. Semiat, "The role of activated carbon as a catalyst in GAC/iron oxide/H₂O₂ oxidation process," *Desalination*, 2010.

- [10] R. C. Bansal, J. B. Donnet and H. F. Stoeckli, *Active Carbon*. New York: Marcel Dekker, Inc., 1988.
- [11] A. Rey, M. Faraldos, J. A. Casas, J. A. Zazo, A. Bahamonde and J. J. Rodríguez, "Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe/AC catalysts: Influence of iron precursor and activated carbon surface," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 86, pp. 69-77, 2009.
- [12] R. M. Narbaitz and J. Cen, "Alternative methods for determining the percentage regeneration of activated carbon," *Water research*, vol. 31, pp. 2532-2542, 1997.
- [13] C. Moreno-Castilla, M. V. López-Ramón and F. Carrasco-Marín, "Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation," *Carbon*, vol. 38, pp. 1995-2001, 2000.
- [14] C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marín, F. J. Maldonado-Hódar and J. Rivera-Utrilla, "Effects of non-oxidant and oxidant acid treatments on the surface properties of an activated carbon with very low ash content," *Carbon*, vol. 36, pp. 145-151, 1998.
- [15] J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, M. M. A. Freitas and J. J. M. Órfão, "Modification of the surface chemistry of activated carbons," *Carbon*, vol. 37, pp. 1379-1389, 1999.
- [16] J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, M. M. A. Freitas and J. J. M. Órfão, "Characterization of active sites on carbon catalysts," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 46, pp. 4110-4115, 2007.
- [17] J. Surygała, R. Wandas and E. Śliwka, "Oxygen elimination in the process of non-catalytic liquefaction of brown coal," *Fuel*, vol. 72, pp. 409-411, 1993.
- [18] S. D. Gardner, C. S. K. Singamsetty, G. L. Booth, G. R. He and C. U. Pittman Jr, "Surface characterization of carbon fibers using angle-resolved XPS and ISS," *Carbon*, vol. 33, pp. 587-595, 1995.
- [19] S. R. Kelemen and H. Freund, "XPS characterization of glassy-carbon surfaces oxidized by O₂, CO₂, and HNO₃," *Energy & Fuels*, vol. 2, pp. 111-118, 1988.
- [20] H. Estrade-Szwarczopf, "XPS photoemission in carbonaceous materials: A "defect" peak beside the graphitic asymmetric peak," *Carbon*, vol. 42, pp. 1713-1721, 2004.
- [21] A. Georgi and F. D. Kopinke, "Interaction of adsorption and catalytic reactions in water decontamination processes Part I. Oxidation of organic

- contaminants with hydrogen peroxide catalyzed by activated carbon," *Applied Catalysis B-Environmental*, vol. 58, pp. 9-18, 2005.
- [22] V. P. Santos, M. F. R. Pereira, P. C. C. Faria and J. J. M. Orfao, "Decolourisation of dye solutions by oxidation with H₂O₂ in the presence of modified activated carbons," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 162, pp. 736-742, 2009.
- [23] M. S. Elovitz, U. Von Gunten and H. P. Kaiser, "Hydroxyl radical/ozone ratios during ozonation processes. II. The effect of temperature, pH, alkalinity, and DOM properties," *Ozone: Science and Engineering*, vol. 22, pp. 123-150, 2000.
- [24] U. Von Gunten, "Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation," *Water research*, vol. 37, pp. 1443-1467, 2003.
- [25] M. Sánchez-Polo, U. Von Gunten and J. Rivera-Utrilla, "Efficiency of activated carbon to transform ozone into ·OH radicals: Influence of operational parameters," *Water research*, vol. 39, pp. 3189-3198, 2005.
- [26] S. G. Huling and S. Hwang, "Iron amendment and Fenton oxidation of MTBE-spent granular activated carbon," *Water research*, vol. 44, pp. 2663-2671, 2010.
- [27] X. Wang, J. Wu, M. Zhao, Y. Lv, G. Li and C. Hu, "Partial oxidation of toluene in CH₃COOH by H₂O₂ in the presence of VO(acac)₂ catalyst," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, pp. 14270-14278, 2009.
- [28] N. I. Kuznetsova, N. V. Kirillova, L. I. Kuznetsova, M. Y. Smirnova and V. A. Likholobov, "Hydrogen peroxide and oxygen-hydrogen oxidation of aromatic compounds in catalytic systems containing heteropoly compounds," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 146, pp. 569-576, 2007.
- [29] S. Casuscelli, E. Herrero, M. Crivello, C. Pérez, M. G. Egusquiza, C. I. Cabello and I. L. Botto, "Application of complex heteropolytungstates in limonene epoxidation by H₂O₂ in biphasic medium," *Catalysis Today*, vol. 107-108, pp. 230-234, 2005.
- [30] R. de J. Barrera, E. A. Alarcón, L. M. González, A. L. Villa and C. Montes de Correa, "Synthesis of carveol, carvone, verbenol, and verbenone," *Ingeniería y Competitividad*, vol. 10, pp. 43-63, 2008.

CAPÍTULO 7
CONCLUSIONES GENERALES

7 CONCLUSIONES GENERALES

El trabajo realizado en esta tesis aborda tanto el estudio del proceso de adsorción de 3 COVs (MEK, tolueno y limoneno) a bajas concentraciones utilizando carbones activados comerciales y adsorbentes derivados de lodos de depuradora, como el estudio del proceso de regeneración con H_2O_2 de carbones activados saturados con estos COVs.

Las conclusiones generales de esta tesis se han dividido en dos grandes bloques:

- Aplicación de adsorbentes de bajo coste en la eliminación de COVs.
- Regeneración de carbones activados saturados con COVs mediante procesos avanzados de oxidación con H_2O_2 .

7.1 PROCESO DE ADSORCIÓN

Del estudio del proceso de adsorción de los COVs estudiados en adsorbentes derivados de lodos y carbones activados comerciales, se ha concluido que:

- Los lodos de depuradora constituyen un precursor adecuado para la obtención de materiales adsorbentes para la eliminación de COVs causantes de olores, siendo el método de activación alcalina el más efectivo para la obtención de adsorbentes con altas capacidades de eliminación de MEK, tolueno y limoneno. En el caso de la MEK, las capacidades de eliminación obtenidas con los adsorbentes derivados de lodos son superiores a las obtenidas con los CAs comerciales. Los adsorbentes obtenidos son eficaces tanto en procesos de adsorción monocomponente como multicomponente.
- La adsorción de tolueno y limoneno está principalmente influenciada por las características texturales de los adsorbentes: el volumen total de poros en el caso del limoneno y el volumen de microporos más estrechos en el caso del tolueno. En el caso de la MEK, su adsorción está más determinada por la química superficial de los adsorbentes.
- En los ensayos de adsorción multicomponente se observó que la MEK y el tolueno están adsorbidos de forma más débil que el limoneno. Se observó

la existencia del fenómeno *roll-up* en la mayoría de materiales: la MEK y el tolueno son desplazados de sus sitios de adsorción debido a la competencia de adsorción del limoneno, el cual se adsorbe más fuertemente sobre la superficie de los materiales ensayados.

- En corrientes gaseosas que contienen una mezcla de COVs, la cantidad final de COV total adsorbido se relaciona con los volúmenes de microporos (VDR_{N_2} y VDR_{CO_2}) de los adsorbentes. Centrándose únicamente en los materiales derivados de lodos, la cantidad de COV total adsorbida se ve más influenciada por el valor de S_{BET} y V_t de los materiales.

7.2 PROCESO DE REGENERACIÓN

El estudio del proceso de regeneración de carbones activados saturados con COVs mediante la aplicación de procesos avanzados de oxidación con H_2O_2 y tipo Fenton, ha permitido concluir que:

- Los tratamientos de oxidación estudiados, H_2O_2 y tipo Fenton, son más eficaces para carbones activados saturados con COVs polares e hidrofílicos, como la MEK, que para COVs no polares y con baja solubilidad, como el tolueno y el limoneno. Las eficiencias de regeneración obtenidas con el proceso de regeneración con H_2O_2 son iguales o incluso superiores que las eficiencias obtenidas con el tratamiento tipo Fenton.
- En los tratamientos de regeneración tipo Fenton, el mecanismo de oxidación tiene lugar simultáneamente en la fase acuosa y en la superficie del carbón activado. Contrariamente, en los tratamientos de regeneración con únicamente H_2O_2 , el mecanismo de oxidación tiene lugar principalmente en la superficie del carbón.
- Los tratamientos de regeneración estudiados provocan cambios estructurales en los CA regenerados, los cuales tienen efecto sobre las capacidades de adsorción de dichos materiales. No obstante, en los casos del tolueno y el limoneno, la principal causa de la pérdida de capacidad de adsorción de los CAs regenerados es la cantidad de COV y/o subproductos de oxidación que permanecen adsorbidos en la superficie del carbón.

Finalmente, la preparación de 4 carbones activados con las mismas propiedades texturales pero con distinta química superficial, ha permitido estudiar la influencia tanto de la cantidad de grupos oxigenados superficiales como de su distribución en la superficie del carbón, en el proceso de regeneración de los adsorbentes con H_2O_2 . Se ha concluido que:

- Los CAs estudiados presentan una superficie con carácter básico o levemente básico. Todos ellos catalizan la descomposición radicalaria del H_2O_2 , generando radicales $OH\cdot$.
- Altas cantidades de grupos superficiales distribuidos principalmente en la superficie más externa del carbón favorecen la regeneración de CAs saturados con COVs polares e hidrofílicos como la MEK. Este tipo de CAs favorece la desorción de la MEK y su oxidación, ya que esta se encuentra adsorbida cerca de la formación de radicales hidroxilo. Contrariamente, distribuciones de grupos oxigenados superficiales más uniformes reducen la eficiencia de este tratamiento para CAs saturados con MEK.
- En lo que a la regeneración de CAs saturados con tolueno se refiere, una alta cantidad de grupos oxigenados superficiales distribuidos de forma uniforme en la superficie del carbón, favorece la eficiencia del proceso. No obstante, parte del tolueno permanece adsorbido en la superficie del carbón al finalizar el proceso de regeneración.
- El tratamiento de oxidación con H_2O_2 no es eficiente para la regeneración de carbones activados saturados con limoneno. Se obtienen bajas eficiencias de regeneración. La disminución de la capacidad de eliminación después del tratamiento de regeneración está relacionada, en parte, con la presencia de limoneno que permanece adsorbido en la superficie del CA.

7.3 TRABAJO FUTURO

El trabajo que queda por realizar se puede diferenciar entre dos líneas de trabajo:

En lo que al proceso de adsorción se refiere, se pretende estudiar el comportamiento de carbones activados comerciales modificados así como adsorbentes derivados de lodos en efluentes multicomponente, agrupando distintos grupos de compuestos, como COVs y compuestos sulfurados.

Seguidamente, con la finalidad de estudiar el tratamiento de efluentes reales, se ha propuesto trasladar la planta piloto de adsorción a la Planta de Tratamiento de Lodos Metrofang S.L, dónde se trata el 40 % de los lodos de depuradora generados en Cataluña.

En lo que al proceso de regeneración se refiere hay distintos estudios a nivel de laboratorio que se están encaminando hacia distintas direcciones:

Con la finalidad de aumentar la eficiencia de regeneración del proceso estudiado en esta tesis, se está realizando el estudio de regeneración de carbones saturados con COVs mediante procesos de regeneración con H_2O_2/UV y H_2O_2/O_3 . Asimismo, este proceso de regeneración se quiere estudiar para otros tipos de compuestos, como los siloxanos.

Aparte del estudio del proceso secuencial adsorción/oxidación, se pretende estudiar el proceso en régimen de operación simultáneo, es decir el sistema operaría como un reactor trifásico en régimen de goteo: la corriente de gas que contiene los COVs y la corriente líquida de H_2O_2 circulan en flujo descendente a través del lecho adsorbente, modificando la configuración del sistema para acomodar la dosificación de O_3 o la radiación UV.

Finalmente, con más conocimiento sobre el proceso de regeneración con PAOs se podría contemplar la posibilidad del estudio de regeneración de adsorbentes derivados de lodos. Podría resultar muy interesante el estudio de la influencia del alto porcentaje de materia inorgánica de estos adsorbentes en el proceso de oxidación.

7 GENERAL CONCLUSIONS

This thesis comprises the study of the adsorption process of 3 different VOCs (MEK, toluene and limonene) at low concentrations using commercial activated carbons (ACs) as well as sewage sludge based adsorbents. It also deals with the study of the H₂O₂-based regeneration process of VOC-saturated ACs.

The general conclusions of this thesis have been divided in two main blocks:

- Application of low-cost adsorbents on VOCs removal.
- Regeneration of VOC-saturated ACs by H₂O₂-based advanced oxidation processes.

7.1 ADSORPTION PROCESS

From the study of the VOC adsorption process on sewage sludge based materials and commercial activated carbons, it was concluded that:

- Sewage sludge constitutes a suitable precursor for obtaining efficient adsorbents of odour-causing VOCs, being the alkaline activation method the most effective to get high adsorption capacities of MEK, toluene and limonene. Referred to MEK, the adsorption capacities obtained with sewage sludge based adsorbents are higher than those obtained with commercial ACs. The prepared adsorbents are effective in both monocomponent and multicomponent adsorption processes.
- It was concluded that toluene and limonene adsorption is mainly influenced by the textural properties of the adsorbents: the total pore volume in the case of limonene and the volume of the narrow micropores for toluene. Referred to MEK, its adsorption is more influenced by the surface chemistry of the adsorbents.
- Multicomponent adsorption tests showed that toluene and MEK adsorption is weaker than limonene adsorption. It was observed the presence of the so-called roll-up effect in most of the studied adsorbents:

MEK and toluene were displaced from their adsorption sites due to competitive adsorption with limonene.

- In gaseous effluents containing a mixture of VOCs, the final adsorbed VOC amount is related to the micropore volume ($V-DR_{N_2}$ and $V-DR_{CO_2}$) of the adsorbents. Focusing only on sewage sludge based materials, the total adsorbed VOC amount is more related to total pore volume and specific surface area of the materials.

7.2 REGENERATION PROCESS

From the study of the regeneration process based on the application of H_2O_2 -based and Fenton-like advanced oxidation processes of VOC-saturated ACs, it has been concluded that:

- The studied oxidation treatments (H_2O_2 and Fenton-like) are more effective for ACs saturated with polar and hydrophilic VOCs, as MEK, than for ACs saturated with non-polar and hydrophobic VOCs, such as toluene and limonene. Regeneration efficiencies obtained with H_2O_2 treatments are equal or even higher than those obtained with Fenton-like treatments.
- In Fenton-like regeneration treatments, the oxidation mechanism takes place simultaneously in the aqueous phase and on the surface of the ACs. On the other hand, the oxidation mechanism in H_2O_2 treatment takes place only on the activated carbon surface.
- The studied regeneration treatments caused structural changes in the regenerated ACs, which have an effect on their adsorption capacities. However, in toluene and limonene cases, the main cause of adsorption capacity loss on regenerated ACs is the amount of adsorbed VOC and/or oxidation by-products that remained adsorbed on the AC surface.

Finally, four ACs with the same textural properties but different surface chemistry were prepared. They allowed us to study the influence of both the amount of surface oxygen groups and their distribution throughout the AC surface in the H_2O_2 -based regeneration process. It was concluded that:

- The ACs showed basic or weakly basic surfaces. They all catalyze H_2O_2 decomposition generating OH^\cdot radicals.
- Large amounts of surface oxygen groups located mainly in the outermost surface of AC promote the regeneration of AC saturated with polar and hydrophilic VOCs, such as MEK. This kind of AC favors MEK desorption to liquid phase and MEK oxidation, as it is adsorbed near sites where hydroxyl radicals are generated. Conversely, more uniform distributions of surface oxygen groups reduce the efficiency of this treatment. It was observed that MEK oxidation takes place mainly in the outermost surface of the ACs, since MEK tends to be desorbed to the aqueous phase during the regeneration process.
- Concerning toluene-saturated ACs, high amounts of surface oxygen groups distributed uniformly among the surface of the materials favors the efficiency of the regeneration process. However, there is a considerably quantity of toluene that remains adsorbed at the end of the regeneration treatment.
- H_2O_2 -based regeneration treatment is not efficient for ACs saturated with limonene. The decrease of the adsorption capacity after the regeneration treatment is related, in part, to the remaining adsorbed limonene.

7.3 FUTURE WORK

Future work is expected to cover two main issues:

The adsorption process will be extended with both sewage sludge based materials and modified AC on multicomponent adsorption of different kinds of compounds, such as other VOCs and sulfur compounds. Then, in order to study real effluents treatment, it has been proposed to scale up the adsorption pilot plant in the sludge treatment plant of Metrofang S.L, where the 40 % of the sewage sludge generated in Catalonia are treated.

On the other hand, taking the regeneration process into account, various studies at the laboratory scale are currently explored:

In order to increase the regeneration efficiency of the process presented in this thesis, the regeneration of ACs saturated with VOCs using $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ and $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ processes is being investigated. Doping materials with Fe is another option to be applied. Furthermore, these regeneration processes will be also studied for other compounds, such as siloxanes.

Besides the study of sequential adsorption/oxidation process, a simultaneous operation system will be investigated. This system would operate as a three phase reactor: the gas stream containing VOCs and the liquid stream with H_2O_2 would circulate in down flow mode through the adsorbent bed, changing the configuration system to accommodate the O_3 and UV doses.

Finally, more knowledge about AOPs based regeneration processes needs to be acquired before applying them on sewage sludge based adsorbents. It could be interesting the study of the influence of high percentage of inorganic matter of these adsorbents in the advanced oxidation process.

ANEXO

ANEXO

I INFORMACIÓN ADICIONAL DE CARBONES COMERCIALES UTILIZADOS

I.1 Centaur® HSV

Información obtenida de los folletos informativos de la "Calgon Carbon Corporation" sobre el Centaur® HSV.

DESCRIPTION

CENTAUR® HSV¹ is a vapor phase virgin activated carbon that has been developed specifically for odor removal from sewage treatment operations. This bituminous coal-based product is unique in that it provides high adsorption capacity for H₂S without chemical impregnants and adsorbs volatile organic compounds (VOCs) in an effective manner. CENTAUR HSV, by its catalytic functionality, oxidizes H₂S and converts it to water soluble sulfur compounds. As a result, H₂S capacity can be restored simply by water washing the carbon, eliminating safety concerns typically encountered with alkali impregnated carbons. CENTAUR HSV is capable of being thermally reactivated which eliminates the disposal concerns associated with alkali impregnated carbons.

APPLICATIONS

CENTAUR HSV can be utilized for odor removal in sewage treatment applications. The product is ideal for use at pump stations and treatment plants where H₂S and organic odors are a problem. On-site water regeneration and eventual thermal reactivation minimize operating and disposal costs.

REGENERATION

When odor breakthrough due to H₂S occurs, the spent carbon can be regenerated in place. The H₂S capacity can be restored by water washing of the CENTAUR HSV carbon. Regeneration efficiency and the number of regeneration cycles depend on the loadings of H₂S and VOCs. For details on regeneration and cycle determination, please contact Calgon Carbon Corporation in Pittsburgh, Pennsylvania.

DESIGN CONSIDERATIONS

Effective removal of H₂S requires the gas stream to contain at least an equivalent amount of oxygen and relative humidity above 10%. Condensation of water on the carbon will reduce its performance, and devices to prevent free condensation are recommended. Additionally, if CENTAUR HSV is used to control VOCs it is recommended that the relative humidity be controlled to below 50% to maximize carbon utilization.

CENTAUR HSV can be utilized in a typical fixed bed mode with superficial velocities up to 100 fpm. The bed depth can range from 12" to 36" depending on the on-stream time and water wash frequency desired. For assistance in the design of a carbon system, please contact Calgon Carbon Corporation in Pittsburgh, Pennsylvania.

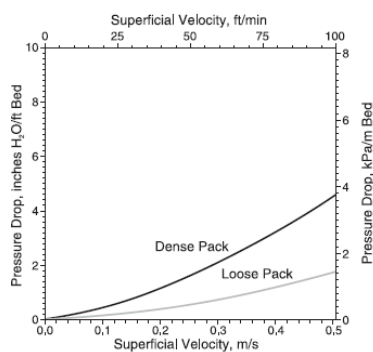
¹Purchase of this product from Calgon Carbon Corporation includes a license under the following U.S. Patents. Numbers 5356849 and 5494869

PROPERTIES

H ₂ S Capacity, g H ₂ S/cc carbon*	0.09 min
Bútane Activity, weight %:	15.6 min
Iodine No, mg/g:	800 min
Ash, weight %:	7 max
Moisture, weight %, as packed:	4 max
Apparent Density, g/cc:	0.56 min
Hardness No:	97 min
Mean Particle Diameter:	3.7 mm
U.S. Sieve Series:	
Percent on 4 mesh	15 max
Percent through 7 mesh	8 max

*As determined by Calgon Carbon Corporation test TM-41 in which a moist air stream containing 1% H₂S (total flow rate of 1,450 cc/min) is passed through a 1.0 inch diameter, 9 inch long column of activated carbon and monitored to 50 ppm H₂S breakthrough.

PRESSURE DROP CURVE



MANUFACTURING

Catlettsburg, KY

PACKAGING

225 lb (102.3 kg) fiber drum



FEATURES	BENEFITS
• Not chemically impregnated	• Heat excursion potential caused by impregnants is eliminated thus making operations safer.
• Metallurgical grade high purity coal	• Organic capacity is significantly higher than impregnated carbons thus reducing operating costs.
• Catalytic Activity	• Extreme hardness and abrasion resistance which reduces carbon attrition problems and pressure drop increase over time.
• Pore volume not consumed by impregnant	• Since multiple water washes are possible, Centaur HSV is capable of treating higher H ₂ S concentrations typically handled by chemical wet scrubbers.
• Enhanced adsorption pore volume	• In contrast to impregnated carbons, Centaur HSV has organic capacity equal to or higher than other virgin coal based carbons.
• Ability to be water washed	• Centaur HSV has been specifically designed to show enhanced organic capacity at low contaminant concentrations typically found in sewage treatment plants.
• Ability to be thermally reactivated	• In H ₂ S service, Centaur HSV can be field regenerated by water washing multiple times, thus eliminating safety concerns experienced with alkali regeneration and chemical handling.
	• Centaur HSV can be thermally reactivated, thus spent carbon disposal problems are eliminated.

SAFETY MESSAGE

Wet activated carbon preferentially removes oxygen from air. In closed or partially closed containers and vessels, oxygen depletion may reach hazardous levels. If workers are to enter a vessel containing carbon, appropriate sampling and work procedures for potentially low oxygen spaces should be followed, including all applicable federal and state requirements.

I.II Westvaco A1100 10x25

Información obtenida de un folleto informativo de "MeadWestvaco Corporation".

MeadWestvaco Granular Automotive Carbons

Typical properties

Property	WV-A900	WV-A1100	WV-A1100	WV-A1100	WV-A1500
Mesh Size	10x25	10x35	10x25	6x18	10x25
Mean Particle Diameter, mm	1.3	1.2	1.3	1.9	1.3
Nominal Butane Capacity g/100ml	10.0	11.3	11.3	11.3	15.0
Apparent Density g/L	275	285	275	270	280
Air Flow Restriction mm aq/cm@ 15 cm/sec	4.5	5.0	4.5	3.1	4.5

I.III Norit RB3

Información obtenida de un folleto informativo de "Norit Americas Inc".

NORIT® RB 3

EXTRUDED ACTIVATED CARBON

NORIT RB 3 is a steam activated extruded carbon with a diameter of 3 mm. It is a carbon with superior mechanical hardness that is excellent for the removal of low concentrations of contaminants from gases.

Product Specifications

Butane adsorption at $p/p_0 = 0.1$, g/100 g	18-23
Apparent density, kg/m ³	480-530
Moisture (as packed), mass-%	5 max.

Typical Properties

Butane adsorption at $p/p_0 = 0.42$, g/100 g	22
Butane adsorption at $p/p_0 = 0.01$, g/100 g	17
Benzene adsorption at $p/p_0 = 0.1$, g/100 g	32
Carbon tetrachloride activity, g/100 g	60
Surface area (BET), m ² /g	1100
Ball-pan hardness	99
Particle size	
> 2.36 mm, mass-%	99
Ash, mass %	5
Ignition temperature, °C	≥ 450

NOTES

- 1) All analyses based on NORIT Standard Test Methods (NSTM).
- 2) Typical properties for general information only, not to be used as purchase specifications.

Packaging/Transportation

Standard package is 25 kg bags, 44 bags per pallet for a net pallet weight of 1100 kg. Alternate packages include 500 kg bulk bags.

Activated carbon (NOT REGULATED)

Exempt from DOT, IATA, and IMDG regulations

Import/Export classification: 3802.10.0000 (HS Tariff Classification)

Domestic Freight Classification: NMFC 040560

CAS # 7440-44-0

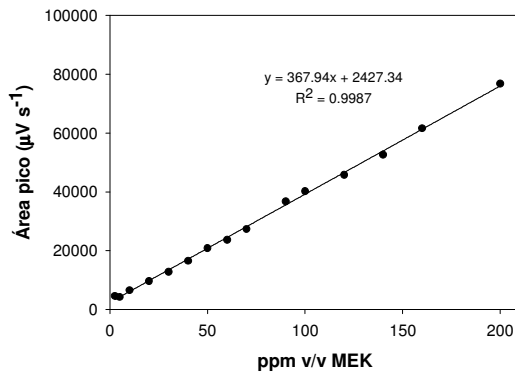
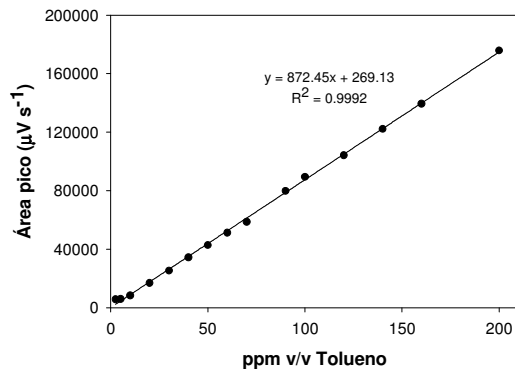
Material Handling

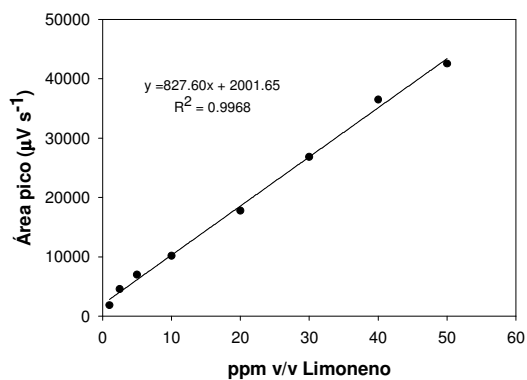
Wet activated carbon depletes oxygen from air and, therefore, dangerously low levels of oxygen may be encountered. Whenever workers enter a vessel containing activated carbon, the vessel's oxygen content should be determined and work procedures for potentially low oxygen areas should be followed. Appropriate protective equipment should be worn. Avoid inhalation of excessive carbon dust. No problems are known to be associated in handling this material. This product may contain silica. Please see the product Material Safety Data Sheet for details. Long-term inhalation of high dust concentrations can lead to respiratory impairment. Use forced ventilation or a dust mask when necessary for protection against airborne dust exposure (see Code of Federal Regulations - Title 29, Subpart Z, par. 1910.1000, Table Z-3).

II RECTAS DE CALIBRADO

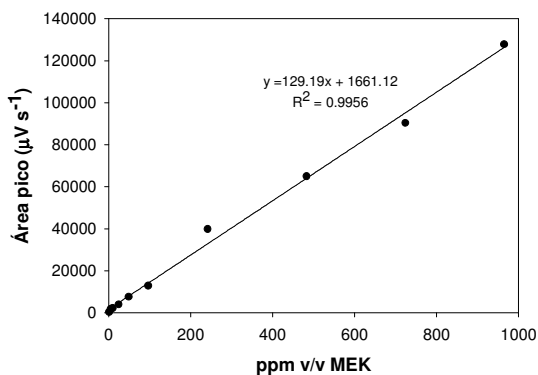
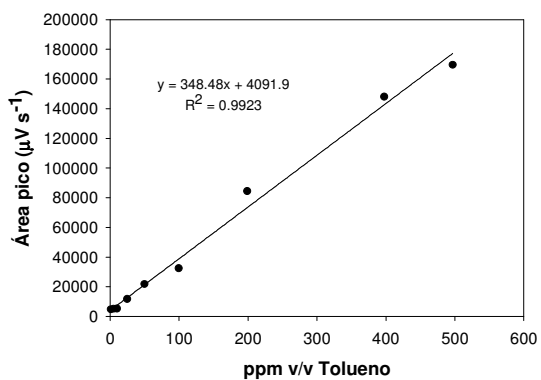
En el presente anexo se recogen las rectas de calibrado que se han obtenido en el cromatógrafo de gases para el tolueno, la MEK y el limoneno, en inyección manual y inyección automática. Adicionalmente se añaden las rectas de calibrado obtenidas para los AGV, y finalmente, la recta de calibrado obtenida con el HPLC para el pCBA.

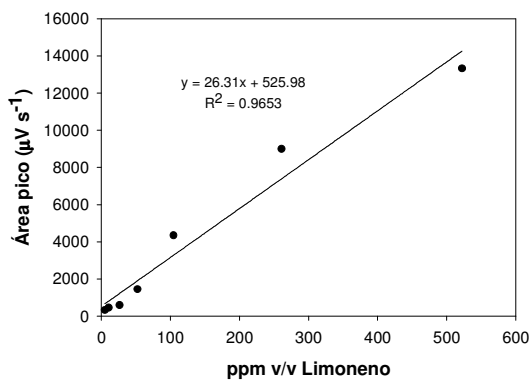
II.I Rectas de calibrado de tolueno, MEK y Limoneno para el cromatógrafo de gases con inyección automática



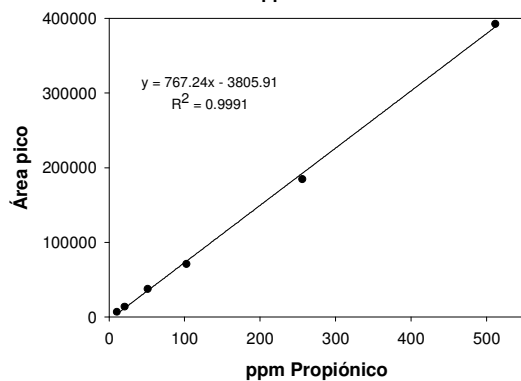
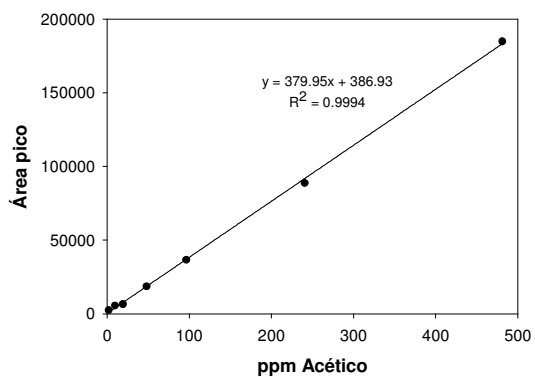


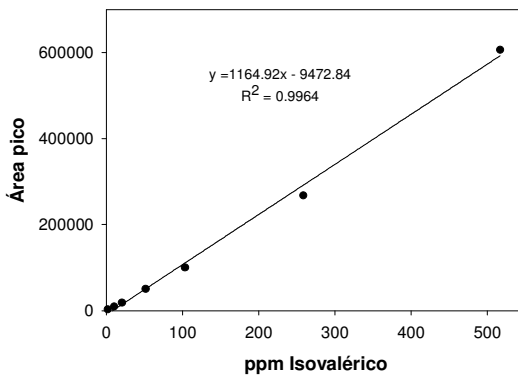
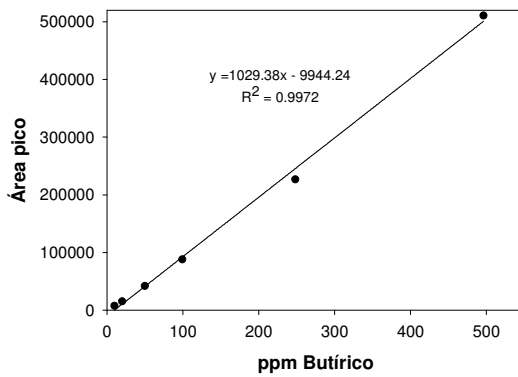
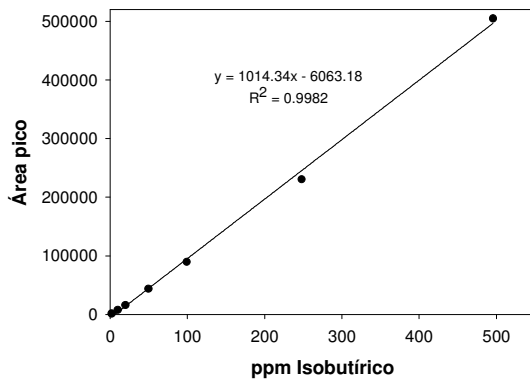
II.II Rectas de calibrado de tolueno, MEK y Limoneno para la cromatografía de gases por espacio de cabeza

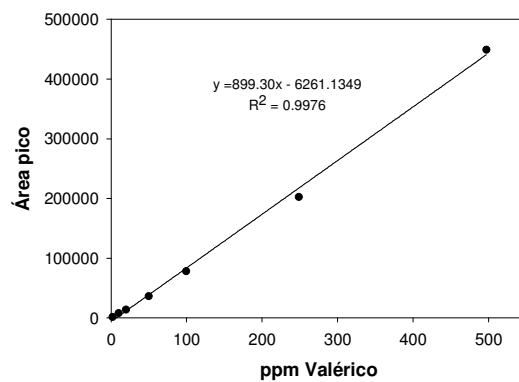




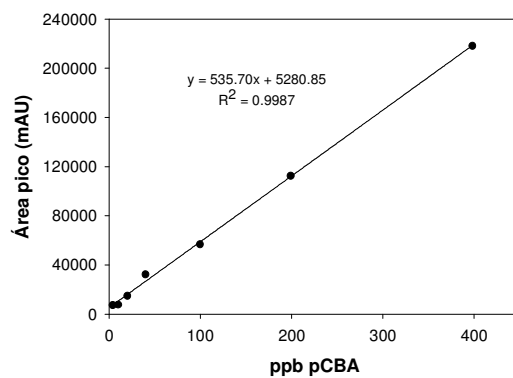
II.III Rectas de calibrado de los ácidos grasos volátiles







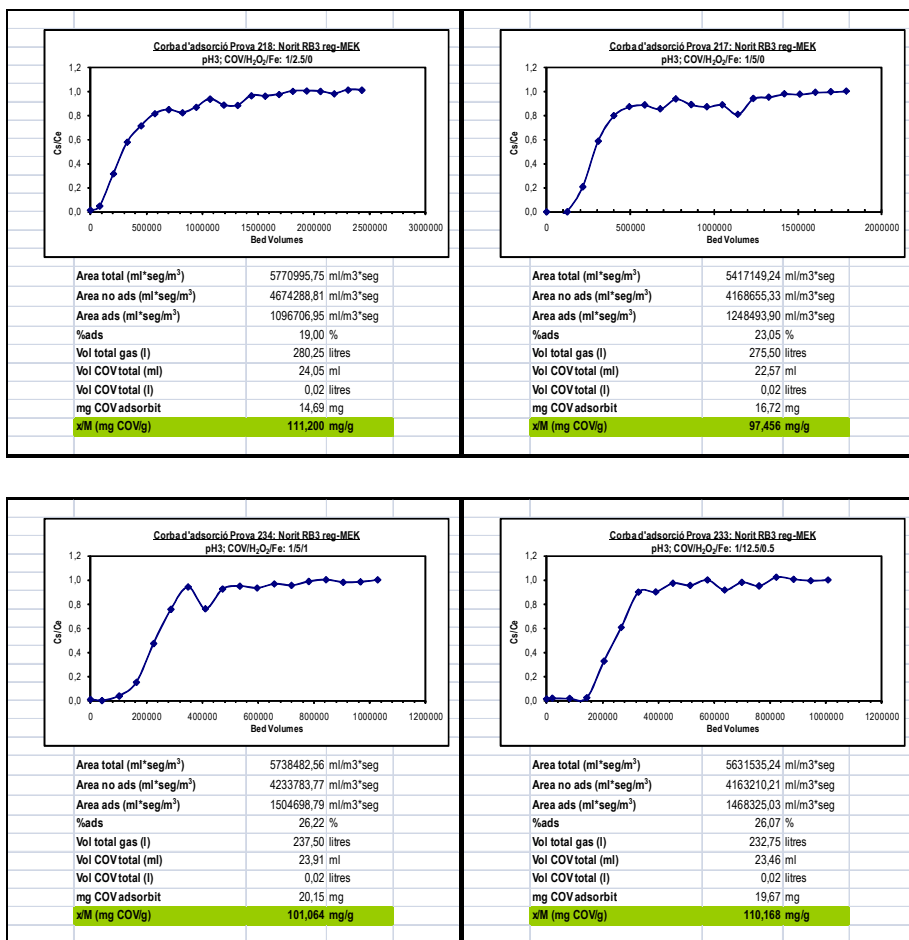
II.IV Rectas de calibrado del ácido para-clorobenzoico

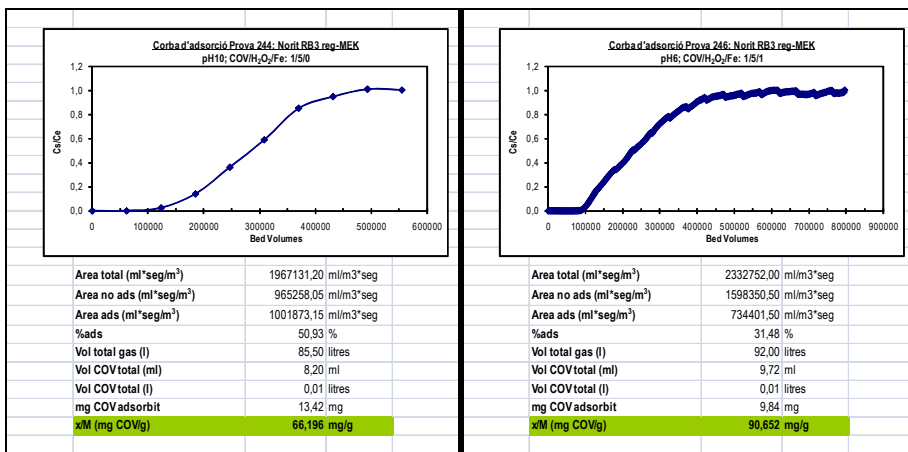
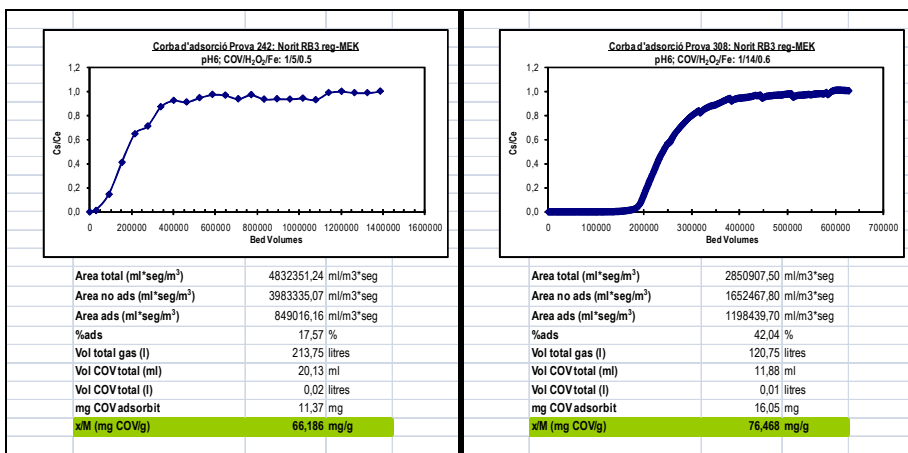
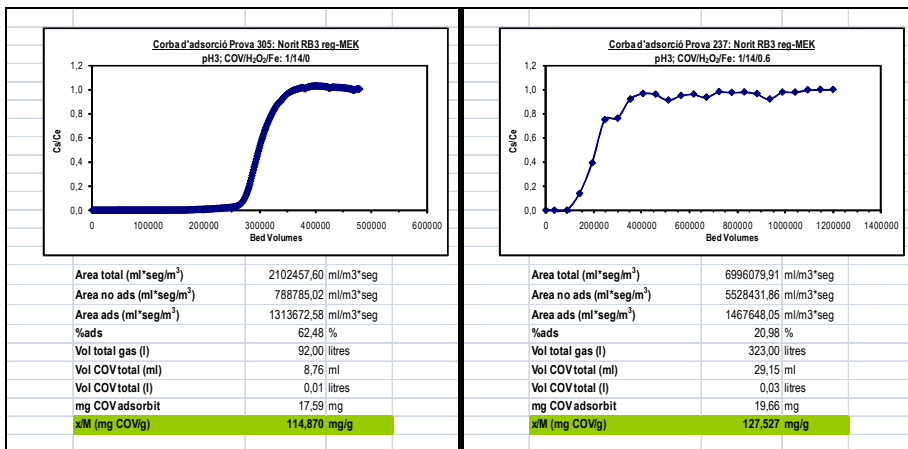


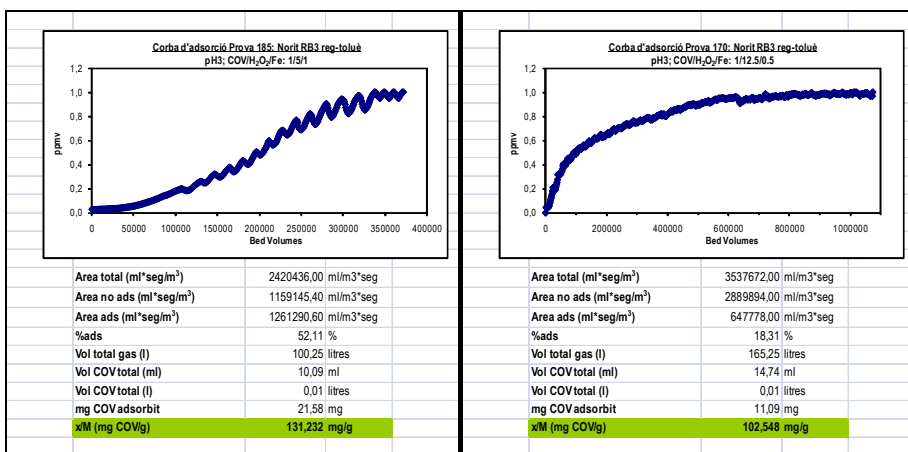
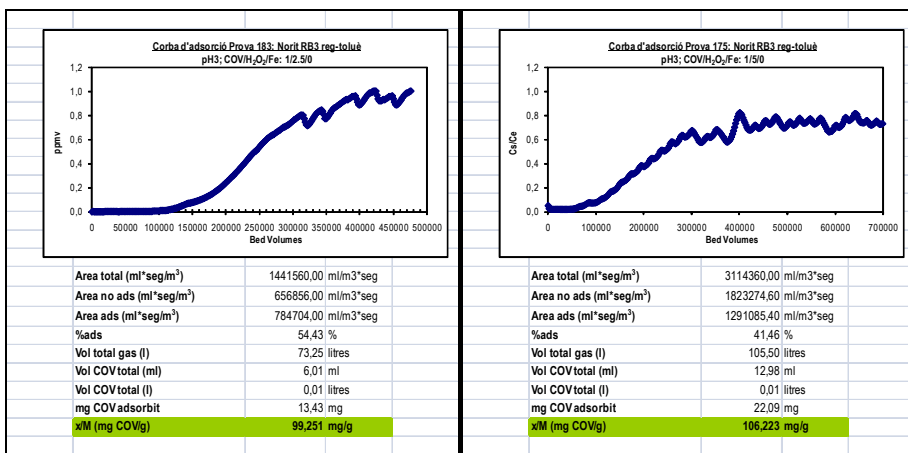
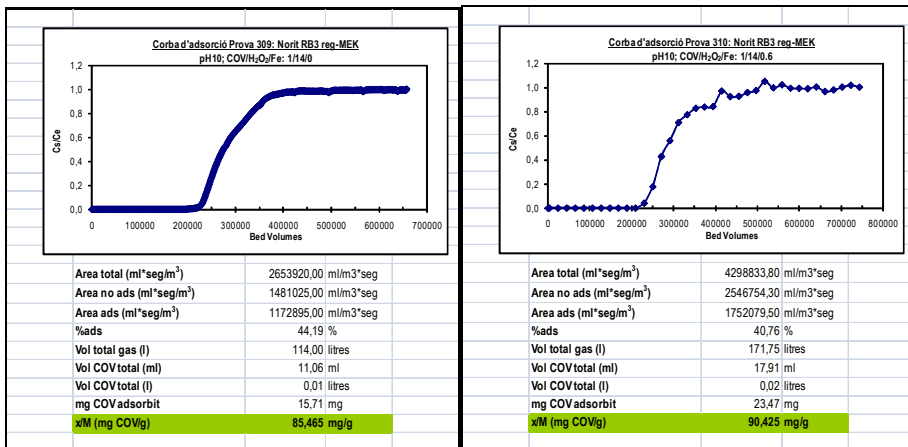
III CURVAS DE RUPTURA DE LOS ADSORBENTES EMPLEADOS

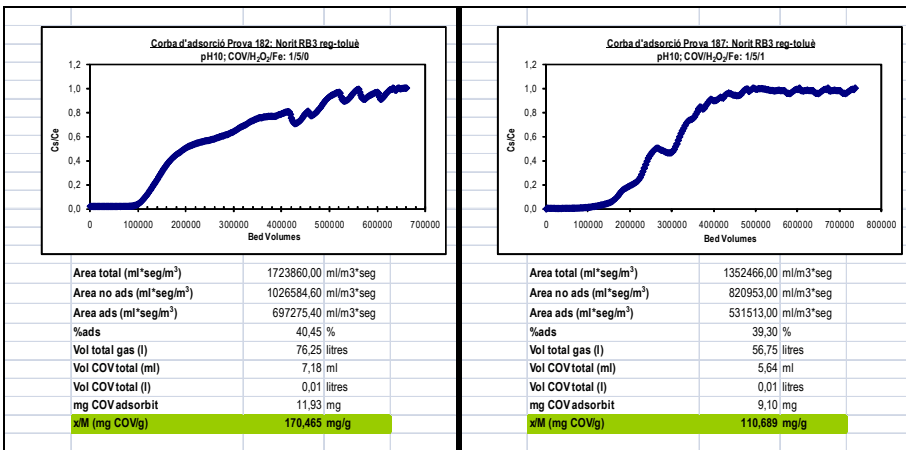
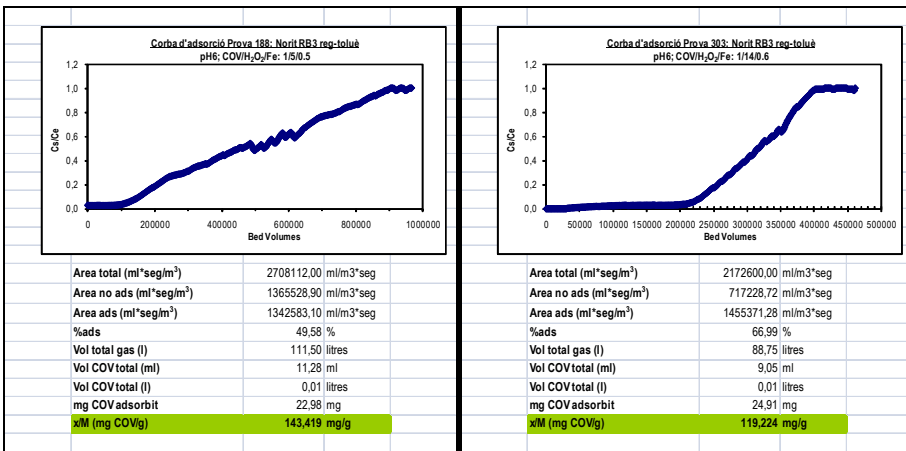
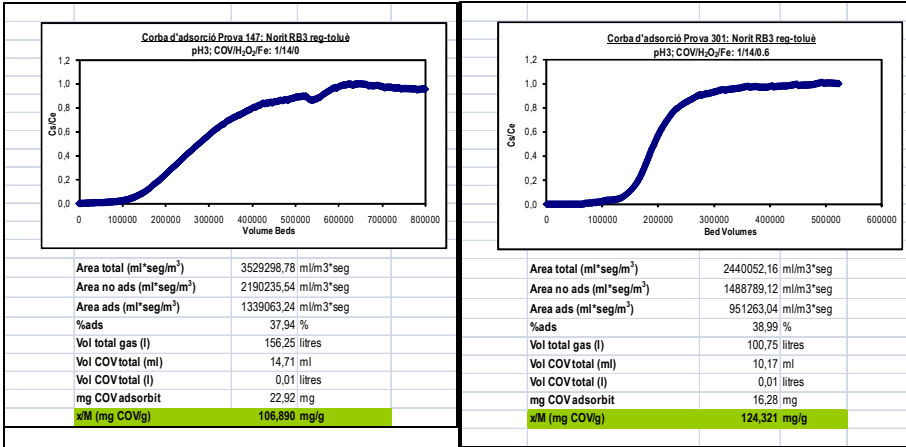
III.1 Curvas de ruptura de eliminación de COVs con el Norit RB3 regenerado

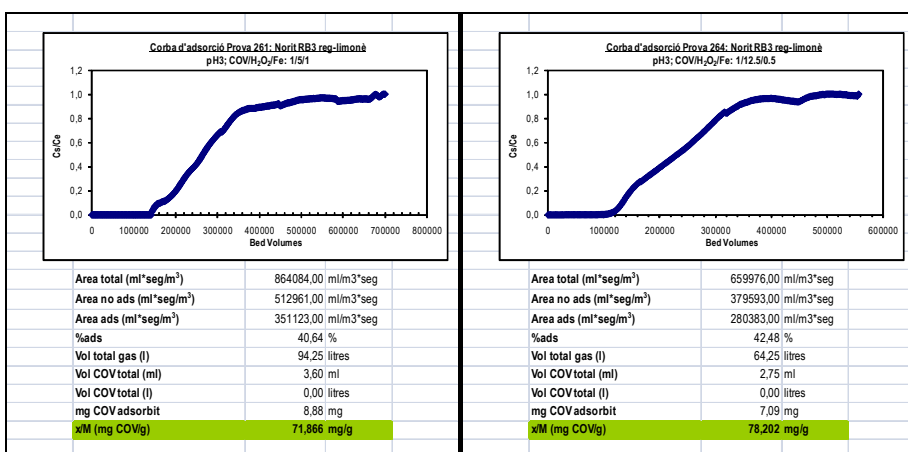
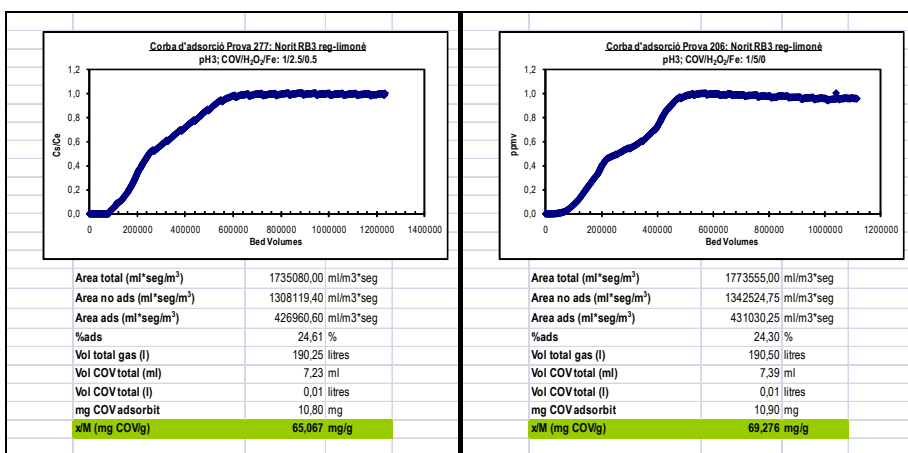
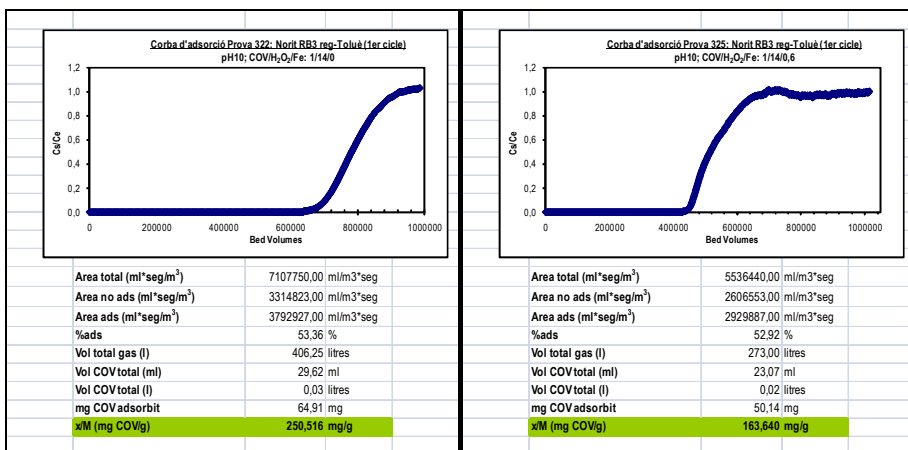
Curvas de ruptura y datos experimentales de las muestras presentadas en el capítulo 5.

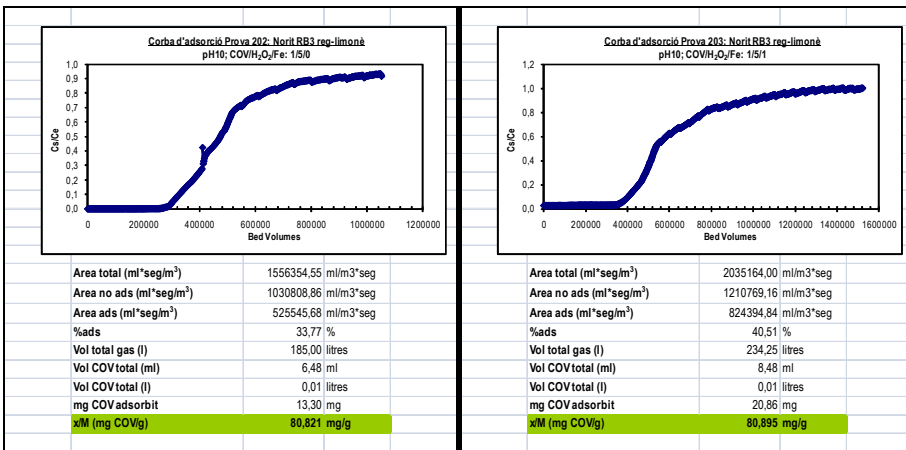
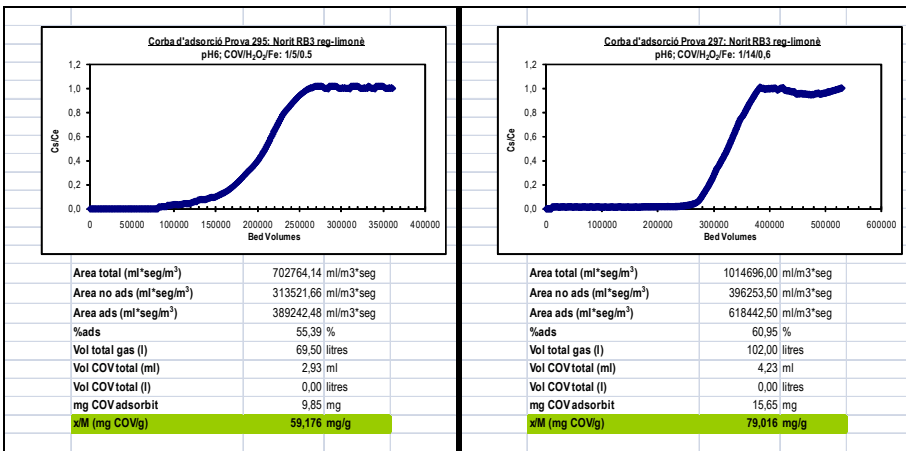
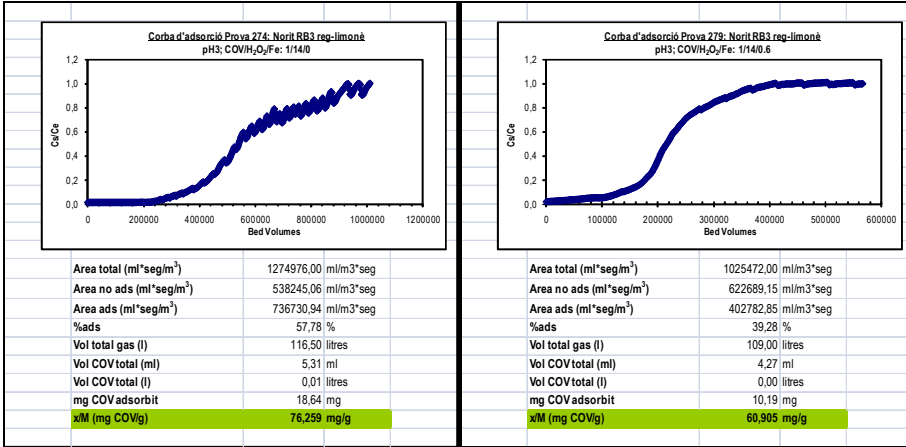


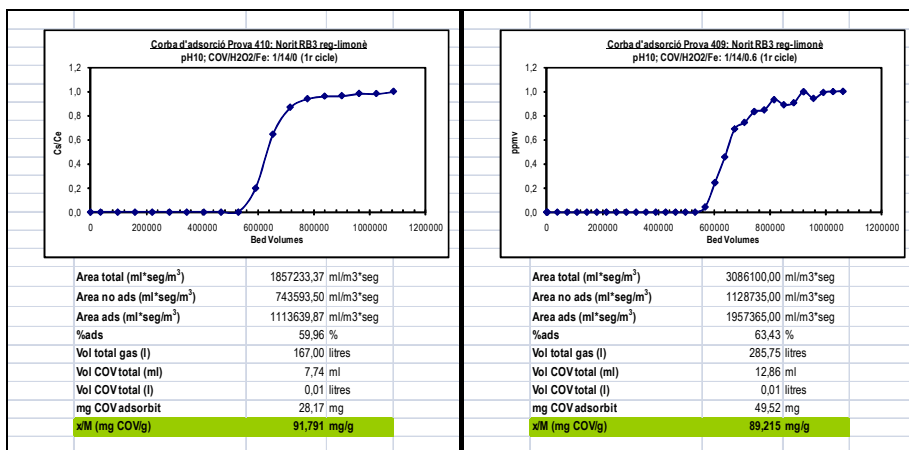






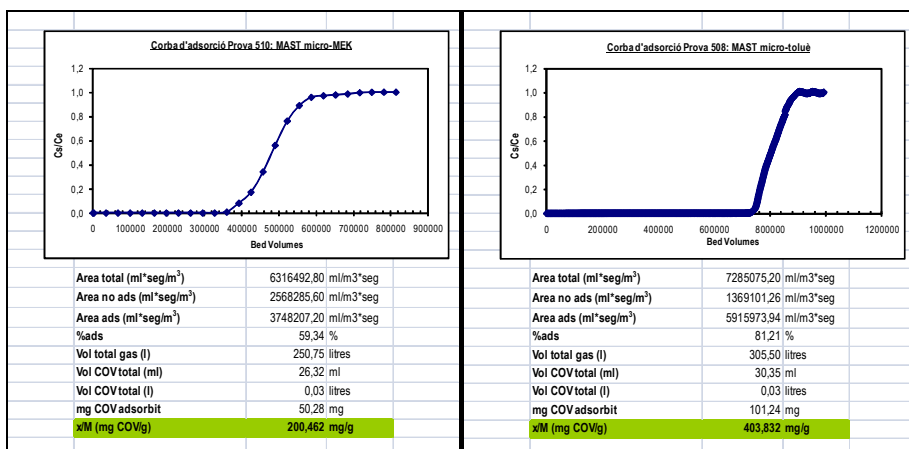


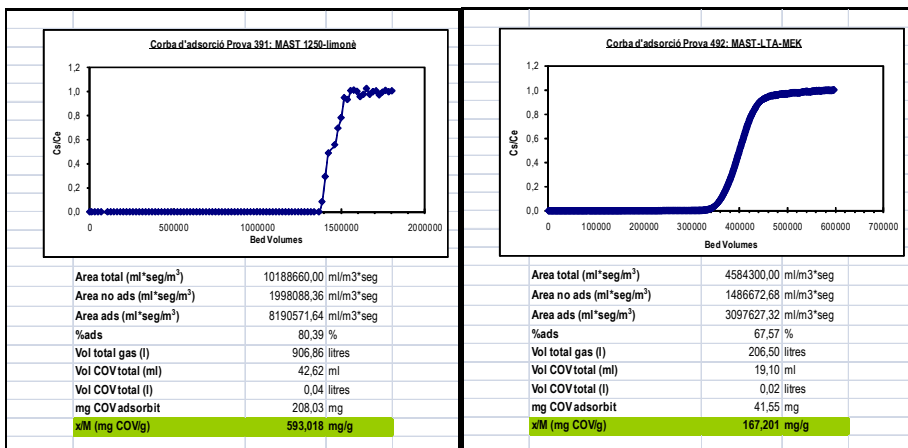
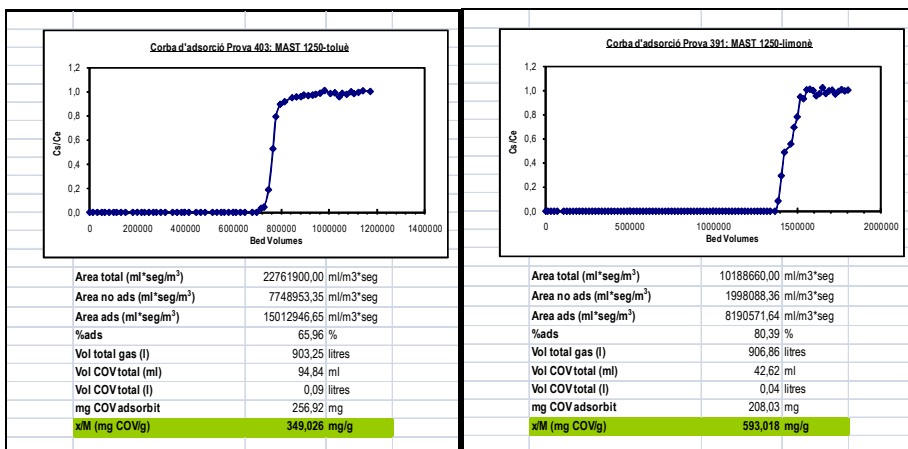
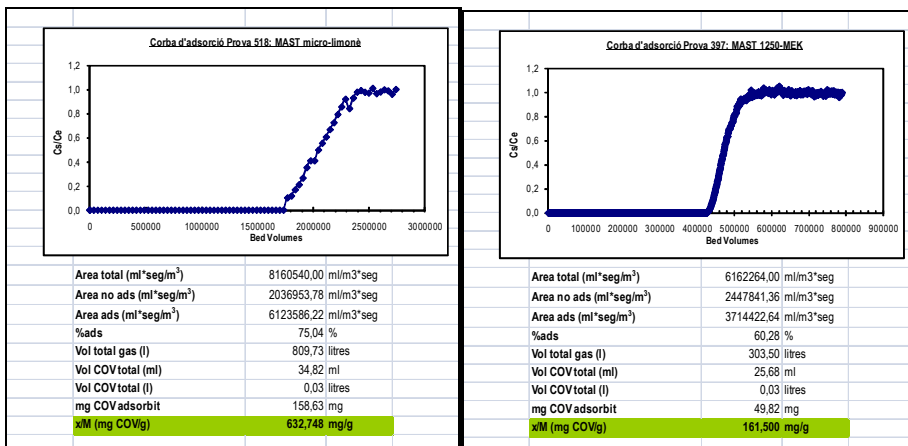


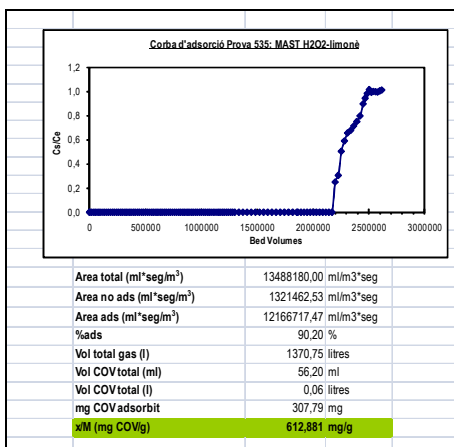
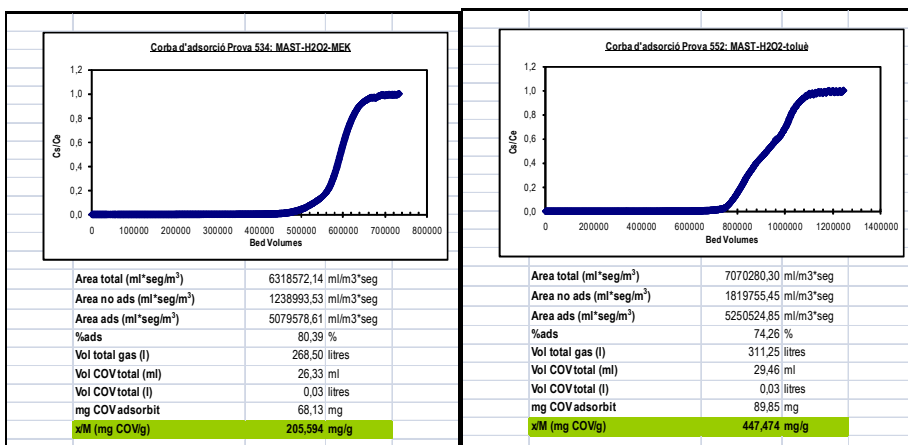
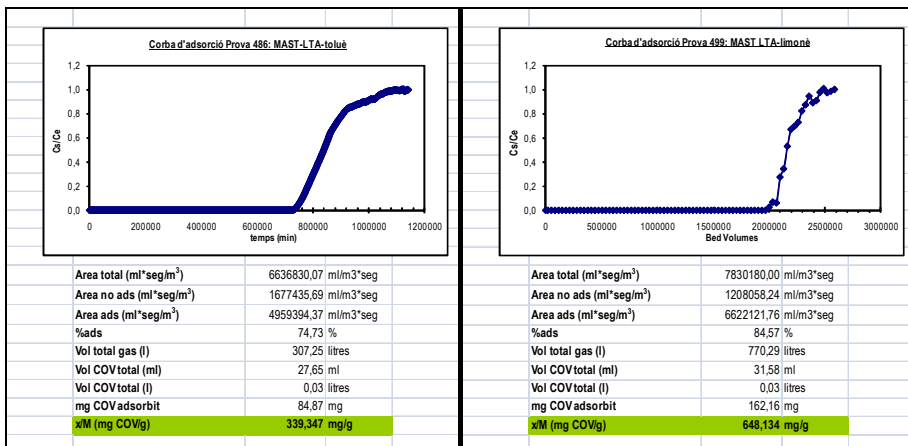


III.II Curvas de ruptura de eliminación de COVs con el MAST-Micro y los materiales obtenidos a partir de su tratamiento

Curvas de ruptura y datos experimentales de las muestras presentadas en el capítulo 6.







III.III Curvas de ruptura de eliminación de COVs con el MAST-Micro y los materiales obtenidos a partir de su tratamiento después de su regeneración

Curvas de ruptura y datos experimentales de las muestras presentadas en el capítulo 6.

