

**TRANSFORMACIÓN TERMOQUÍMICA DE NEUMÁTICOS USADOS EN  
UNA SOLA ETAPA EN ATMÓSFERA DE CO<sub>2</sub>, PARA LA OBTENCIÓN DE  
CARBÓN ACTIVADO**

**LUISA FERNANDA CARDONA ÁLVAREZ**

**UNIVERSIDAD PONTIFICIA BOLIVARIANA**

**ESCUELA DE INGENIERÍAS**

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**MEDELLÍN**

**2014**

**TRANSFORMACIÓN TERMOQUÍMICA DE NEUMÁTICOS USADOS EN  
UNA SOLA ETAPA EN ATMÓSFERA DE CO<sub>2</sub>, PARA LA OBTENCIÓN DE  
CARBÓN ACTIVADO**

**LUISA FERNANDA CARDONA ÁLVAREZ**

**Trabajo de grado presentado para optar al título de  
INGENIERO QUÍMICO**

**Director  
MARILUZ BETANCUR VÉLEZ  
Doctor en Ingeniería**

**UNIVERSIDAD PONTIFICIA BOLIVARIANA  
ESCUELA DE INGENIERÍAS  
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA  
MEDELLÍN**

**2014**

**Nota de Aceptación**

---

---

---

---

*Mariluz B*

\_\_\_\_\_  
**Ph.D. Mariluz Betancur Vélez**

\_\_\_\_\_  
**Jurado**

\_\_\_\_\_  
**Jurado**

**Medellín, Octubre de 2014**

## DEDICATORIA

*Dedico este trabajo especialmente a Dios por iluminarme y guiarme en todo este recorrido.*

*A mi familia y amigos, por el apoyo y la motivación en la culminación de mi carrera.*

## **AGRADECIMIENTOS**

Ofrezco sincera gratitud a la directora del proyecto Ph.D Mariluz Betancur Vélez, quien ha compartido su conocimiento, tiempo y consejos valiosos. Agradezco su guía y la confianza que ha puesto en el desarrollo del trabajo de grado.

Además, agradezco a mis padres por su esfuerzo continuo y apoyo incondicional, sin los cuales no sería posible este logro.

Al Grupo de Investigaciones Ambientales GIA por su apoyo y disponibilidad en el proceso y en general a la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Pontificia Bolivariana por la formación que me han brindado, y a todos los que de alguna manera contribuyeron en la realización de este trabajo de grado.

## CONTENIDO

<b>RESUMEN</b> .....	<b>10</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>11</b>
<b>2. MARCO TEÓRICO</b> .....	<b>16</b>
2.1. NEUMÁTICOS USADOS.....	16
2.2. CARBÓN ACTIVADO .....	22
2.2.1. Generalidades .....	22
2.2.2. Aplicaciones .....	26
2.3. PROCESO DE ACTIVACIÓN DEL MATERIAL .....	28
2.3.1. Activación química.....	28
2.3.2. Activación física.....	30
<b>3. OBJETIVOS</b> .....	<b>34</b>
3.1. OBJETIVO GENERAL.....	34
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	34
<b>4. MATERIALES Y MÉTODOS</b> .....	<b>35</b>
4.1. MATERIA PRIMA .....	35
4.2. DEGRADACIÓN TERMOQUÍMICA .....	35
4.3. CARACTERIZACIÓN DEL CARBÓN ACTIVADO .....	37
4.3.1. Análisis elemental.....	38
4.3.2. Análisis inmediato.....	39

4.3.3.	Área superficial BET .....	41
4.3.4.	Porosimetría de mercurio .....	42
4.3.5.	Microscopia electrónica de barrido (SEM) .....	43
4.3.6.	Método de Boehm .....	44
4.3.7.	Adsorción de Níquel .....	46
<b>5.</b>	<b>ANÁLISIS Y RESULTADOS.....</b>	<b>47</b>
5.1.	CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA .....	47
5.1.1.	Caracterización MP una etapa .....	47
5.1.2.	Caracterización MP Dos Etapas.....	49
5.2.	RESULTADOS PARA EL CARBÓN ACTIVADO.....	50
5.2.1.	Resultados degradación termoquímica .....	50
5.2.2.	Resultados caracterización del carbón activado.....	52
5.3.	COMPARACIÓN DE LOS CARBONES ACTIVADOS OBTENIDOS EN AMBOS PROCESOS TERMOQUÍMICOS .....	63
<b>6.</b>	<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>73</b>
	<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>76</b>

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Composición de los neumáticos .....	17
<b>Tabla 2.</b> Análisis elemental de neumáticos .....	19
<b>Tabla 3.</b> Análisis próximo de neumáticos .....	19
<b>Tabla 4.</b> Resultados de área superficial obtenidos a partir de la activación de neumáticos usados .....	21
<b>Tabla 5.</b> Análisis elemental e inmediato de la materia prima.....	47
<b>Tabla 6.</b> Análisis elemental e inmediato de la materia prima usada en la activación en dos etapas. ....	50
<b>Tabla 7.</b> Porcentaje de conversión y producción .....	51
<b>Tabla 8.</b> Análisis elemental e inmediato del carbón activado .....	53
<b>Tabla 9.</b> Parámetros texturales del carbón activado en una etapa.....	54
<b>Tabla 10.</b> Resultados porcentaje de porosidad y densidad aparente obtenidos de la porosimetría de mercurio .....	58
<b>Tabla 11.</b> Resultados Método de Boehm .....	61
<b>Tabla 12.</b> Resultados análisis elemental e inmediato para ambos procesos termoquímicos .....	64
<b>Tabla 13.</b> Parámetros texturales de los carbones activados obtenidos.....	66
<b>Tabla 14.</b> Resultados del porcentaje de porosidad y densidad aparente obtenida de la porosimetría de mercurio.....	70
<b>Tabla 15.</b> Resultados Método de Boehm para ambos procesos termoquímicos .....	71

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Grupos oxigenados superficiales presentes en un carbón activado .....	24
<b>Figura 2.</b> Esquema de los dos procesos de activación física .....	31
<b>Figura 3.</b> Montaje del reactor de lecho fijo .....	37
<b>Figura 4.</b> Tipos de isothermas de adsorción .....	56
<b>Figura 5.</b> Isotherma de adsorción de N <sub>2</sub> (77 K) para activación en una etapa .....	57
<b>Figura 6.</b> Distribución de tamaño de poros obtenida a partir de porosimetría de Mercurio .....	58
<b>Figura 7.</b> Imágenes SEM de los carbones activados en una etapa .....	60
<b>Figura 8.</b> Isothermas de adsorción de N <sub>2</sub> (77 K) para ambos procesos termoquímicos .....	68
<b>Figura 9.</b> Distribución de tamaño de poros obtenida a partir de porosimetría de mercurio para ambos procesos termoquímicos .....	69
<b>Figura 10.</b> Imágenes SEM de los carbones activados en ambos procesos termoquímicos .....	70

## RESUMEN

Se realizó la producción de carbón activado por medio de la degradación termoquímica sin tratamiento previo de desvolatilización (una etapa) de neumáticos usados en un reactor de lecho fijo empleando como agente de activación  $\text{CO}_2$ . Se investigó la capacidad de adsorción de este carbón a través de diferentes técnicas de caracterización como análisis elemental e inmediato, área superficial BET, porosimetría de mercurio, microscopia electrónica de barrido (SEM), método de Boehm y adsorción de Níquel. La conversión del neumático en carbón activado fue del 78 % para una temperatura de reacción de 900 °C y un flujo volumétrico de  $\text{CO}_2$  de 100 mL/min y un tiempo de reacción de 180 minutos. Bajo estas condiciones el carbón activado resultante presentó un área superficial BET de 418  $\text{m}^2/\text{g}$  y una estructura porosa de tipo mesoporoso. Con respecto a los resultados de adsorción de níquel se obtuvo a temperatura de 28 °C, pH de 6, tiempo de contacto 24 horas y velocidad de agitación de 150 rpm una remoción del 50 % del ión metálico en solución acuosa. Finalmente los resultados obtenidos demuestran que el carbón activado obtenido presenta un desarrollo considerable de porosidad y área superficial, comparables incluso a carbones activados igualmente obtenidos a partir de neumáticos usados en dos etapas (pirólisis y activación).

**Palabras Claves:** Adsorción, degradación termoquímica, carbón activado, neumáticos usados, porosidad.

## 1. INTRODUCCIÓN

Uno de los residuos que más caracterizan a las sociedades desarrolladas modernas, tan dependientes del automóvil, son los neumáticos usados. Es cierto que en principio estos residuos no generan ningún peligro inmediato, sin embargo, la producción en grandes cantidades sin ningún tipo de gestión adecuada y eficaz, consideran una grave problemática desde la perspectiva de disposición de residuos (1).

La población mundial ha superado la barrera de los 7 mil millones de habitantes, repartidos en aproximadamente 200 países, los cuales se enfrentan a la proliferación de desechos provenientes no sólo de neumáticos usados (por el aumento en el uso del automóvil) sino también de residuos sólidos urbanos. El automóvil se ha convertido en un medio indispensable de transporte para muchos hogares en todo el mundo (2) y como resultado alrededor de 1400 millones de neumáticos nuevos se venden cada año (3), generando cerca de 1000 millones de neumáticos usados, que en unidades en peso, se traduce aproximadamente en 17 millones de toneladas (4).

En 2010, la UE produjo alrededor de 4.5 millones de toneladas de neumáticos, lo que representa el 26.5 % de la producción mundial. De esta cantidad, se considera que más de 3.2 millones de toneladas de neumáticos usados se descartan anualmente (3). Por su parte, en América del Norte se descartan alrededor de 2.5 millones de toneladas, mientras que en Japón 1 millón de toneladas se generan anualmente (5). En términos generales es posible afirmar que en promedio, en los países desarrollados se genera un neumático anual por persona (3).

En Colombia, una parte importante de los neumáticos usados generados son quemados a cielo abierto con el fin de extraer el entramado metálico o, bien, incinerados en hornos industriales para aprovechar su contenido energético (6). Se calcula que, al año, se consume un promedio de entre 4.5 y 5.5 millones de neumáticos en el país (7); la generación de neumáticos usados asciende aproximadamente a 61000 toneladas por año, siendo almacenados en depósitos clandestinos, techos o patios de casas de vivienda y en espacios públicos (lagos, ríos, calles y parques) con graves consecuencias en términos ambientales, económicos y sanitarios (8). El almacenamiento de neumáticos usados promueve el crecimiento de plagas e insectos, provocando no sólo un alto riesgo de incendio, que a su vez puede ser difícil de extinguir, sino también un importante impacto ambiental debido a las emisiones no controladas de compuestos potencialmente perjudiciales a la atmósfera, el suelo y las aguas subterráneas, tales como monóxido de carbono, compuestos azufrados y clorados y otras sustancias químicas de alto impacto ambiental (3). Asimismo, el almacenamiento de los neumáticos puede afectar a la salud del hombre debido a la proliferación de enfermedades como el dengue y la fiebre amarilla; además del impacto en el suelo, los recursos naturales renovables y el paisaje (9).

La incorrecta gestión de los neumáticos usados que lleva a la contaminación ambiental, se ha convertido en un serio desafío tecnológico, económico y ecológico debido a que el neumático es diseñado para soportar condiciones mecánicas y de temperatura extremas, que lo convierten en un material altamente resistente a la biodegradación, la descomposición fotoquímica, la acción de agentes químicos y las altas temperaturas (10). Los neumáticos soportan duras condiciones climáticas como el ozono (el factor más dañino de los cauchos), la luz y las bacterias; son polímeros termoestables por lo que no se pueden fundir y separar en sus componentes químicos originales, dificultando su tratamiento posterior y/o su eliminación. Una de las alternativas

para resolver este problema es el reciclaje y la reutilización de los neumáticos usados (3; 11). Debido a su alto poder calorífico, entre 30 y 40 MJ/kg, los neumáticos usados han sido ampliamente utilizados en aplicaciones energéticas, como combustible en las centrales termo-eléctricas, hornos de cemento y plantas de producción de pulpa y papel entre otros. Estos usos han demostrado la capacidad para extraer energía de los neumáticos de una manera ambientalmente aceptable (3). Asimismo, ha sido utilizado en la construcción de barreras de autopistas, muros de contención, elaboración de piezas de caucho, protección de muelles y barcos, como materas/macetetas en viveros, en parques infantiles, uso en asfaltos modificados, como aditivos para pistas y canchas deportivas, entre otros (12).

A través de los años, algunos investigadores han venido aplicando técnicas como la licuefacción, la desvulcanización y tratamientos termoquímicos como la combustión, la pirólisis y la gasificación de este residuo con el fin de aprovechar su poder calorífico, el residuo carbonoso o los líquidos que pueden quedar después de estos procesos. En este sentido, existen algunos trabajos relacionados con la obtención de carbones activados, con etapa previa de pirólisis y posterior activación física, así como sin etapa de desvolatilización (12).

Investigadores como Lehmann et al. (13), Ogasawara et al. (14), Teng et al. (15) y Betancur et al. (16), han informado sobre la posibilidad de obtener una matriz carbonosa con buenas características de porosidad a partir de neumáticos usados sin etapa previa de desvolatilización. En sus experimentos, las activaciones del neumático se realizaron con variaciones en los tiempos de residencia y en los flujos del agente gasificante como el de vapor de agua y/o el CO<sub>2</sub>, a partir de diferentes temperaturas de reacción. Los resultados obtenidos en este proceso sin etapa de desvolatilización se comparan con los procesos que bajo las mismas condiciones experimentales tienen en cuenta la

etapa previa de pirólisis, mostrando así que el proceso de activación física en una sola etapa presenta una serie de ventajas para los carbones activados obtenidos. Estos trabajos encontraron, a partir de pruebas de adsorción que estos carbones activados resultantes presentan propiedades similares en comparación con algunos carbones activados comerciales.

En términos generales el procedimiento de activación física en una sola etapa presenta una mayor probabilidad de ser aplicado a escala industrial, teniendo en cuenta que es un proceso más corto y con menor demanda energética debido a que son menos las etapas de proceso en comparación con lo realizado por otros investigadores en dos etapas.

El carbón activado producido a partir de neumáticos usados es una opción para la remoción de contaminantes generados por muchas industrias que producen aguas residuales. Una solución doblemente eficaz para este tipo de contaminaciones ambientales es convertir los neumáticos usados en materiales carbonosos como adsorbentes. Por un lado, se usa un residuo de difícil disposición y por otro lado, se obtiene un material adsorbente de alta potencialidad en el sector ambiental (17). La capacidad de adsorción de este producto sólido resultante puede ser probada en diversas aplicaciones como lo son la remoción de especies orgánicas e inorgánicas de los efluentes generados en los procesos industriales, como adsorbentes en el tratamiento de agua potable y residual con el fin de remover agentes contaminantes orgánicos, en la remoción de hidrocarburos halogenados, pesticidas en agua potable, metales pesados como cromo, plomo y cobre, y tintas, entre otros (12).

La línea de Gestión y Valorización de Residuos del Grupo de Investigaciones Ambientales (GIA), ha realizado diferentes estudios desde el año 2001 para la valorización de los neumáticos usados y otros residuos de difícil manejo. De

esta manera, este Grupo de Investigación presenta la experiencia y capacidad para liderar proyectos de investigación de esta índole buscando la optimización de los procesos de valorización y la generación de conocimiento. Así pues, la degradación termoquímica de neumáticos usados para la obtención de productos de alto valor añadido (12; 18) se ha consolidado en uno de los ejes principales de investigación de la línea. La obtención de carbón activado en una sola etapa ha sido objeto de estudio en proyectos anteriores (16) habiéndose evidenciado el potencial para la purificación de efluentes o vertimientos industriales, con propiedades similares a las de un carbón activado de alta calidad (6).

De acuerdo con lo anterior, la presente investigación se basa en la continuación de las investigaciones para el aprovechamiento de los neumáticos usados en la producción de carbón activado por medio de la transformación termoquímica con  $\text{CO}_2$  en una sola etapa con el objetivo de compararlo y analizarlo con los carbones obtenidos por gasificación con  $\text{CO}_2$  en dos etapas.

## 2. MARCO TEÓRICO

### 2.1. NEUMÁTICOS USADOS

El neumático tiene una estructura compleja al estar formado por materiales principales que, en su conjunto le confieren las características necesarias a su función y seguridad. Como ya se explicó en la introducción, la separación de los materiales originales que componen el neumático es difícil; por tal motivo, un enfoque de reciclaje de estos materiales debe considerar la mejor manera de aprovecharlos en conjunto. Aunque inicialmente el neumático usado no representa un peligro inmediato, la eliminación inadecuada o la producción en grandes cantidades, pueden contaminar gravemente el medio ambiente o causar problemas cuando no son tratados adecuadamente (3; 19).

En base libre de acero, los neumáticos están principalmente hechos de caucho (60 - 65 %) y negro de carbón (CB) (25 - 35 %). El porcentaje restante se debe a la adición de un aceite diluyente (una mezcla de hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos nafténicos y parafínicos), a fin de ablandar la goma y para mejorar la trabajabilidad); y ciertas cargas inorgánicas debido a la adición de aceleradores, catalizadores y cargas (*fillers*), que se añaden durante el proceso de fabricación del neumático (3). Los aceleradores se añaden normalmente al final del ciclo de mezcla cuando la temperatura interna está cayendo.

En términos generales, los materiales de caucho pueden ser considerados como hidrocarburos sólidos  $C_xH_y$  en presencia de algunos materiales fibrosos. Esta fracción de caucho corresponde a una mezcla de caucho natural (NR) y

caucho sintético (SR), tales como caucho de butilo (BR) y el copolímero estireno-butadieno (SBR). El caucho natural tiene propiedades elásticas y es un elemento esencial en el neumático. La fracción de caucho presente en el neumático puede ser referida a una mezcla de polímeros elásticos que se caracterizan por la presencia de una estructura de red que pueden ser deformados temporalmente cuando se somete a fuerzas externas. Según el grupo de estudio internacional del caucho, 24.37 millones de toneladas de caucho se produjeron en 2010, de esta cantidad, 10.38 millones de toneladas (42 %) fueron NR y los restantes 13.99 millones de toneladas (58 %) fueron SR (3).

El negro de carbón, es un carbono amorfo de estructura cuasi-grafítica, que se produce principalmente por la combustión parcial de hidrocarburos fósiles. La presencia de CB en el proceso de manufactura del neumático se debe al efecto como reforzante, lo que da la resistencia a la abrasión de la mezcla de cauchos presentes en el neumático (3). En la Tabla 1 se muestra la composición típica de los neumáticos de automóvil y camión:

**Tabla 1.** Composición de los neumáticos (20)

<b>Composición (% en peso)</b>	<b>Neumático de automóvil</b>	<b>Neumático de camión</b>
Caucho natural	14	27
Caucho sintético	27	14
Negro carbón	28	28
Acero	14 - 15	14 - 15
De telas, de relleno, aceleradores y antiozonantes	16 - 17	16 - 17

En términos generales, se puede decir que más de un centenar de diferentes compuestos se añaden en la manufactura del neumático en función de la marca específica y del tipo de neumático (automóvil, motocicleta, camión, tractor, etc.). La fabricación del neumático implica el proceso de vulcanización, una reacción irreversible, que se da principalmente entre los productos de elastómero (caucho) y el azufre, en presencia de una serie de catalizadores, dando lugar a reticulaciones entre las cadenas moleculares de los elastómeros y a la formación de una red química tridimensional. Los elastómeros reticulados son materiales sólidos termoestables, insolubles e infusibles, que le confieren una alta resistencia y elasticidad al neumático para soportar las altas exigencias a las que son sometidos; pero que por otro lado, dificultan su posterior tratamiento. Por lo general, el contenido de azufre en el neumático puede alcanzar 1.5 % en peso. Este elemento se añade junto con ZnO y ácido esteárico, para controlar el proceso de vulcanización y también para mejorar las propiedades físicas del caucho. Otros compuestos inorgánicos incluyen rellenos de arcilla, calcio y carbonatos de magnesio y silicatos, así como una variedad de materiales de pigmentos inorgánicos (3).

Un compendio de análisis elemental e inmediato del caucho de neumático ha sido informado por varios autores como se muestra en la Tabla 2 y en la Tabla 3 respectivamente; se puede observar como las diferencias entre los distintos análisis son mínimas, y pueden ser debido a la diferente procedencia y utilización del material de partida.

**Tabla 2.** Análisis elemental de neumáticos

<b>Investigador</b>	<b>C (%)</b>	<b>H (%)</b>	<b>N (%)</b>	<b>S (%)</b>	<b>O (%)</b>
González et al.,2006 (21)	88.6	8.3	0.4	1.4	1.3
Zabaniotou et al., 2004 (22)	71	-	-	2.8	13.3
Li et al., 2005 (23)	84.1	6.7	0.5	1.5	-
Ariyadejwanich et al., 2003 (24)	84.2	12	1.1	2.1	-
Sainz-Díaz &Griffiths, 2000 (25)	78.8	8.4	-	1.5	-
Murillo et al., 2006 (26)	88.6	8.3	0.4	1.4	-
Lehmann et al., 1998 (13)	87.2	7.6	0.2	1.6	0.9
Betancur et al., 2009 (16)	87.1	7.5	0.5	1.5	-
Teng et al., 1995 (15)	88.1	7.9	0.5	2.1	-

**Tabla 3.** Análisis próximo de neumáticos

<b>Investigador</b>	<b>Carbono fijo (%)</b>	<b>Volátiles (%)</b>	<b>Ceniza (%)</b>	<b>Humedad (%)</b>
González et al.,2006 (21)	29.5	61.9	8	0.7
Zabaniotou et al., 2004 (22)		7.3	20	14
Li et al., 2005 (23)	32.3	62.6	4.3	1.1
Ariyadejwanich et al., 2003 (24)	-	-	-	-
Sainz-Díaz &Griffiths, 2000 (25)	-	-	10.1	5.3
Murillo et al., 2006 (26)	31.1	64.1	3.8	0.9
Lehmann et al., 1998 (13)	27.7	68.8	3	0.5
Betancur et al., 2009 (16)	30	65.6	3.6	0.8
Teng et al., 1995 (15)	22	63.6	14	0.4

Como se mencionó anteriormente, algunas de las alternativas para la valorización de neumáticos usados se centran en procesos termoquímicos como la pirólisis, la gasificación y la combustión; los cuales se han estudiado ampliamente para la recuperación de energía y para la producción de materiales de alto valor comercial, tales como el carbón activado (16). El potencial de este carbón como posible adsorbente para varios contaminantes ha sido evaluado y se ha encontrado que presenta alto potencial, estimulando así el interés para su investigación (11).

Existen dos tipos de procesos principalmente empleados para la síntesis de carbones activados: la activación física (procesos térmicos) donde un material es sometido a reacción con agentes oxidantes como aire,  $O_2$ ,  $CO_2$ , y/o vapor de agua; y la activación química, en la cual el material se somete a un tratamiento con adición de productos químicos altamente oxidantes como el  $ZnCl_2$ ,  $H_3PO_4$ ,  $H_2SO_4$ ,  $KOH$ ,  $K_2S$ ,  $KSCN$ ,  $KMnO_4$ , durante o después del proceso de carbonización, que permite desarrollos de porosidad considerables en la matriz carbonosa (12).

La producción de carbón activado a partir de neumáticos usados ha sido investigada por varios autores, con marcadas diferencias en la porosidad de los productos finales. Esta variabilidad se ha atribuido principalmente a las diferencias en la pirólisis y a las condiciones de activación empleadas, y también a las características del caucho empleado, incluyendo el tamaño de partícula, y la composición, entre otras (27).

Otros investigadores han informado de la posibilidad de obtener una matriz de carbono con buenas características de porosidad a partir de los neumáticos usados sin una etapa previa de eliminación de sustancias volátiles. Este procedimiento presenta una mayor probabilidad de ser aplicado a escala

industrial, teniendo en cuenta que son menos las etapas del proceso en comparación con lo convencionalmente estudiado (16).

En la Tabla 4 se presentan algunos de los resultados de área superficial BET y volumen de poro ( $V_T$ ) obtenidos por investigadores que han realizado la activación del neumático usado con y sin etapa previa de pirólisis. Las diferencias en los resultados son debido al origen y la composición de la materia prima; y a las diferentes condiciones de operación a las cuales se realizó el proceso como son: el tiempo de activación, la temperatura, el agente activante. Algunas investigaciones han sido desarrolladas utilizando vapor de agua como agente activante en el proceso de activación física, obteniéndose mayores áreas superficiales. Los resultados de activación sin etapa previa de pirólisis muestran valores con buenas características de área superficial con menores tiempos de activación.

**Tabla 4.** Resultados de área superficial obtenidos a partir de la activación de neumáticos usados

Investigador	Área BET (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>T</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	T (°C)	t (min)	Agente activante
González et al.,2006 (21)	496	0.5	850	180	CO <sub>2</sub>
Zabaniotou et al., 2004 (22)	432	1.1	970	120-150	CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O
Li et al., 2005 (23)	306	-	950	360	CO <sub>2</sub>
Ariyadejwanich et al., 2003 (24)	737	-	850	60-180	H <sub>2</sub> O
Sainz-Díaz &Griffiths, 2000 (25)	431	-	1000	300	CO <sub>2</sub>
Lehmann et al., 1998 (13)*	690	1.4	900	120	H <sub>2</sub> O
Betancur et al., 2009 (16)*	414	0.3	900	180	CO <sub>2</sub>
Teng et al., 1995 (15)*	179	-	900	-	CO <sub>2</sub>
Ogasawara et al., 1987 (14) *	1260	-	900	60	Helio- H <sub>2</sub> O

\*Resultados sin etapa previa de desvolatilización.

## **2.2. CARBÓN ACTIVADO**

### **2.2.1. Generalidades**

El carbón activado se refiere a una matriz de carbono porosa obtenida a través de un proceso de carbonización en el que previamente fueron liberados los compuestos volátiles, generando así, porosidad y una superficie interna específica característica de este material (28). Es preparado por la reacción de un precursor carbonoso con gases oxidantes, y algunas veces con la adición de productos químicos (por ejemplo, ácido fosfórico, cloruro de zinc o hidróxido potásico) durante y después de la carbonización para aumentar la porosidad (29).

Las características del carbón activado, junto con su química superficial (la naturaleza química de los átomos de carbono que lo componen), le dan la propiedad de atraer y atrapar ciertas moléculas del fluido que rodea al carbón. La unión entre el carbón y el adsorbato se lleva a cabo por medio de fuerzas de Van Der Waals. Éstas son relativamente débiles y, por lo tanto, reversibles (29).

El carbón activado tiene una naturaleza anfótera ya que en la superficie coexisten grupos de carácter ácido y básico. Dependiendo del pH del medio, el carbón puede adoptar un comportamiento ligeramente ácido o básico y, por ende, la carga neta de la superficie dependerá de la concentración relativa de estos grupos (30).

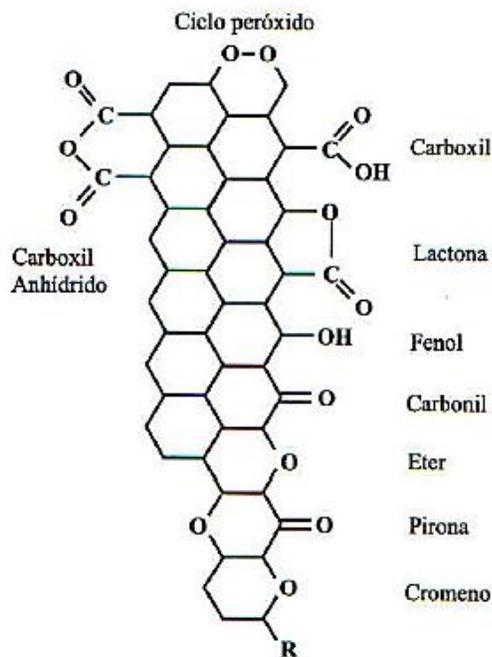
Atendiendo a la naturaleza de sus grupos funcionales superficiales, se consideran entonces:

- **Carbones ácidos:** Aquellos carbones que muestran un carácter ácido al reaccionar con cantidades apreciables de bases, pero no de ácidos. Generalmente se obtienen cuando el carbón activado, desgasificado a elevada temperatura y con vacío, o en atmósfera inerte, es expuesto a una corriente de oxígeno a temperaturas moderadas. También se obtienen por oxidación con oxidantes en fase gaseosa o acuosa (31).
- **Carbones básicos:** No se conoce con exactitud la estructura de los grupos funcionales responsables de este carácter básico, si bien se consideran ciertos óxidos, grupos amino y las capas grafénicas del carbón (31).

Adicionalmente, el carbón presenta un carácter hidrófobo, lo que permite gran afinidad por absorbentes no polares, incluyendo la mayoría de sustancias orgánicas, mientras que en medio acuoso la afinidad es limitada. Sin embargo, la adición de grupos superficiales polares puede incrementar el carácter hidrófilo y la mojabilidad del carbón activado (30).

La composición química del carbón activado es aproximadamente un 75 - 80 % en carbono, 5 – 10 % en cenizas, 6 % en oxígeno y 0.5 % en hidrógeno (28). El carbón activado presenta en su estructura átomos de carbono y además, grupos funcionales, principalmente de oxígeno y nitrógeno, y componentes inorgánicos responsables de las cenizas, todos ellos con un efecto importante en los procesos de adsorción. Los grupos funcionales se forman durante el proceso de activación por interacción de los radicales libres de la superficie del carbón con átomos tales como oxígeno y nitrógeno que pueden en parte provenir del precursor o de la atmósfera. La principal fuente de oxígeno en el carbón activado es la interacción con los gases oxidantes del proceso de activación como por ejemplo aire, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y/o vapor de agua, siendo este último el más común dada su mayor cinética de reacción (29).

Los grupos funcionales superficiales más comunes por su reactividad son el carboxílico, la lactona, el fenol, carbonilo y quinona. Estos grupos no pueden ser tratados como simples complejos orgánicos dado que puede haber interacciones entre ellos que transformen sus características. Los grupos funcionales superficiales dependen del tratamiento térmico realizado durante el proceso de elaboración del carbón activado, por lo que se dice que tratamientos a bajas temperaturas, menores a 700 °C, generan carbones activos tipo ácido, mientras que tratamientos a temperaturas superiores a 700 °C son de carácter básico. Los grupos funcionales superficiales de mayor influencia en el fenómeno de adsorción son los oxigenados los cuales se presentan a continuación (32):



**Figura 1.** Grupos oxigenados superficiales presentes en un carbón activado  
(33)

La presencia de grupos oxigenados de carácter ácido (carboxílico, lactona, fenol, quinona y carbonilo) permiten que el carbón activado tenga más afinidad por moléculas de tipo polar y por algunos compuestos básicos (32).

Por otro lado, el carbón activado posee una estructura micro-cristalina, que da lugar normalmente a una distribución de tamaño de poro bien determinada. El carbón activado tiene una gran variedad de tamaños de poros, que se clasifican de acuerdo a su función, en poros de adsorción y poros de transporte. Otra clasificación de los poros, es el de la IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), que se basan en el diámetro de los mismos, de acuerdo a lo siguiente:

- Microporos: menores a 2 nm
- Mesoporos: entre 2 y 50 nm
- Macroporos: mayores a 50 nm (típicamente de 200 a 2000 nm)

Los microporos tienen un tamaño adecuado para retener moléculas pequeñas que aproximadamente corresponden a compuestos más volátiles que el agua, tales como olores, sabores y muchos solventes. Los macroporos atrapan moléculas grandes, tales como las que son cloradas o las sustancias húmicas (ácidos húmicos y fúlvicos) que se generan al descomponerse la materia orgánica.

Los mesoporos son los apropiados para moléculas intermedias entre las anteriores. Por lo tanto la capacidad de un carbón activado para retener una determinada sustancia no solo depende de su área superficial, sino también de la proporción de poros internos que tenga dicho carbón, y del tamaño de los mismos (un tamaño adecuado para un poro debe oscilar entre 1 y 5 veces el diámetro de la molécula a retener). La distribución del tamaño del poro

depende fundamentalmente de tres factores: el origen de la materia prima, el tipo de activación, y la duración del proceso de activación (28).

El carbón activado se obtiene por carbonización y activación de materiales orgánicos, prácticamente cualquier material orgánico con contenido relativamente alto de carbono es susceptible de ser transformado en carbón activado. No obstante, las propiedades del producto final dependerán de la naturaleza del material precursor utilizado, del agente activante y de las condiciones del proceso de activación; especialmente materiales de origen vegetal, hullas, lignitos y turbas, con el fin de obtener un alto grado de porosidad y una importante superficie intraparticular. La elevada superficie específica facilita la adsorción física de gases y vapores de mezclas gaseosas o sustancias dispersas en líquidos (28; 31).

### **2.2.2. Aplicaciones**

La aplicabilidad del carbón activado en los procesos de adsorción viene dada fundamentalmente, por la naturaleza de la materia prima y el proceso de activación utilizado en la producción del mismo. Su capacidad adsorbente se ve favorecida por la estructura porosa y la interacción con adsorbatos polares y no polares, dada su estructura química, además las reacciones químicas en su superficie están influenciadas por centros activos, dislocaciones y discontinuidades, donde los carbones tienen electrones desapareados y valencias insaturadas presentando mayor energía potencial (28).

El carbón activado es considerado un adsorbente muy versátil por su alta superficie específica, su estructura porosa y por su capacidad de presentar diferentes tipos de naturaleza química en su superficie. Además, el tamaño y

la distribución de sus poros en la estructura carbonosa pueden ser controlados mediante algunas variables involucradas en el proceso para satisfacer diferentes necesidades en diferentes aplicaciones (29).

A grandes rasgos, es posible afirmar que el carbón activado tiene una amplia gama de aplicaciones tanto en polvo como granular en medio líquido y/o gaseoso (34). Los carbones activados granulares se suelen utilizar para eliminar los contaminantes presentes en líquidos. El consumo de carbón activado para las aplicaciones en fase líquida es muy elevado respecto al uso total de este material, siendo en algunos países de hasta el 80 % (29).

Algunas aplicaciones del carbón activado son: remoción de impurezas que le dan color, olor y sabor al agua potable y tratamiento de agua en procesos industriales, recuperación de solventes, purificación de aire y gases, eliminación de olores en lugares cerrados, refrigeradores, mejoramiento de olores y sabores en alimentos, recuperación de oro y plata, en procesos de catálisis, para la decoloración de azúcares, mieles y caramelos; decoloración de licores, jugos, vinagres; industrias de aceites entre otras aplicaciones (29).

- **Adsorción de Níquel**

La contaminación ambiental debido a los metales pesados es causada por las aguas residuales de plantas de galvanoplastia, minería, tintes y la fabricación de aleaciones. La presencia de los metales en el ambiente es una preocupación importante debido a su toxicidad y la amenaza por la vida humana y para el medio ambiente, especialmente cuando exceden los niveles de tolerancia debido a que los metales pesados no son biodegradables y tienden a acumularse en los organismos vivos, causando diversas enfermedades y trastornos (35; 36).

En este contexto, la recuperación de metales pesados de aguas residuales se ha convertido en un tema importante de investigación. Varios métodos están disponibles para la eliminación de iones metálicos a partir de soluciones acuosas. Estos son de intercambio iónico, extracción con disolvente, ósmosis inversa, precipitación y adsorción (37). Particularmente, la adsorción con carbones activados ha sido cada vez más aplicada para la eliminación de metales pesados de agua potable y aguas residuales. Los carbones activados exhiben una gran capacidad de adsorción, debido a sus estructuras de poros altamente desarrollados que se caracterizan por grandes áreas superficiales específicas y a la naturaleza química de su superficie. La creciente demanda internacional de este adsorbente, principalmente debido a su uso en aplicaciones relacionadas con el medio ambiente, ha llevado a la búsqueda de materias primas de bajo costo y de carácter renovable (35; 38).

## **2.3. PROCESO DE ACTIVACIÓN DEL MATERIAL**

Como fue mencionado anteriormente, la activación se puede lograr por medios físicos o por medios químicos. A continuación se describen cada uno de estos procesos:

### **2.3.1. Activación química**

La activación química es un proceso en el que la carbonización y la activación tienen lugar en una sola etapa, llevada a cabo por el efecto conjunto de temperatura y descomposición química por causa del precursor que fue

previamente impregnado con el material. En un procedimiento usual, el material de partida se impregna y se mezcla con el agente activante en solución concentrada. Una vez impregnado, se degrada térmicamente en ausencia de aire (pirólisis), dando lugar a la liberación de la materia volátil del residuo. El producto carbonizado se enfría y se lava para eliminar el agente activante, que a su vez puede ser reciclado. Durante el proceso de pirólisis, el agente activante debe limitar la formación de alquitranes en la superficie del material de modo que no existan poros bloqueados (31).

El mecanismo de activación se puede resumir como sigue: durante la impregnación el agente químico alcanza el interior de la partícula del precursor y produce la deshidratación del material (demostrada por pérdida de peso), salida de materia volátil, debilitamiento de la estructura, incremento en la elasticidad e hinchamiento de la partícula (32).

Los agentes activantes más habituales son:  $ZnCl_2$ ,  $H_3PO_4$ ,  $H_2SO_4$ ,  $KOH$ ,  $K_2S$ ,  $KSCN$ ,  $KMnO_4$ . La activación química suele llevarse a cabo a temperaturas entre los 400 y 800 °C, dependiendo de la distribución de tamaño de poros y del grado de impregnación conseguido. Por último, los carbones activados se lavan con agua y ácidos minerales para eliminar el exceso de agente activante, las cenizas solubles y los óxidos básicos que se forman durante la carbonización y que pueden bloquear la estructura porosa desarrollada (31).

Un factor importante en la activación química es el grado o coeficiente de impregnación, es decir, la relación entre el agente activante y el precursor de partida seco. El grado de impregnación es, en principio, una medida del grado de activación química, similar a como lo es la magnitud de quemado en la activación física (usualmente llamado *burn-off*). La distribución del tamaño de poro en el producto final obtenido depende ampliamente de esta variable. A veces el producto obtenido en la activación química se somete a una

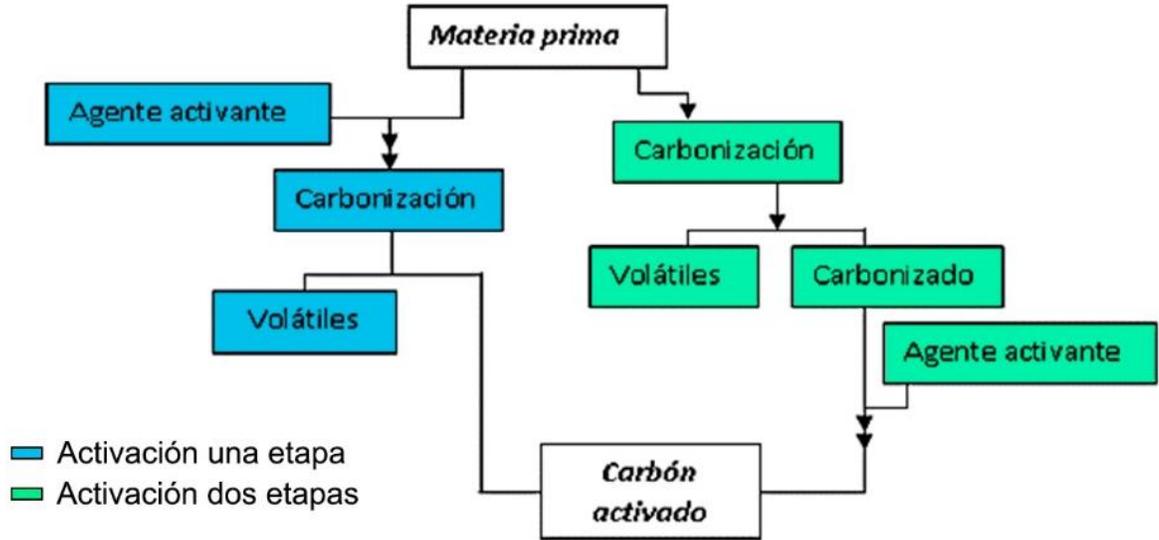
activación posterior con vapor, para aumentar el porcentaje correspondiente a la fracción de poros más anchos (31).

### **2.3.2. Activación física**

Llamada también activación térmica, es un proceso en el cual el producto carbonizado desarrolla una estructura porosa a nivel nanométrico con una gran área superficial, debido a la presencia de un agente oxidante gaseoso que genera porosidad a partir de la oxidación parcial, también llamada gasificación, del material carbonoso. Tal y como ya fue introducido anteriormente, este proceso puede ser llevado a cabo en una o dos etapas, es decir, realizando la activación a la vez que se obtiene el carbonizado, y realizando la activación en un proceso posterior una vez ya fue realizada la carbonización.

En la Figura 2 se presenta un esquema de los dos procesos de activación física en una o dos etapas. En la activación en una etapa (o activación directa) la materia de partida se introduce en el equipo de procesamiento y la carbonización y la gasificación del carbonizado ocurren de manera secuencial en el mismo equipo. Este método generalmente se desarrolla en reactores continuos y se utiliza para precursores con alto contenido en carbono (39).

En la activación en dos etapas se realiza inicialmente la carbonización de la materia prima; el carbonizado obtenido es retirado y se lleva posteriormente a otro reactor, donde se realiza el proceso de activación (39).



**Figura 2.** Esquema de los dos procesos de activación física (39)

- **Etapas de carbonización**

La carbonización se refiere a la degradación térmica de la materia prima, es decir, a la formación del carbonizado y la liberación de los compuestos volátiles. La temperatura de carbonización es, en la mayoría de los casos, entre 500 y 800 °C, siendo el análisis termo-gravimétrico en atmósfera inerte quien indica con mayor precisión este valor. Esta etapa del proceso es importante en la preparación de la estructura porosa para su posterior activación.

Así pues, en la etapa de carbonización se calienta el material de partida en atmósfera inerte a una temperatura que garantice la total desvolatilización del material, teniendo en cuenta que altas temperaturas favorecen los fenómenos que conducen a pérdida de porosidad. En esta etapa los compuestos volátiles son separados del carbono fijo del material siendo éste residuo sólido

enriquecido en carbono, el que será objeto de activación. La calidad y el rendimiento del carbonizado dependen del material de partida y de diferentes variables de operación, como la velocidad de calentamiento, la temperatura final, el flujo o la naturaleza del gas inerte, etc. Los átomos de carbono liberados de la estructura inicial del material se van agrupando, disponiéndose de forma irregular dejando huecos o intersticios entre ellas que dan lugar a una porosidad primaria (39).

- **Etapas de activación**

Mediante una activación posterior del producto carbonizado utilizando  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  vapor de agua y/o aire se consigue aumentar el nivel de porosidad en el producto obtenido. El desarrollo de la porosidad es debido a la penetración del agente oxidante en la estructura interna del carbonizado y la eliminación de parte de los átomos de carbono mediante una serie de reacciones que dan lugar a la apertura y el ensanchamiento de los poros inaccesibles. El proceso de activación controlada del carbonizado obtenido se realiza con valores de temperatura que pueden variar entre los  $800\text{ }^\circ\text{C}$  y  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  para el desarrollo adicional de la porosidad del carbón (39)

La activación con vapor de agua abre en primer lugar los poros obstruidos en el carbonizado, desarrolla microporosidad y después solo se sigue por la ampliación de los microporos desarrollados, lo que se traduce en menor desarrollo de la microporosidad y un mayor desarrollo de la meso y macroporosidad. Para el caso de la activación con  $\text{CO}_2$ , básicamente, desarrolla la microporosidad. A temperaturas superiores a  $750\text{ }^\circ\text{C}$  el vapor de agua y el dióxido de carbono son oxidantes moderados y eliminan los átomos de carbono en forma de  $\text{CO}$  y/o  $\text{CO}+\text{H}_2$  (39).

## Activación Física con CO<sub>2</sub>

Las reacciones principales del carbono con el CO<sub>2</sub> son endotérmicas, tal como se indica a continuación:



La activación con CO<sub>2</sub> implica una reacción menos rápida en comparación con la del vapor de agua y requiere temperaturas mayores (850 - 1100 °C) para alcanzar un grado similar de porosidad que el obtenido con vapor de agua. Al ser el CO<sub>2</sub> una molécula de mayor tamaño que la del vapor de agua, se produce una difusión más lenta a través de la estructura porosa del carbón, disminuyendo así la cantidad de microporos (28).

El carácter endotérmico del equilibrio anterior resulta beneficioso desde el punto de vista, que facilita un control preciso de las condiciones experimentales. La permanencia de los complejos superficiales oxigenados C(O) en la superficie interna del carbón inhibe parcialmente el proceso de activación, ya que bloquea los centros activos, limitando el acceso del CO<sub>2</sub> a éstos (40).

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1. OBJETIVO GENERAL**

Producir carbón activado a partir de neumáticos usados por medio de la degradación termoquímica con dióxido de carbono en una sola etapa.

#### **3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Realizar las pruebas de activación del neumático usado en una sola etapa.
- Determinar las características físicas y químicas del carbón activado obtenido.
- Comparar los carbones activados obtenidos a partir de los neumáticos usados por medio de la gasificación con CO<sub>2</sub> en una sola etapa y los obtenidos en dos etapas.

## **4. MATERIALES Y MÉTODOS**

### **4.1. MATERIA PRIMA**

La materia prima utilizada fue neumático usado triturado, que se adquirió en la empresa Mundo Limpio S.A (Medellín). La materia prima recibió un pretratamiento físico mediante tamizado, con el objetivo de obtener un tamaño de partícula de aproximadamente 0.6 mm, la cual pasa por malla #20 y es retenida en malla #30.

### **4.2. DEGRADACIÓN TERMOQUÍMICA**

Las condiciones de operación para la degradación termoquímica del neumático se establecieron de acuerdo con los resultados obtenidos previamente por el Grupo de Investigaciones Ambientales (GIA) y desarrollado para el CIDI denominado “Valorización de neumáticos usados por medio de su activación física” (Nro. de Radicado: 892-05-06-24), en el cual se investigó la activación física y se establecieron las variables óptimas del proceso como la temperatura, el tiempo de residencia y el flujo de gas para obtener una matriz carbonosa similar, en términos de porosidad y área superficial, al del carbón activado comercial.

La degradación termoquímica se realizó en un reactor de lecho fijo de acero inoxidable 316 de diámetro nominal igual  $\frac{3}{4}$ ", provisto con un horno eléctrico y un controlador de temperatura PID. Este reactor cuenta con un manómetro para monitorear la caída de presión dentro del sistema. El montaje del reactor se muestra en la Figura 3.

Se depositaron aproximadamente 17 g de neumático triturado en el centro del reactor ubicado dentro del horno. Se alimentó N<sub>2</sub> por 15 minutos para purgar el sistema y garantizar una atmósfera inerte en el interior del reactor. Posteriormente, se ajustó la temperatura del sistema a 900 °C alimentándose CO<sub>2</sub> durante 180 minutos con un flujo volumétrico de 100 mL/min. Los flujos volumétricos fueron controlados con los rotámetros adecuados para cada gas que estaban en conexión con el reactor y las pipetas de gas. Finalmente, se dejó enfriar el sistema y se pesó la muestra para calcular la pérdida de peso (% de conversión) y las fracciones resultantes del proceso (sólidos y líquidos), mientras que la fracción gaseosa fue calculada por diferencia.

Las variables que se controlan en el proceso de activación son: el flujo CO<sub>2</sub>, la temperatura y el tiempo de activación.

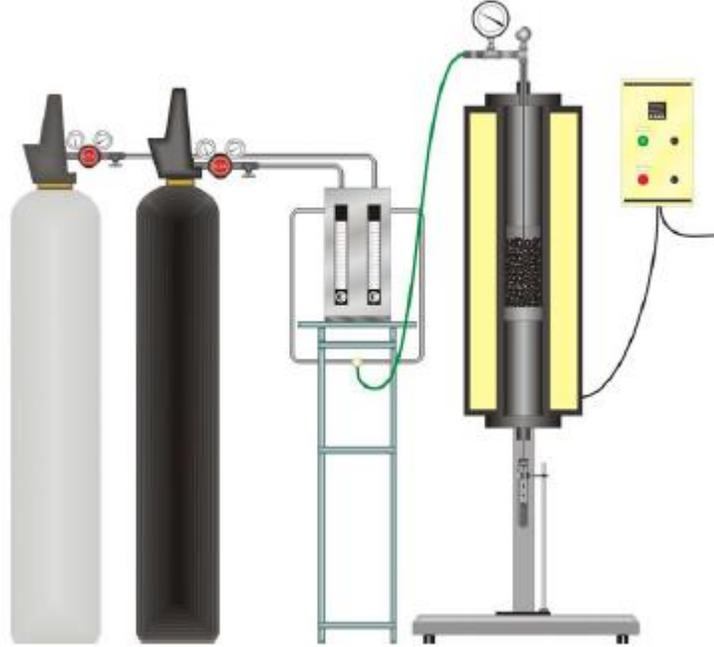
El porcentaje de conversión obtenido se calculó haciendo uso de la ecuación (1):

$$\%Conversion = \frac{w_1 - w_2}{w} \cdot 100\% \quad (1)$$

Donde:

w<sub>1</sub>: Peso de la muestra inicial (peso del neumático)

w<sub>2</sub>: Peso de la muestra final (peso del carbón activado)



**Figura 3.** Montaje del reactor de lecho fijo (12)

#### **4.3. CARACTERIZACIÓN DEL CARBÓN ACTIVADO**

A fin de tener una base sólida que permita la adecuada comparación entre diferentes materiales, la caracterización que se describe a continuación es la misma que presenta el carbón activado obtenido en dos etapas con el que se realizarán las comparaciones correspondientes. Este carbón fue producido previamente durante el desarrollo de un proyecto de investigación por el Grupo de Investigaciones Ambientales (GIA).

En la caracterización del carbón activado se realizaron diferentes pruebas como lo son: análisis elemental, análisis inmediato, área superficial BET,

porosimetría de mercurio, microscopia electrónica de barrido (SEM por su nombre en inglés: *scanning electron microscopy*), método de Boehm y adsorción de Níquel.

#### **4.3.1. Análisis elemental**

Este análisis, también llamado análisis último determina el contenido de la muestra en elementos como el carbono (C), hidrógeno (H), nitrógeno (N) y azufre (S). Este tipo de análisis es sumamente versátil y puede aplicarse a una amplia variedad de muestras de naturaleza orgánica e inorgánica tanto sólidas como líquidas, requiriendo para ello cantidades relativamente pequeñas de muestra (39). Este análisis fue realizado tanto para la materia prima como para los carbones activados obtenidos en el Instituto de Carboquímica del CSIC (Zaragoza –España).

Esta técnica se basa en la completa y rápida combustión de la muestra en corriente de oxígeno en presencia de un oxidante ( $V_2O_5$ ) a una temperatura aproximada de 950 °C. Los diferentes productos de la combustión pasan sucesivamente a través de un lecho oxidante de CuO (950 °C) que los transforma en  $NO_x$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$  y  $SO_2$ , y otro reductor de Cu metálico (500 °C) que transforma los óxidos de nitrógeno en  $N_2$ ; son separados por una columna cromatográfica polar y detectados y cuantificados por conductividad térmica, calibrando con sulfanilamida o un patrón semejante a las muestras.

### 4.3.2. Análisis inmediato

El análisis inmediato, conocido también como análisis próximo, se desarrolló para determinar los porcentajes de humedad, ceniza y materia volátil de las muestras y fue igualmente desarrollado en el Instituto de Carboquímica del CSIC (Zaragoza – España).

**Porcentaje de humedad:** Se determinó de acuerdo a la norma ASTM D 2867-09, la cual describe el siguiente procedimiento:

- Se coloca 1 - 2 g de la muestra en una cápsula, que previamente ha sido secada con tapa. La profundidad de la muestra en la cápsula no debe exceder de 1.25 cm.
- Se introduce la cápsula con la muestra y la tapa en un horno a una temperatura de 145 - 155 °C. Se deja secar hasta peso constante. Finalmente se enfría en un desecador a la temperatura ambiente y se pesa.
- El porcentaje de humedad se determina a partir de la ecuación (2):

$$\% \text{ Humedad} = \frac{C - D}{C - B} \cdot 100 \quad (2)$$

Donde:

C: Peso de la cápsula con la muestra húmeda (g)

D: Peso de la cápsula con la muestra seca (g)

B: Peso de la cápsula (g)

**Contenido total de cenizas:** El contenido total de cenizas se determinó según la norma ASTM D 2866-11, la cual indica el siguiente procedimiento:

- Se introduce el crisol en una mufla a una temperatura de 650 °C durante 1 h. Luego se coloca el crisol en el desecador, para enfriar a temperatura ambiente.
- Se seca la muestra respectiva hasta peso constante a 150 °C (3 h normalmente es suficiente).
- Se coloca la muestra en el crisol y se lleva a la mufla a 650 °C. Las cenizas requerirán de 3 a 16 h, dependiendo del tamaño y del tipo de muestra. Las cenizas pueden considerarse completas cuando se alcanza un peso constante.
- Se coloca el crisol en el desecador y deja enfriar a temperatura ambiente. El porcentaje de cenizas se calcula utilizando la ecuación (3):

$$\% \text{ Cenizas} = \frac{D - B}{C - B} \cdot 100 \quad (3)$$

Donde:

C: Peso del crisol con la muestra húmeda (g)

D: Peso de la cápsula con las cenizas de la muestra (g)

B: Peso del crisol (g)

**Materiales volátiles:** El contenido de materiales volátiles se determinó con el procedimiento descrito por la norma ISO-5623-1974, tal y como se describe a continuación:

Se pesa un crisol vacío ( $m_1$ ) con su tapa y luego un gramo de muestra conocida ( $m_2$ ) se coloca la tapa y se golpea ligeramente el crisol sobre una superficie dura y limpia hasta que la muestra forme una capa de espesor uniforme en el fondo del mismo. Se introduce en la mufla estabilizada a una temperatura de 900 °C el soporte lleno con los crisoles tapados que contienen la muestra y se deja dentro durante 7 min. Posteriormente, se saca el soporte con los crisoles de la mufla, se retiran del soporte y se enfrían rápidamente, tapados, primero sobre una superficie metálica y luego, en un desecador durante 15 minutos, finalmente se pesa ( $m_3$ ). El porcentaje de material volátil se calcula a partir de la ecuación (4):

$$\% \text{ Volátiles} = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \cdot 100 - \% \text{ Humedad} \quad (4)$$

Por otro lado, el contenido de carbono fijo es calculado por diferencia a partir de la ecuación (5):

$$CF = 100\% - \% \text{ Humedad} - \% \text{ Volátiles} - \% \text{ Cenizas} \quad (5)$$

#### 4.3.3. Área superficial BET

El método BET se utiliza para la determinación de la superficie específica de sólidos porosos. Durante el proceso de adsorción física, a presiones relativas bajas, los primeros sitios cubiertos son los más energéticos, los cuales

corresponden a los poros de menor diámetro. Este método se aplica a los datos obtenidos en la isoterma de adsorción de N<sub>2</sub> y permite una primera caracterización de sólidos porosos a partir del cálculo de la capacidad de adsorción en monocapa, n<sub>m</sub> (12):

$$\frac{P}{n(P_0 - P)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C - 1}{n_m C} * \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (6)$$

Donde:

P<sub>0</sub>: es la presión de saturación (Pa)

P: es la presión parcial de N<sub>2</sub> (Pa)

n: es la cantidad de N<sub>2</sub> adsorbida para cada presión relativa P/P<sub>0</sub> (moles)

n<sub>m</sub>: es la capacidad de adsorción de la monocapa (moles)

C es la constante de la ecuación de BET, la cual está relacionada exponencialmente con el calor de adsorción de la primera monocapa y en consecuencia su valor es un indicativo de la magnitud de las interacciones entre el adsorbente y el adsorbato.

#### 4.3.4. Porosimetría de mercurio

La porosimetría de mercurio revela información sobre la porosidad y la distribución de poros de un sólido en la región de los macroporos y mesoporos. El principio de la técnica se basa en forzar, bajo una presión creciente, la entrada del mercurio en los poros más pequeños (39). Esta técnica se realizó en un porosímetro de mercurio *Pore Master de Quantachrome* en el Instituto de Carboquímica del CSIC (Zaragoza – España).

El mercurio es un líquido que no humedece a la mayoría de los materiales salvo unos pocos metales, de modo que debe ser forzado dentro de los poros de los materiales. La medición del tamaño y del volumen de los poros se consigue inundando una muestra del material en cuestión debajo de una cantidad limitada de mercurio y luego aumentando hidráulicamente la presión. La disminución del mercurio libre, que es igual al que invadió los poros, se mide en función de la presión aplicada. Estos datos dan directamente el volumen de poros, y con la ayuda de un modelo de poro, permiten un cálculo simple de la distribución dimensional de los tamaños de los poros (41).

#### **4.3.5. Microscopia electrónica de barrido (SEM)**

La microscopía electrónica barrido está destinada principalmente a la observación superficial de materiales y proporciona una valiosa información acerca de la textura, tamaño y forma del material analizado. La aplicación de esta técnica aporta una información complementaria sobre la porosidad, en particular de los poros que están directamente abiertos al exterior (39).

El microscopio electrónico de barrido, utiliza electrones en lugar de luz para formar una imagen. Para lograrlo, el equipo cuenta con un dispositivo (filamento) que genera un haz de electrones para iluminar la muestra y con diferentes detectores se recogen después los electrones generados de la interacción con la superficie de la misma para crear una imagen que refleja las características superficiales de la misma, pudiendo proporcionar información de las formas, texturas y composición química de sus constituyentes (42). Estos análisis se realizaron igualmente en el Instituto de Carboquímica del CSIC (Zaragoza – España).

#### 4.3.6. Método de Boehm

Con el método Boehm se determinan los grupos funcionales superficiales en una muestra carbonosa que contienen oxígeno (12). El método usa bases de distinta fortaleza asumiendo que el bicarbonato sódico ( $\text{NaHCO}_3$ ) neutraliza ácidos carboxílicos, el carbonato sódico ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) neutraliza grupos carboxílicos y lactónicos, el hidróxido sódico ( $\text{NaOH}$ ) neutraliza ácidos carboxílicos, lactonas y fenoles, mientras que el etóxido sódico ( $\text{NaOC}_2\text{H}_5$ ) reacciona con todas las especies oxigenadas, incluso los ácidos extremadamente débiles (43). Esta técnica fue realizada en el Laboratorio del Grupo de Investigaciones Ambientales de la UPB, y el procedimiento empleado se describe brevemente a continuación:

**Grupos básicos:** Se pesa un gramo de muestra y se coloca en contacto con 50 mL de una solución de HCl 0.1 mol/L en un erlenmeyer cerrado y saturado con atmósfera de  $\text{N}_2$ . Posteriormente, se mantiene en agitación a 25 °C durante 48 horas. Después se filtra la mezcla, y se toma una alícuota de 25 mL del filtrado y se titula con una solución de NaOH 0.1 mol/L. El procedimiento se realizó por triplicado.

La cuantificación (mmol/mg) de los grupos básicos “ $Q_B$ ” es calculada a partir de la ecuación (7):

$$Q_B(\text{mmol/mg}) = \frac{((V_b - V_{am}) * f_c * M) * V_e}{V_{al} * m} \quad (7)$$

Donde:

$V_b$ : Volumen gastado para titular el blanco (mL)

$V_{am}$ : Volumen para titular la muestra (mL)

$f_c$ : Factor de corrección de la solución de NaOH

M: Concentración de NaOH

$V_e$ : Volumen de la solución de HCl utilizado (mL)

$V_{al}$ : Volumen de la alícuota del filtrado (mL)

m: Cantidad de muestra (g)

**Grupos carboxílicos:** Se pesa un gramo de la muestra y se coloca en contacto con 50 mL de solución de  $\text{NaHCO}_3$  0.1 mol/L en un erlenmeyer saturado con atmósfera de  $\text{N}_2$ . Posteriormente, se mantiene en agitación a 25 °C durante 24 horas. La mezcla se filtra y a una alícuota de 25 mL se le adiciona 40 mL de una solución de HCl 0.1 mol/L. Esta solución se somete a calentamiento para eliminar el ácido carbónico formado, posteriormente se enfría a temperatura ambiente para titularla con una solución de NaOH 0.1 mol/L. El procedimiento se realizó por triplicado.

**Grupos lactónicos:** Se pesa un gramo de la muestra y se coloca en contacto con 50 mL de solución de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0.05 mol/L en un erlenmeyer y saturado con atmósfera de  $\text{N}_2$ . Luego se mantiene en agitación a 25 °C durante 24 horas. La mezcla se filtra y a una alícuota de 25 mL se le adiciona 40 mL de solución de HCl 0.1 mol/L. Esta solución se somete a calentamiento para eliminar el ácido carbónico formado y posteriormente se enfría a temperatura ambiente para titularla con una solución de NaOH 0.1 mol/L saturada con  $\text{N}_2$ . El procedimiento se realizó por triplicado.

**Grupos fenólicos:** Se pesa un gramo de la muestra y se coloca en contacto con 50 mL de solución de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0.05 mol/L en un erlenmeyer y saturado con atmósfera de  $\text{N}_2$ . Luego se mantiene en agitación a 25 °C durante 24 horas. La mezcla se filtra y a una alícuota de 25 mL se le adiciona 40 mL de solución de HCl 0.1 mol/L. Esta solución se somete a calentamiento para eliminar el ácido carbónico formado y posteriormente se enfría a temperatura ambiente

para titularla con una solución de NaOH 0.1 mol/L saturada con N<sub>2</sub> (44). El procedimiento se realizó por triplicado.

#### **4.3.7. Adsorción de Níquel**

El equipo utilizado para realizar el experimento de adsorción en discontinuo consistió en un Shaker (DIMAQ). Las concentraciones de iones de Ni (II) en solución se determinaron por medio de un espectrofotómetro de adsorción atómica ICE 3000 Series AA Spectrometers.

Se utilizaron reactivos de calidad analítica y se preparó una solución patrón de concentración de 1000 ppm mediante la disolución de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O en agua desionizada.

El procedimiento para realizar esta experimentación, consistió en colocar en recipientes herméticamente cerrados 0.25 g de muestra del carbón activado y 25 mL de una solución de Níquel de concentración 20 ppm en el Shaker, con el fin de agitar los sistemas adsorbato – adsorbente y el blanco. Los ensayos se realizaron a 150 rpm, a una temperatura de 28 °C por un periodo de 24 horas, el diámetro de partícula del carbón activado fue de 0.2 < dp < 0.4 mm. Los ensayos de adsorción se llevaron a cabo a un pH 6.0 (el pH de las suspensiones se registró al inicio y al final). Una vez alcanzado el equilibrio, las suspensiones se filtraban y se determinó la concentración de equilibrio en solución de las especies metálicas (12). Se llevaron a cabo triplicados de las experiencias.

## 5. ANÁLISIS Y RESULTADOS

### 5.1. CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA

#### 5.1.1. Caracterización MP una etapa

En la Tabla 5 se presenta el análisis elemental e inmediato realizado al neumático usado utilizado como materia prima, donde se muestran los porcentajes en peso de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre; además del porcentaje en peso de humedad, cenizas y material volátil.

**Tabla 5.** Análisis elemental e inmediato de la materia prima

<b>Análisis Elemental (% en peso, base seca)</b>	<b>MP Neumáticos Usados</b>
Carbono	84.0
Hidrógeno	7.19
Nitrógeno	0.49
Azufre	1.42
Oxígeno (determinado por diferencia)	3.27
<b>Análisis Inmediato (%en peso, base húmeda)</b>	
Humedad	0.8
Cenizas	3.60
Volátiles	65.60
Carbono Fijo	30.00

El alto porcentaje de carbono (84.0 %) se debe a la composición química del neumático, el cuál además de presentar un alto contenido en hidrocarburos (CxHy) también contiene altos porcentajes de negro de carbón, tal y como se explicó anteriormente. Este último componente es el precursor para la

obtención de carbón activado, ya que facilita la formación de una estructura porosa, necesaria en los procesos de adsorción (45).

Comparando los resultados obtenidos con los presentados en el Tabla 3 por algunos investigadores, se encuentra que en la mayoría de los estudios el contenido en masa de carbono en el neumático es superior al 80 %. La composición del neumático obtenida en este estudio, 84.0 %, es similar a la reportada por Li et al. (23) y Ariyadejwanich et al. (24), que reportan composiciones de carbono de igual valor; otros autores reportan valores similares, Lehmann et al. (13) reporta composiciones de carbono de 87 %, mientras que Teng et al. (15) y Murillo et al. (26) obtuvieron composiciones de carbono de 88 %. Este porcentaje tan alto indica que el neumático cumple con algunas de las propiedades que deben poseer los precursores de carbón activado, como son: que sean materiales ricos en carbono, con bajo contenido en componentes inorgánicos y que no sufra degradación durante su almacenamiento (34).

Es posible que los negros de carbono presenten un alto contenido de azufre, no obstante el azufre encontrado en la composición elemental del neumático (1.42 %) se atribuye principalmente al adicionado en el proceso de vulcanización al cual es sometido el caucho para la conformación del neumático.

El carbono fijo comprende el negro de carbono utilizado en la fabricación de neumáticos, mientras que la materia volátil se compone principalmente de los materiales poliméricos. De igual forma, el contenido del material volátil, se asocia principalmente con los contenidos de hidrógeno y carbono orgánico presentes fundamentalmente en el material polimérico (12). El contenido de volátiles (65.6 %) y de carbono fijo (30.0 %) hace que los neumáticos usados sean una materia prima interesante, no sólo para su uso como combustible

sino también en procesos para obtener diferentes fracciones de productos sólido, líquido, y gaseoso como la pirólisis (46). Adicionalmente, materias primas con alta densidad y gran presencia de material volátil son necesarias para fortalecer la estructura del carbón activado y permitir la formación de poros, respectivamente (30). Como el 65 % del caucho de los neumáticos es materia volátil, esto es importante desde una perspectiva económica para recuperar los aceites y gases producidos para compensar la pérdida de rendimiento de carbón (13).

### **5.1.2. Caracterización MP Dos Etapas**

En la Tabla 6, se presentan el análisis elemental e inmediato del neumático utilizado para la obtención del carbonizado que tuvo un proceso de activación en dos etapas, donde se identifican el porcentaje de las fracciones en masa de los elementos carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre; y las fracciones en peso de humedad, cenizas y material volátil presentes en la materia prima.

Comparando los valores de las Tabla 5 y Tabla 6, se puede observar para el análisis elemental que las diferencias entre las materias primas son mínimas. El contenido de hidrógeno (entre 6 y 7 %) y la presencia de azufre (inferior al 2 %) se deben al proceso de vulcanización, al cual es sometido el caucho para la conformación del neumático. Por otro lado, del análisis inmediato se observa que el contenido de material volátil es superior al 60 % lo cual permite la formación de poros durante el proceso termoquímico. Las diferencias se presentan en el contenido de cenizas de las materias primas ya que el contenido en la MP de dos etapas (6.66 %) es el doble del contenido presente en la MP de una etapa (3.6 %).

**Tabla 6.** Análisis elemental e inmediato de la materia prima usada en la activación en dos etapas.

<b>Análisis Elemental (% peso, base seca)</b>	<b>MP Neumáticos Usados</b>
Carbono	81.72
Hidrógeno	6.54
Nitrógeno	0.55
Azufre	1.67
Oxígeno (determinado por diferencia)	2.81
<b>Análisis Inmediato (% peso, base húmeda)</b>	
Humedad	0.71
Cenizas	6.66
Volátiles	62.60
Carbono Fijo	30.03

**Fuente:** BETANCUR VÉLEZ, Mariluz. Obtención de carbón activado a partir de neumáticos usados mediante la incorporación de calcio y su aplicación en procesos de absorción. Medellín, 2010, 206 p. Tesis Doctoral.(Doctor en Ingeniería). Universidad Pontificia Bolivariana. Área Energía y termodinámica.

## 5.2. RESULTADOS PARA EL CARBÓN ACTIVADO

### 5.2.1. Resultados degradación termoquímica

En la degradación termoquímica de neumáticos usados realizada a las siguientes condiciones de operación: Flujo volumétrico de CO<sub>2</sub> de 100 mL/min, temperatura de activación 900 °C y tiempo de activación de 180 minutos, se obtuvieron tres productos: sólidos, líquidos y gases; en la Tabla 7 se presentan los resultados para el porcentaje de conversión de los neumáticos usados (a partir de la ecuación 1) y los porcentajes de producción de cada uno de los productos obtenidos para algunos de los ensayos realizados.

**Tabla 7.** Porcentaje de conversión y producción

<b>Ensayo</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>Promedio</b>	<b>Desviación Estándar</b>
<b>% Conversión</b>	78.1	77.5	78.2	78.0	0.37
<b>% Producción</b>					
<b>% Sólidos</b>	21.9	22.5	21.8	22.0	0.38
<b>% Líquidos</b>	46.4	49.9	47.6	48.0	1.79
<b>% Gases</b>	31.7	27.6	30.6	30.0	2.13

Para las condiciones experimentales utilizadas se obtuvo en promedio una conversión de 78 % (entendida como el porcentaje de desvolatilización); esta conversión se puede ver favorecida cuando se realiza el proceso a mayores temperaturas y con altos tiempos de activación. Por otro lado, se observa que la menor producción entre las fracciones resultantes, es la de sólidos, esto debido a que el proceso se realizó en presencia de un agente oxidante a altas temperaturas que por lo general, disminuyen la producción de sólidos y favorece la producción de líquidos y gases (46).

Estos resultados obtenidos son comparables con los reportados en la literatura por Betancur et al. (16), que obtuvo en un estudio sin etapa previa de pirólisis una conversión del 73 %. Respecto a los productos sólidos, líquidos y gaseosos (valores de 25 %, 48 % y 26 % respectivamente); estos porcentajes son similares a los obtenidos en esta investigación, siendo las pequeñas variaciones atribuidas a que hubo variaciones en la cantidad de muestra de neumático utilizada en el reactor. Otros investigadores como Ogasawara et al. (14) y Lehmann et al. (13), obtuvieron rendimientos entre 4 - 9 % cuando activaron con vapor de agua, mientras que Teng et al. (15) reportó rendimientos de 16 % activando con CO<sub>2</sub>. Dichos valores están por debajo del rendimiento obtenido en esta investigación el cual fue de 22 %, lo cual demuestra la influencia del agente activante y la materia prima en el proceso

de activación. Al realizar la activación con CO<sub>2</sub> a altas temperaturas se gasifica la matriz sólida resultante, favoreciendo la formación de poros en función del tiempo de reacción establecido.

### **5.2.2. Resultados caracterización del carbón activado**

El objetivo principal de la caracterización es determinar las propiedades del carbón activado, las cuales se relacionan directamente con su capacidad de adsorción. Entre las propiedades más relevantes para caracterizar el carbón activado se encuentran la densidad, el área superficial, el tamaño de partícula, la porosidad entre otras. La densidad proporciona información sobre el volumen de adsorbente que un peso dado de carbón activado puede ocupar. Carbones activados más densos tienen mayor capacidad de adsorción si la estructura porosa es la misma que la de sus similares más densos. El área superficial está relacionada directamente con la capacidad de adsorción del carbón activado. Adicionalmente, se sabe que al disminuir el tamaño de partícula de una masa fija de carbón su área superficial aumenta y como consecuencia, su capacidad de adsorción (30).

Los contenidos de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre; y los porcentajes en peso de humedad y cenizas se obtuvieron por medio de análisis elemental e inmediato realizado al carbón activado en una sola etapa, los resultados se presentan en la Tabla 8:

**Tabla 8.** Análisis elemental e inmediato del carbón activado

<b>Análisis Elemental (% en peso, base seca)</b>	<b>Carbón Activado 1 Etapa</b>
Carbono	83.87
Hidrógeno	0.12
Nitrógeno	0.19
Azufre	2.90
Oxígeno (determinado por diferencia)	0.0
<b>Análisis Inmediato (% en peso, base húmeda)</b>	
Humedad	1.78
Cenizas	12.69
Volátiles	1.71
Carbono Fijo	83.82

A través del análisis elemental se observa que después de la activación el contenido de carbono es superior al 80 % (incluso el carbono fijo), debido a que se lleva a cabo una reorganización de elementos en el material, haciendo que los compuestos volátiles sean liberados de la estructura carbonosa del material a la vez que se genera porosidad. Lo anterior se evidencia a partir del contenido de hidrógeno encontrado (0.12 %). Por otro lado, el porcentaje para el contenido de azufre incrementó sustancialmente en comparación al presentado por la materia prima, por lo que se concluye que no hubo mayor liberación de este compuesto durante el proceso de degradación termoquímica.

Según los resultados presentados en la Tabla 8, el 12.69 % hace referencia a los compuestos inorgánicos (identificados como ceniza) que quedan en el carbón activado. Estos elementos, afectan considerablemente la capacidad de adsorción de los carbones activados, ya que ocupan un lugar que no ofrece porosidad. Un bajo contenido de cenizas junto con altos contenidos de carbono fijo (83.82 %) favorecen la calidad del carbón activado (29; 47).

La capacidad de adsorción de los carbones activados está determinada por su estructura porosa, y su composición química correspondiente a los grupos funcionales de superficie (32). La distribución del tamaño de poro, área superficial BET, volumen de mesoporos ( $V_{\text{meso}}$ ) y volumen microporos ( $V_{\text{micro}}$ ), de las muestras se determinó a partir de isotermas de adsorción y desorción de  $N_2$  (77 K); en la Tabla 9 se presentan los resultados obtenidos para los carbones activados en una etapa.

**Tabla 9.** Parámetros texturales del carbón activado en una etapa

<b>Propiedad</b>	<b>Carbón Activado 1 Etapa</b>
<b>Área BET (<math>m^2/g</math>)</b>	418.2
<b><math>V_T</math> (<math>cm^3/g</math>)</b>	0.976
<b><math>V_{\text{meso}}</math> (<math>cm^3/g</math>)</b>	0.582
<b><math>V_{\text{micro}}</math> (<math>cm^3/g</math>)</b>	0.092

Teniendo en cuenta que el vapor de agua presenta una cinética de reacción más rápida que el  $CO_2$ , el área superficial BET encontrada en este trabajo es comparable con los estudios de activación realizados por diferentes investigadores; por ejemplo, Ogasawara et al. (14) directamente sin una etapa previa de pirólisis, encontró un carbón activado con una área de superficie de  $1260 m^2/g$ , en un entorno de helio con vapor de agua a  $900\text{ }^\circ C$  durante 1 h, sin embargo, obtuvo un rendimiento de sólo 9 % en peso de la muestra original de neumático. También, Lehmann et al. (13) reportó un área superficial de  $690 m^2/g$  a  $900\text{ }^\circ C$ , durante 120 min de tiempo de reacción y en atmósfera de vapor de agua (13). Por otro lado, el valor reportado por Betancur et al. (16) para el área superficial en los experimentos sin etapa previa de pirólisis fue de  $414 m^2/g$  con 180 minutos de tiempo de activación y flujo volumétrico de  $CO_2$  de  $150 mL/min$ . Así pues, estos resultados son bastante similares al valor obtenido en esta investigación. En general, el valor obtenido en la presente

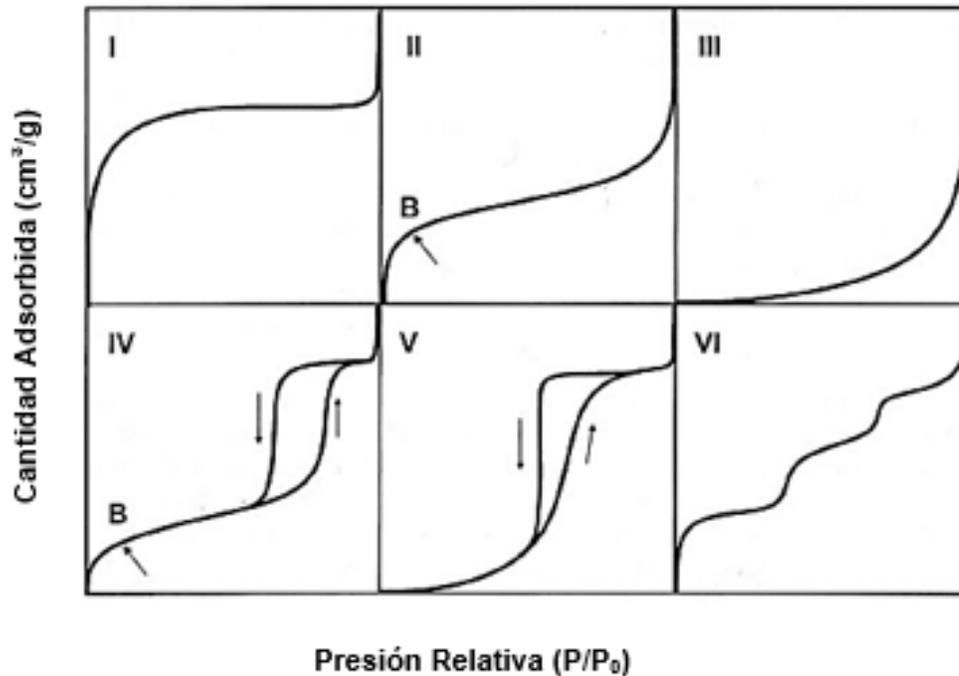
investigación se encuentra dentro del rango reportado en la literatura para carbones activados obtenidos a partir de neumáticos usados ( $400 - 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ ) (15), corroborando así que las propiedades de textura obtenidas pueden compararse en términos de área superficial con los carbones activados con etapa previa de pirólisis.

La isoterma de adsorción de  $\text{N}_2$  (77 K) correspondiente al carbón activado obtenido con  $\text{CO}_2$  a  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  para un tiempo de activación de 180 minutos se muestra en la Figura 5, y representa la cantidad de  $\text{N}_2$  que es adsorbida en una superficie a presión de equilibrio y a temperatura constante. En general, el estudio de la adsorción de un gas por un sólido se lleva a cabo para obtener información sobre la superficie específica y la estructura porosa del sólido (39). Dentro de la textura interna del carbón activado se distinguen dos tipos de superficie que se relaciona con la estructura porosa.

Las isotermas de adsorción física de un gas en un sólido se pueden clasificar en seis categorías según la clasificación de Brunauer, Deming, Deming y Teller (BDDT), de acuerdo a lo mostrado en la Figura 4. Para el carbón activado producido en este trabajo, se observa que la isoterma obtenida presenta un comportamiento tipo II (ver Figura 5). Las isotermas tipo II reflejan en la etapa inicial la formación de una capa monomolecular que es seguida de la formación de varias capas de adsorbato, lo que da el incremento en la cantidad adsorbida a medida que aumenta la presión relativa del gas; además muestran las características de microporos, así como un buen desarrollo de las estructuras mesoporosas (21; 32).

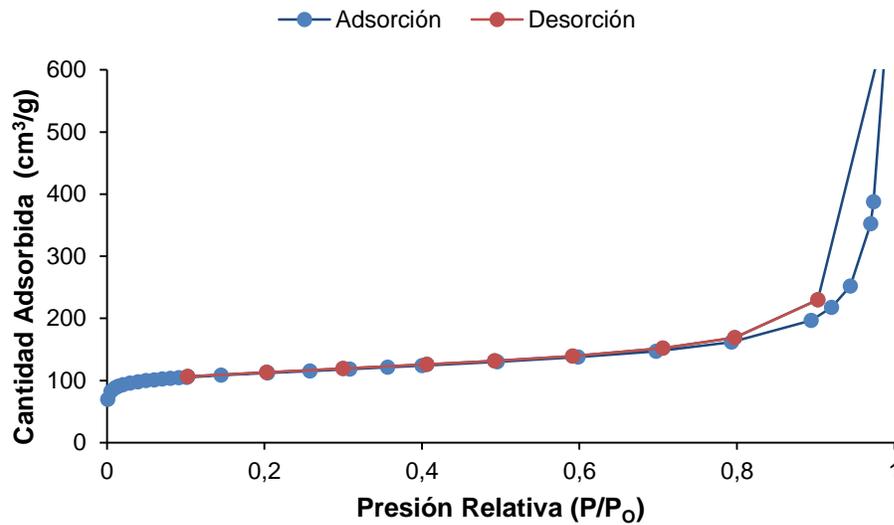
La característica más importante de un adsorbente es la distribución de la superficie entre los distintos tamaños de poro. El dato de superficie específica por sí sólo indica la capacidad de adsorción de moléculas de tamaño similar a la del adsorbato utilizado para determinarla, pero dice poco acerca de la

capacidad de adsorción de moléculas de tamaño diferente. Esta capacidad se determina a través de la porosimetría de mercurio la cual es una herramienta que arroja resultados valiosos para muestras con características de mesoporosidad y macroporosidad (47).



**Figura 4.** Tipos de isotermas de adsorción (39)

Se observa en la Tabla 9 que los carbones activados son bastante mesoporosos, es decir, el porcentaje de volumen de mesoporos es superior a la de microporos. Según la Tabla 4, Lehmann et al. (13) y Betancur et al. (16), reportaron un volumen total de poro de 1.4 cm<sup>3</sup>/g y 0.33 cm<sup>3</sup>/g respectivamente, mientras que el volumen total de poro obtenido en esta investigación es de 0.97 cm<sup>3</sup>/g.



**Figura 5.** Isoterma de adsorción de N<sub>2</sub> (77 K) para activación en una etapa

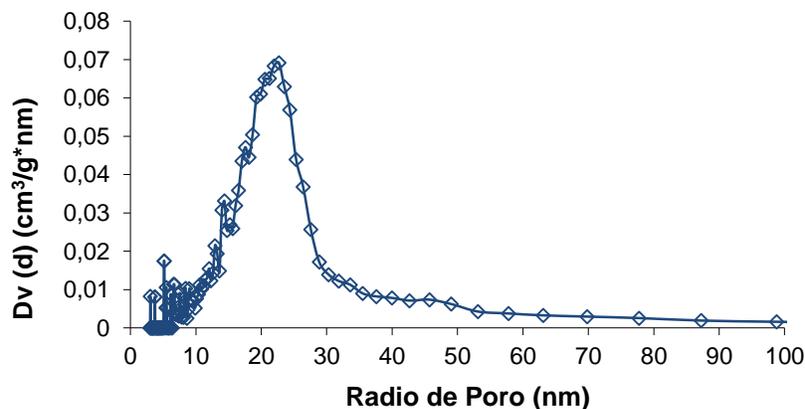
El carbón activado obtenido en este trabajo tendrá su aplicación según el tamaño de las moléculas de adsorbato, ya que éstas deben tener las dimensiones adecuadas para poder penetrar en los poros del carbón. De esta manera, el carbón activado obtenido en esta investigación, mayoritariamente mesoporoso (0.58 cm<sup>3</sup>/g) con aproximadamente un 60 % de la porosidad total del material, podrá ser utilizado en procesos de remoción para partículas entre 2 y 50 nm. Aunque este valor se encuentra por debajo del rango reportado por la literatura (entre 0.6 - 1.3 cm<sup>3</sup>/g (24)), vale la pena mencionar que esta distribución de tamaños de poro depende marcadamente del proceso de obtención del carbón activado y se puede incrementar a partir de las variables involucradas en el proceso (47).

En la Figura 6 se muestran los resultados de los análisis de distribución de tamaño de poros obtenida por porosimetría de mercurio después de la activación en una etapa. Tal y como se puede apreciar, el material presenta un tamaño de poro entre 15 y 30 nm de radio, lo que corrobora la presencia de mesoporos, tal y como se indicó en la Tabla 9.

**Tabla 10.** Resultados porcentaje de porosidad y densidad aparente obtenidos de la porosimetría de mercurio

Parámetro	Carbón Activado 1 Etapa
Ep (%)	66.8
$\delta_{\text{Aparente}}$ (kg/m <sup>3</sup> )	378.1

Por otro lado en la Tabla 10, se presentan los resultados del porcentaje de porosidad (Ep) y la densidad aparente ( $\delta_{\text{Aparente}}$ ) del sólido objeto de estudio, también obtenidos a partir de esta técnica. Por medio de esta técnica, el carbón activado en una sola etapa tuvo un desarrollo de su mesoporosidad del 66 %, este valor es del mismo orden del valor encontrado por la técnica de área superficial donde además del área BET se pueden determinar datos secundarios de porosidad. El valor de la densidad aparente se encuentra representativo, ya que a mayor densidad aparente aumenta la capacidad de eliminar un adsorbato.



**Figura 6.** Distribución de tamaño de poros obtenida a partir de porosimetría de Mercurio

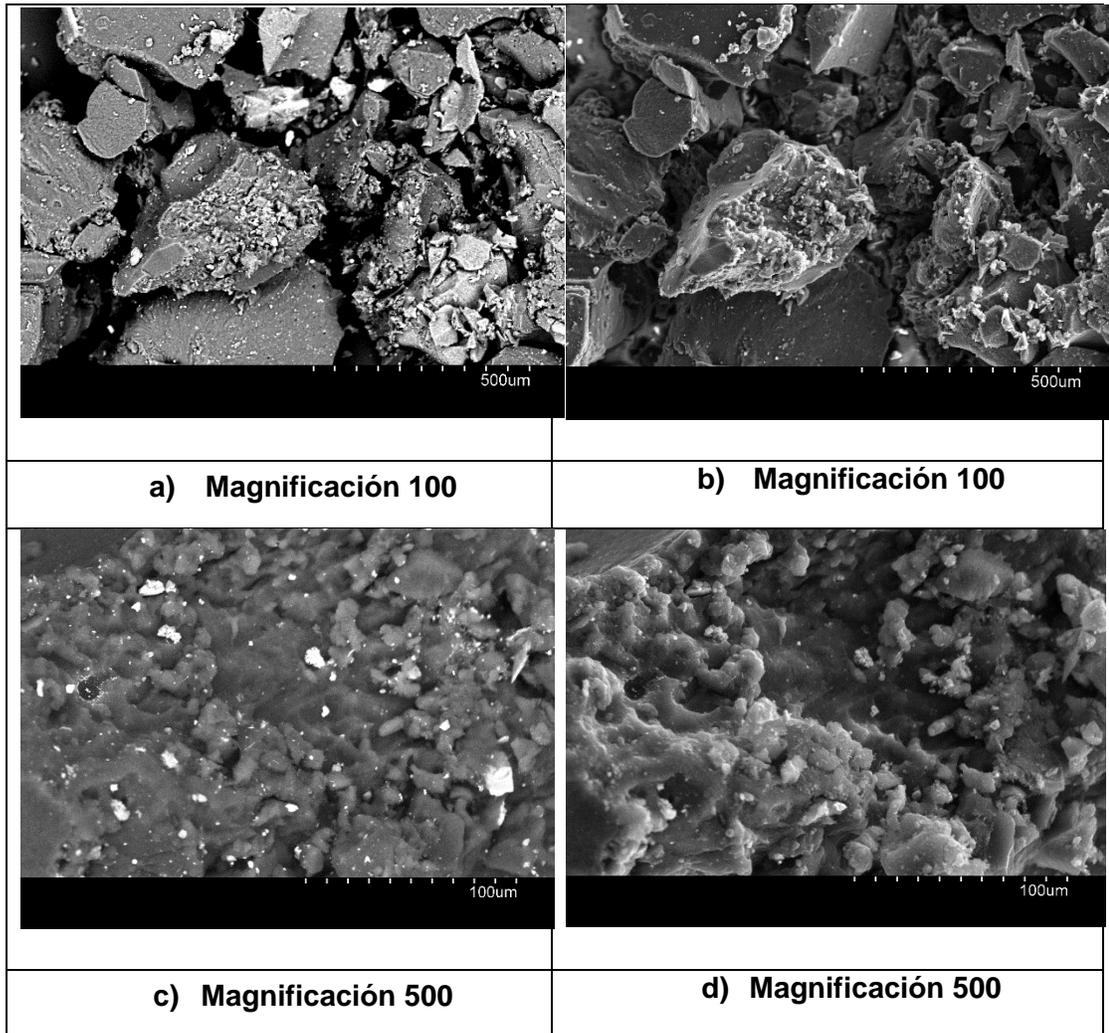
Para poder apreciar con mayor nitidez la morfología del carbón activado obtenido, se realizó un análisis mediante microscopía electrónica de barrido. La Figura 7 muestra las imágenes obtenidas por esta técnica de la superficie del carbón activado. Se observa una distribución de grano heterogénea y una estructura interna lisa, además y a partir de las magnificaciones el análisis muestra principalmente la apariencia de mesoporos y macroporos. Este desarrollo de poros grandes se debe a un doble fenómeno; en primer lugar, se crean microporos estrechos y, a continuación, estos microporos estrechos crecen para producir poros más amplios llegando a convertirse en meso y macroporos. Este segundo proceso es la más importante en términos de desarrollo de la porosidad (46).

Se ha demostrado por otros investigadores que la activación con vapor de agua ensancha la microporosidad desde las primeras etapas del proceso en comparación con el CO<sub>2</sub> que produce una apertura de microporosidad estrecha seguida del ensanchamiento de esta (48).

Los grupos superficiales se cuantificaron por medio del método de Boehm de acuerdo a lo explicado anteriormente en materiales y métodos. Los sitios de tipo ácido analizados fueron los grupos carboxílicos, fenólicos y lactónicos. Además, los grupos básicos totales entre los cuales pueden estar pironas o cromenos (39).

La Tabla 11 muestra los resultados obtenidos, indicando mayor presencia de grupos carboxílicos (0.58 mmol/g) y fenólicos (0.84 mmol/g); se observa además que los grupos fenólicos son los que dan un mayor aporte a la cantidad total de sitios de tipo ácido. Esta mayor presencia de grupos ácidos en las muestras también permite explicar el comportamiento hidrofílico de los materiales carbonosos, dado que los grupos oxigenados dan lugar a centros

primarios de adsorción de moléculas de agua, que a su vez adsorberán nuevas moléculas por formación de puentes de hidrógeno (49).



**Figura 7.** Imágenes SEM de los carbones activados en una etapa

Con base en la literatura, los sitios básicos son esencialmente de tipo Lewis y se asocian a regiones ricas en electrones  $\pi$  situados en planos basales (39). El proceso de activación aumenta el contenido en oxígeno y disminuye la densidad electrónica de los planos basales y, en consecuencia, disminuye la

basicidad en la superficie (39). Lo anterior se evidenció con los resultados obtenidos en la presente investigación ya que la presencia de grupos superficiales básicos (1.01 mmol/g) es menor que la de los grupos ácidos (1.76 mmol/g) después de la activación.

**Tabla 11.**Resultados Método de Boehm

<b>Grupos Funcionales</b>	<b>Carbón Activado 1 Etapa (mmol/g)</b>
<b>Básicos</b>	1.01
<b>Carboxílicos</b>	0.58
<b>Lactónicos</b>	0.34
<b>Fenólicos</b>	0.84

Finalmente, después de conocer las propiedades texturales de los carbones activados obtenidos, se realizó una prueba para el uso del carbón activado obtenido a partir de neumáticos usados en una etapa en la remoción de iones de Ni (II) en aguas residuales mediante el uso de soluciones acuosas diluidas. Con base a lo presentado en materiales y métodos, la prueba de adsorción en discontinuo se realizó bajo las siguientes condiciones: temperatura de 28 °C, pH de aproximadamente 6, 150 rpm y tiempo de contacto de 24 horas, con 25 mL de solución de níquel de 20 ppm de concentración inicial. Se obtuvo una remoción del 50 % del níquel presente en la solución metálica a partir de una dosis de 0.25g/25mL.

El pH durante la experimentación se controló al inicio y al final de la experimentación, las variaciones de este no fueron muy significativas y se logró mantener dentro del rango reportado en la literatura de 5 a 7 (38), debido a que la adsorción de iones metálicos en soluciones acuosas depende del pH de la solución y es eficiente por debajo del pH de precipitación del metal (50). La remoción del contaminante con un pH óptimo es un comportamiento que

se puede explicar debido a que se presenta una disminución de la competencia entre los protones ( $H^+$ ) y el ión metálico cargado positivamente en los sitios de la superficie, y por disminución de la carga positiva que se traduce en una repulsión inferior de la adsorción de iones metálicos y por lo tanto la remoción más efectiva de níquel (50).

Dadas las características mesoporosas y químicas del carbón activado, en esta investigación se esperaba una buena capacidad de adsorción por parte de este material, la cual se evidenció con la remoción de la mitad de los iones metálicos presentes en la solución acuosa.

### **5.3. COMPARACIÓN DE LOS CARBONES ACTIVADOS OBTENIDOS EN AMBOS PROCESOS TERMOQUÍMICOS**

A continuación se realizará la comparación de los resultados obtenidos entre el carbón activado en una sola etapa (sin etapa previa de pirólisis) y el carbón activado en un proceso de dos etapas.

Como se mencionó en el numeral 3.2, en el proceso de activación en una sola etapa se depositaron aproximadamente 17 g de neumático triturado en el centro del reactor ubicado dentro del horno. Se alimentó N<sub>2</sub> por 15 minutos para purgar el sistema y garantizar atmósfera inerte, luego se alimentó al sistema CO<sub>2</sub> durante 180 minutos con un flujo volumétrico de 100 mL/min a 900 °C. Finalmente, se dejaba enfriar el sistema y se pesaba la muestra para calcular la conversión y las fracciones de los productos resultantes.

El carbón activado en dos etapas fue producido durante el desarrollo de una tesis doctoral realizada en conjunto con el Grupo de Investigaciones Ambientales y el Instituto de Carboquímica (12). El carbonizado se obtuvo en una planta de pirólisis en continuo diseñada por el Grupo de Investigaciones Medioambientales del Instituto de Carboquímica en Zaragoza, España (12). Las condiciones de operación fueron las siguientes: temperatura de 600 °C, presión atmosférica, tiempo de residencia de 3.5 minutos, flujo de nitrógeno de 5 LN/min y una carga de alimentación de 4 kg/h. La segunda etapa de activación, se realizó en un reactor de lecho fijo (ver Figura 3), para lo cual se utilizaron 17 g de carbonizado (diámetro de partícula de  $0.6 \leq dp \leq 0.8$ ), el flujo de gases de N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> (5 LN/min) con una concentración del 20% para el flujo de CO<sub>2</sub>. Por último, se comenzaba a calentar el reactor con el flujo del gas inerte hasta alcanzar la temperatura establecida (900 °C), en ese

momento se colocaba el flujo del CO<sub>2</sub> hasta el tiempo de reacción fijado para cada experimento (10 horas). Una vez alcanzado el tiempo final, se cerraba el flujo de CO<sub>2</sub> y se procedía a enfriar el reactor con el fin de detener la reacción y posteriormente determinar la conversión (12).

Para los procesos termoquímicos de activación en una y dos etapas se obtuvieron valores de conversión de 78 % y 75.8 % respectivamente, diferentes autores han encontrado que con altas temperaturas y altos tiempos de activación, se alcanzan altos grados de conversión del neumático por lo cual estos valores alcanzados se consideran razonables ya que la temperatura a la cual se realizaron es superior a 750 °C, y es a partir de este valor cuando el CO<sub>2</sub> deja de ser inerte para convertirse en gas oxidante. Los resultados de la caracterización de los carbones activados en ambos procesos termoquímicos se presentan a continuación:

**Tabla 12.** Resultados análisis elemental e inmediato para ambos procesos termoquímicos

<b>Análisis Elemental(% en peso)</b>	<b>Carbón Activado 1 Etapa</b>	<b>Carbón Activado 2 Etapa</b>
Carbono	83.87	82.52
Hidrógeno	0.12	0.63
Nitrógeno	0.19	0.43
Azufre	2.90	3.33
<b>Análisis Inmediato (% en peso)</b>		
Humedad	1.78	1.03
Cenizas	12.69	14.09
Volátiles	1.71	4.16
Carbono Fijo	83.82	80.72

En la Tabla 12, donde se muestra el análisis elemental de los carbones activados en ambos procesos termoquímicos, puede observarse que ambos tienen una composición formada en mayor medida por carbono, que en parte

se puede deber a la composición química de los neumáticos donde el porcentaje de carbono es superior al 80 %.

Ambos carbones activados presentan bajos contenidos de hidrógeno, en el carbón activado en dos etapas esto puede ser atribuido a la salida de la pequeña parte de material volátil presente en el carbonizado inicial. Es posible que en dicha desvolatilización, se genere el grado de porosidad apropiado para que dicho residuo presente características semejantes a las de los carbones activados (12).

Algunos investigadores sugirieron que el azufre en el carbón es relativamente estable, incluso a una alta temperatura en atmósfera inerte; no puede ser eliminado completamente del carbón activado (51). Como resultado, para los dos carbones activados, todavía hay algo de azufre restante en el interior del carbón, esto se atribuye además al contenido de este elemento presente en la materia prima. Según el análisis elemental de la materia prima utilizada, el contenido de azufre es mayor para la activación en dos etapas, por lo que la presencia de este elemento en el carbón activado también se encontró mayor (3.33 %).

El contenido de cenizas es la cantidad de impurezas que queda como residuo después de la combustión completa del material; en ambos procesos este contenido es inferior al 15 %, y aumentó respecto al valor reportado para la materia prima inicial después de la activación, dada la desvolatilización de los compuestos volátiles.

Las características del carbón producido a partir de residuos de neumáticos están influenciados por varios factores, incluyendo el grado de la activación, la naturaleza del agente de activación (vapor de agua o dióxido de carbono) y la temperatura del proceso (17). En la Tabla 13 se presentan los parámetros

texturales obtenidos para ambos procesos termoquímicos, se puede decir que a 900 °C la activación con CO<sub>2</sub> presenta mejores resultados en una etapa en cuanto al área BET y el volumen total de poro ya que estos valores aumentaron. Con respecto al volumen de mesoporosidad y microporosidad se obtuvieron valores cercanos.

La temperatura de activación y el tiempo de activación juegan un papel importante en la determinación de la estructura porosa y el área superficial. Puesto que al comienzo del proceso de activación, sólo se permite el desarrollo de poro parcial, tiempos más largos permitirán un mejor desarrollo de microporos y zonas de mayor superficie (52). Lo anterior se comprueba con los resultados obtenidos ya que la relación entre el tiempo de activación y el área superficial BET es directa; debido a que se obtiene mejor área superficial (648.2 m<sup>2</sup>/g) cuando el tiempo de activación es de 10 horas ( dos etapas).

**Tabla 13.** Parámetros texturales de los carbones activados obtenidos

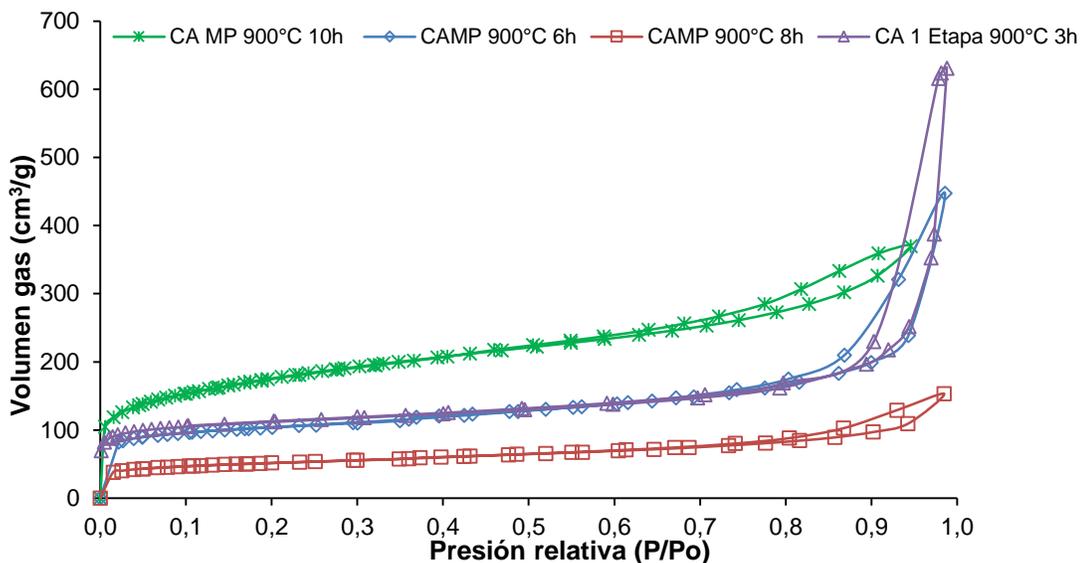
<b>Propiedad</b>	<b>Carbón Activado 1 Etapa</b>	<b>Carbón Activado 2 Etapa</b>
<b>Área BET (m<sup>2</sup>/g)</b>	418.2	648.2
<b>V<sub>T</sub> (cm<sup>3</sup>/g)</b>	0.93	0.58
<b>V<sub>meso</sub> (cm<sup>3</sup>/g)</b>	0.58	0.51
<b>V<sub>micro</sub> (cm<sup>3</sup>/g)</b>	0.092	0.094

La Figura 8 muestra las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> (77K) correspondientes a los carbones activados en ambos procesos termoquímicos con CO<sub>2</sub> a 900 °C para tiempos de activación en una etapa de 3 horas y en dos etapas de 6, 8 y 10 horas (12). De modo general, se observan características similares de adsorción entre el carbón activado en dos etapas durante 6 horas y el carbón activado en una etapa con la mitad del tiempo de reacción (3 horas). Además las isotermas obtenidas en los dos procesos estudiados (una y dos etapas) muestran que con el aumento en el tiempo del proceso termoquímico

se produce un aumento en el volumen adsorbido de nitrógeno a valores bajos de la presión relativa. En conclusión las isothermas obtenidas, confirman que la temperatura y el tiempo de activación favorecen el desarrollo de la porosidad.

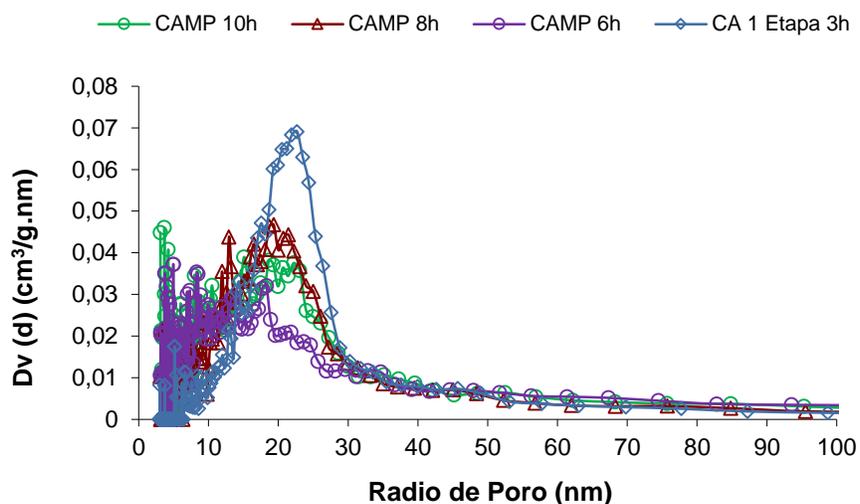
Con respecto a la clasificación, las formas de las isothermas en ambas etapas presentan un comportamiento intermedio entre las tipo I, II y IV. En éstas isothermas en general, se evidencian bajas presiones relativas que indican la presencia de microporos (adsorción a bajas presiones, tipo I). La clasificación tipo II refleja en la etapa inicial la formación de una capa monomolecular que es seguida de la formación de varias capas de adsorbato, lo que da el incremento en la cantidad adsorbida a medida que aumenta la presión relativa del gas; también hay presencia de macroporos debido a que presentan cierta pendiente ascendente. Finalmente la isoterma tipo IV es característica de carbones mesoporos lo cual es el tema de mayor relevancia en los carbones activados, se presenta un buen desarrollo de estructuras mesoporosas puesto que en todas las isothermas se visualiza el bucle de histéresis en la rama de desorción (12; 32).

En la distribución de tamaño de poro calculado a partir de la porosimetría de mercurio (ver Figura 9), se puede observar que existe un tamaño de poro característico alrededor de 10 - 25 nm para las muestras, lo cual confirma la presencia de mesoporos en los carbones analizados y un desarrollo de mesoporo muy similar entre los carbones activados a 900 °C en dos procesos diferentes, como se indicó en la Tabla 13.



**Figura 8.** Isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> (77 K) para ambos processos termoquímicos

De lo anteriormente mencionado, se puede concluir que el tiempo de activación produce un efecto positivo en el área de superficie BET. El volumen total de microporos es muy bajo para ambos carbones y sus valores permanecieron casi iguales (alrededor de 0.09 cm<sup>3</sup>/g). Por otro lado, el volumen de mesoporos obtenido en una etapa (0.58 cm<sup>3</sup>/g) es levemente mayor que el obtenido para dos etapas (0.51 cm<sup>3</sup>/g), sin embargo, esto comprueba que ambos procesos termoquímicos desarrollan la porosidad y además que los carbones activados son básicamente materiales mesoporosos.



**Figura 9.** Distribución de tamaño de poros obtenida a partir de porosimetría de mercurio para ambos procesos termoquímicos

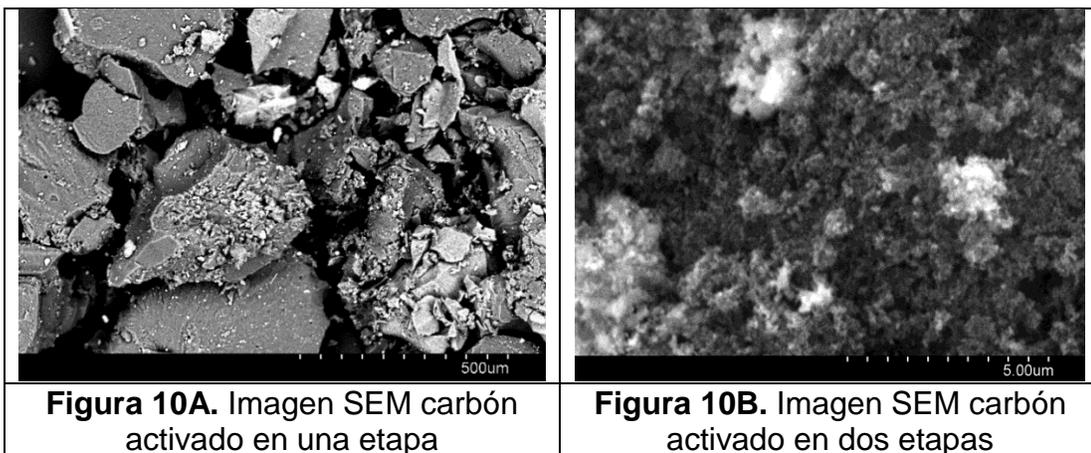
En la Tabla 14, se observan los resultados del porcentaje de porosidad obtenido de la porosimetría de mercurio. Después de la activación a 900 °C no solo se desarrolla la microporosidad sino que el carbón también experimenta un aumento en la mesoporosidad, este desarrollo de la mesoporosidad es más marcado en la activación en dos etapas ya que alcanza hasta casi un 78 % de mesoporosidad. Por otro lado, según algunos investigadores se espera una disminución de la densidad aparente al aumentar la conversión (12), en este caso como las conversiones obtenidas son del mismo orden, los resultados para la densidad aparente no presentan mayor diferencia por lo cual se puede decir que ambos procesos producen carbones con buenas capacidades para eliminar adsorbatos.

**Tabla 14.** Resultados del porcentaje de porosidad y densidad aparente obtenida de la porosimetría de mercurio

Parámetro	Carbón Activado 1 Etapa	Carbón Activado 2 Etapa
Ep (%)	66.8	77.9
$\delta_{\text{Aparente}}$ (kg/m <sup>3</sup> )	378.2	343.8

La Figura 10 presenta la morfología y la estructura de los carbones activados en ambos procesos termoquímicos. En la Figura 10A como se mencionó anteriormente se puede observar una distribución de grano heterogénea, así como una estructura interna lisa, además de la presencia principalmente de mesoporos y macroporos en el carbón activado.

En la Figura 10B se observa además de una distribución heterogénea de grano, tamaño de poros, atribuida a un desarrollo microporoso y mesoporoso considerando los resultados obtenidos en las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> y de la distribución de tamaño de poro obtenido por porosimetría de mercurio. Asimismo, se reflejan texturas rugosas, atribuidas a la liberación de algunos componentes orgánicos por medio de la reacción con CO<sub>2</sub> a elevadas temperaturas (12).



**Figura 10.** Imágenes SEM de los carbones activados en ambos procesos termoquímicos

Los resultados obtenidos con las titulaciones ácido-base según el método propuesto por Boehm se presentan en la Tabla 15. Los carbones activados presentan heterogeneidad de grupos, por la presencia y distribución de grupos funcionales oxigenados, de fenoles, lactonas, carboxilos y además la presencia de un alto valor de basicidad total (53).

**Tabla 15.** Resultados Método de Boehm para ambos procesos termoquímicos

<b>Grupos Funcionales</b>	<b>Carbón Activado 1 Etapa (mmol/g)</b>	<b>Carbón Activado 2 Etapa (mmol/g)</b>
<b>Básicos</b>	1.01	1.4
<b>Carboxílicos</b>	0.58	0.47
<b>Lactónicos</b>	0.34	0.1
<b>Fenólicos</b>	0.84	0.54

La caracterización de los grupos superficiales de las muestras de carbón activado mostró para los grupos ácidos 1.76 mmol/g y 1.11 mmol/g para una y dos etapas respectivamente; esto evidenció la presencia de mayor cantidad de grupos ácidos en el carbón activado en una etapa. Este aumento en el contenido de grupos ácidos en la superficie del carbón activado, hace que sea menos hidrófoba mientras que el carbón activado en dos etapas presenta un comportamiento más básico (54).

En general, estos resultados indican la presencia para ambos carbones de grupos carbonilos y fenólicos, estos grupos ácidos tienen una mayor afinidad por los iones metálicos los cuales aportan una carga superficial negativa, lo que favorece las fuerzas de atracción entre el ión metálico como por ejemplo de níquel y la superficie de carbón activado, incrementando la capacidad de adsorción de este metal (55).

La prueba de adsorción de níquel para ambos procesos termoquímicos fue realizada para determinar el comportamiento en el proceso de adsorción de los carbones activados. La adsorción de níquel se realizó a temperatura de 28 °C, pH de aproximadamente 6, 150 rpm y tiempo de contacto de 24 horas.

Para ambos procesos se encuentran capacidades de adsorción considerables, siendo levemente mayor la capacidad de adsorción del carbón activado en una etapa durante 3 horas debido a que logró remover a partir de una dosis de 0.25g/25mL el 50 % del níquel presente en la solución mientras que el carbón activado en dos etapas durante de 10 horas a partir de la misma dosis logró una remoción del 42 %. Con esto se comprueba que las propiedades fisicoquímicas son fundamentales para determinar el potencial del carbón activado para los procesos de adsorción. El efecto del pH en la eliminación de iones metálicos es un factor que debe tenerse en cuenta y que determina la eficiencia de dicha eliminación; ya que este no debe estar por encima del pH de precipitación del níquel (50).

La química de la superficie del carbón tiene una gran influencia y se puede considerar el factor principal en el mecanismo de adsorción en soluciones acuosas diluidas (56), es por esto que mayor contenido de grupos superficiales de oxígeno aumenta la capacidad de adsorción del metal (38). Lo anterior se evidenció con la presencia en ambos carbones de una cantidad mayor de grupos ácidos.

En conclusión, debido a sus características mesoporosas y a las características químicas de la superficie, la capacidad de adsorción de iones de níquel en soluciones acuosas del carbón activado en una etapa es eficiente ya que es un proceso con menos etapas y que se realiza con un menor tiempo de activación.

## 6. CONCLUSIONES

Este proyecto ha permitido profundizar en la obtención de un carbón activado a partir de un residuo de difícil disposición como los son los neumáticos usados. Con ello, se pretende proponer una ruta de transformación termoquímica para la valorización de los neumáticos que han terminado su ciclo de vida útil y que suponen uno de los mayores retos de la sociedad actual.

Fue realizado un montaje experimental utilizando un reactor de lecho fijo a escala de laboratorio donde fue realizada la degradación termoquímica de neumáticos usados, sin etapa previa de desvolatilización (pirólisis), a 900 °C utilizando como agente activante CO<sub>2</sub> (100 mL/min) y un tiempo de reacción de 180 minutos. El sólido obtenido (carbón activado) se caracterizó en términos del análisis elemental y próximo, así como de su área específica BET y porosimetría de mercurio.

Se investigó la capacidad de adsorción del carbón activado utilizando como adsorbato Ni comparándose con el obtenido a partir de neumáticos fuera de uso pero producido en dos etapas individuales (pirólisis previa y activación posterior). De esta manera se obtuvo un carbón activado con un área superficial de 418 m<sup>2</sup>/g y predominantemente mesoporoso, mostrando así que las características de textura pueden ser comparadas con el carbón activado en un proceso de dos etapas (llevado a cabo a partir de un proceso de pirólisis para liberar el material volátil y luego a partir de un proceso de activación—también conocida como gasificación— donde se desarrolla la porosidad).

Se comprobó que la porosidad, en términos del volumen de mesoporos, de los carbones activados obtenidos por ambos procesos es muy similar (en torno a 0.5 - 0.6 cm<sup>3</sup>/g), lo cual indica que el tratamiento térmico con CO<sub>2</sub> a 900 °C

tiene un efecto positivo para la obtención de un sólido poroso sin etapa previa de desvolatilización.

Se obtuvo un carbón activado con características de un sólido mesoporoso. Con una estructura interna lisa y una distribución heterogénea de grano, la cual es atribuida al desarrollo de micro y mesoporos y confirma los resultados obtenidos en las isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> sobre la estructura porosa y en la distribución de tamaño de poro.

Con relación a la capacidad de adsorción de los carbones activados, que también está determinada por su composición química correspondiente a los grupos funcionales superficiales, se comprobó que la activación aumenta la presencia de los grupos carbonilos y fenólicos. Estos grupos tienen mayor afinidad con los iones metálicos y por lo tanto favorecen la capacidad de adsorción del níquel en soluciones acuosas con carbón activado, logrando una remoción del 50 % de este metal, para una dosis de adsorbente de 0.25g/25mL.

Se compararon las características fisicoquímicas de los carbones activados obtenidos por los dos procesos termoquímicos. Se obtuvo un porcentaje de conversión superior al 70 % y se comprobó que existe un notable desarrollo de porosidad y de área superficial similares en ambos carbones. La naturaleza química de los carbones activados y sus propiedades texturales, son fundamentales en la adsorción. Es por esto que los carbones alcanzaron una capacidad de adsorción de iones de níquel en solución acuosa del 50 % y 42 % para una y dos etapas respectivamente, ya que son sólidos esencialmente mesoporosos con estructuras porosas similares y con la presencia en mayor medida de grupos ácidos.

En general se puede decir que los resultados obtenidos para la activación física en una etapa son satisfactorios y que este proceso termoquímico presenta una gran probabilidad y posibilidad de ser aplicado, debido a que es un proceso con menos etapas que se desarrolla en menor tiempo.

## BIBLIOGRAFÍA

1. SÁNCHEZ, Rocío. Segunda Vida de los Neumáticos. Química Viva. 1, (2012), Vol. 11, págs. 24-39.
2. Ecolomondo. Neumáticos Usados. [En línea] [Citado el: 3 de Marzo de 2013.] <http://www.ecolomondocorp.com/es/neumaticos-usados.php>.
3. MARTÍNEZ, J. et al. Waste tyre pyrolysis—A review. En Renewable and Sustainable Energy Reviews. (2013), Vol. 23, págs. 179-213.
4. LÓPEZ, F. et al. Aprovechamiento Energético de residuos: el caso de los neumáticos fuera de uso. [En línea] [Citado el: 3 de Marzo de 2013.] [www.energia2012.es](http://www.energia2012.es).
5. OYEDUN, A. et al. Optimisation of particle size in waste tyre pyrolysis. Fuel. (2012), Vol. 95, págs. 417-424.
6. MARÍN, Beatriz. En favor del medio ambiente: de llanta vieja a carbón activado. Revista Universitas Científica. 2012, págs. 32-35.
7. VÁZQUEZ, Maria A. Las llantas Viejas son un Problema ambiental "radial.". [En línea] El Tiempo, 13 de Mayo de 2011. [Citado el: 5 de Marzo de 2013.] [http://www.motor.com.co/vehiculos-motor/ARTICULO-WEB-NEW\\_NOTA\\_INTERIOR-9343605.html](http://www.motor.com.co/vehiculos-motor/ARTICULO-WEB-NEW_NOTA_INTERIOR-9343605.html).
8. COSTA, Carlos. Decreto 1457 de 2010. [En línea] [Citado el: 3 de Marzo de 2013.] <http://www.alcaldiabogota.gov.co/sisjur/normas/Norma1.jsp?i=40063>.
9. QUINTERO, Alejandro y RAMÍREZ, Jhonatan. Diseño de un Proceso Logístico reversivo de llantas usadas en la ciudad de Pereira año 2012. [En línea] [Citado el: 13 de Marzo de 2013.] <http://repositorio.utp.edu.co/dspace/bitstream/11059/2649/1/65854Q7.pdf>.

10. SIENKIEWICZ, M. et al. Progress in used tyres management in the European Union: A review. En *Waste Management*. (2012), Vol. 32, págs. 1742-1741.
11. MUI, E. et al. Production of active carbons from waste tyres—a review. En *Carbon*. (2004), Vol. 42, págs. 2789–2805.
12. BETANCUR VÉLEZ, Mariluz. Obtención de carbón activado a partir de neumáticos usados mediante la incorporación de calcio y su aplicación en procesos de adsorción. Medellín, 2010, 206 p. Tesis Doctoral.(Doctor en Ingeniería). Universidad Pontificia Bolivariana. Área Energía y termodinámica.
13. LEHMANN, Christopher M. et al. Reprocessing and Reuse of Waste Tire Rubber to Solve Air-Quality Related Problems. En *Energy & Fuels*. (1998), Vol. 12, págs. 1095-1099.
14. OGASAWARA, S. et al. Preparation of activated carbon by thermal decomposition of used automotive tires. En *Ind. Eng. Chem. Res.* (1987), Vol. 26, págs. 2552-2556.
15. TENG, H. et al. Reprocessing of used tires into activated carbon and other. En *Ind. Eng. Chem. Res.* (1995), Vol. 34, págs. 3102-3111.
16. BETANCUR, M. et al. Production of activated carbon by waste tire thermochemical. En *Journal of Hazardous Materials*. (2009), Vol. 168, págs. 882–887.
17. SALEH, T. et al. Processing methods, characteristics and adsorption behavior of tire derived carbons: A review. En *Advances in Colloid and Interface Science*. (2014), Vol. 211, págs. 93-101.
18. MARTÍNEZ ÁNGEL, Juan Daniel. Waste Tire valorization by pyrolysis: Production and application of the products. Zaragoza, 2014, 239 p. Tesis

Doctoral.(Doctor en Ingeniería). Universidad Zaragoza. Departamento de Energía y Medio Ambiente .

19. FLOREZ, Carolina. Factibilidad del aprovechamiento energético de neumáticos usados en la gran minería del cobre mediante pirolisis. [En línea] [Citado el: 20 de Marzo de 2014.] <http://mgpa.forestaluchile.cl/Tesis/Flores%20Carolina.pdf>.

20. SIDDIQUE,R. et al. Properties of concrete containing scrap-tire rubber- an overview. En Waste Management. (2004), Vol. 24, págs. 563-569.

21. GONZÁLEZ, J.F. et al. Preparation of activated carbons from used tyres by gasification with steam and carbon dioxide. En Applied Surface Science. (2006), Vol. 252, págs. 5999–6004.

22. ZABANIOTOU, A. et al. Active carbon production from used tire in two-stage procedure: industrial pyrolysis and bench scale activation with H<sub>2</sub>O–CO<sub>2</sub> mixture. En Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. (2004), Vol. 72, págs. 289–297.

23. LI S. Q. et al. Properties of pyrolytic chars and activated carbons derived from pilot-scale pyrolysis of used tires. En Journal of the Air and Waste Management Association. (2005), Vol. 55, págs. 1315-1326.

24. ARIYADEJWANICH, P. et al. Preparation and characterization of mesoporous activated carbon from used tires. En Carbon. (2003), Vol. 41, págs. 157–164.

25. SAINZ-DIAZ, C.I y GRIFFITHS, A.J. Activated carbon from solid wastes using a pilot-scale batch flaming pyrolyser. En Fuel. (2000), Vol. 79, págs. 1863–1871.

26. MURILLO, R. et al. The application of thermal processes to valorise waste tyre. En Fuel Processing Technology. (2006), Vol. 87, págs. 143-147.

27. SAN MIGUEL, G. et al. A study of the characteristics of activated carbons produced by steam and carbon dioxide activation of waste tyre rubber. En Carbon. (2003), Vol. 41, págs. 1009–1016.
28. GARCÍA, Vanessa y MACHADO, Ruth. Diseño preliminar de una planta para la obtención de carbón activado. Puerto de La Cruz, 2011, 111 p. Trabajo de Grado (Ingeniero Químico). Universidad de Oriente. Escuela de Ingeniería y Ciencias Aplicadas. Departamento de Ingeniería Química.
29. SOTO, Francisco Javier. Evaluación Técnico económica de una Planta de carbón activado. Santiago de Chile, 2007, 140p. Memoria (Ingeniero Civil Industrial). Universidad de Chile. Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas. Departamento de Ingeniería Industrial.
30. Generalidades del Carbón Activado. [En línea] [Citado el: 20 de Febrero de 2014.] [http://repositorio.usfq.edu.ec/bitstream/23000/747/2/86340%20\(Tesis\).pdf](http://repositorio.usfq.edu.ec/bitstream/23000/747/2/86340%20(Tesis).pdf).
31. CABAL, Maria Belén. Depuración de efluentes contaminados por hidrocarburos aromáticos policíclicos mediante carbones activados: Evaluación del proceso de adsorción. [En línea] [Citado el: 25 de Marzo de 2014.] <http://digital.csic.es/bitstream/10261/44845/1/Bel%C3%A9n%20Cabal-Depuraci%C3%B3n%20de%20efluentes%20contaminados%20por%20hidrocarburos.pdf>.
32. LÓPEZ, Julián Mauricio. Estudio preliminar para la producción y caracterización de carbon activado a partir de cuesco de palama africana y su uso en la decoloración de aceites vegetales. Bogotá, 2001, 115p. Tesis (Ingeniero de Producción Agroindustrial). Universidad de la Sabana. Facultad de Ingeniería. .

33. RODRÍGUEZ-REINOSO, F., SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, A. Porous carbons in adsorption and catalysis. En Handbook of surfaces and Interfaces of Materials. (2001), Vol. 5, págs. 309-355.
34. Manual del Carbón Activo. [En línea] [Citado el: 25 de Abril de 2014.] [http://aula.aguapedia.org/pluginfile.php/10339/mod\\_resource/content/1/CARBON%20ACTIVO%20DEFINITIVO%20%20tar.pdf](http://aula.aguapedia.org/pluginfile.php/10339/mod_resource/content/1/CARBON%20ACTIVO%20DEFINITIVO%20%20tar.pdf).
35. KOBAYA, M. et al. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone. En Bioresource Technology. (2005), Vol. 96, págs. 1518-1521.
36. KADIRVELU, K. et al. Removal of Cu(II), Pb(II), and Ni(II) by Adsorption onto Activated Carbon Cloths. En Langmuir. (2000), Vol. 16, págs. 8404-8409.
37. GUPTA, V.K. et al. Removal of cadmium and nickel from wastewater using Removal of cadmium and nickel from wastewater using. En Water Research. (2003), Vol. 37, págs. 4038-4044.
38. BASSO, M.C. et al. Activated carbons developed from a rapidly renewable biosource for removal of cadmium(II) and nickel(II) from dilute aqueous solutions. En Industrial and Engineering Chemical Research. Buenos Aires, (2002), Vol. 41, págs. 180-189.
39. IDRIS B, Ahmedou. Preparación y caracterización de carbón activado a partir de residuos de biomasa y su utilización en tratamientos de descontaminación del agua. Badajoz, 2012, 262p. Tesis Doctoral. Universidad de Extremadura. Departamento de Química Orgánica e Inorgánica.
40. LEDESMA, Beatriz. Regeneración de carbones activados mediante tratamiento térmico/ Gasificación y oxidación húmeda. Aplicación en los ciclos de adsorción. Badajoz, 2013, 178p. Tesis Doctoral. Universidad de

Extramadura. Departamento de Ingeniería Mecánica, Energética y de los materiales.

41. Instituto de Carboquímica. Caracterización textural y de Superficies. [En línea] [Citado el: 18 de Agosto de 2013.] <http://www.icb.csic.es/index.php?id=456>.

42. Microscopía Electrónica de Barrido-SEM. [En línea] [Citado el: 18 de Agosto de 2013.] <http://www.icmm.csic.es/divulgacion/posters/TEC-Microscopia%20Electronica%20de%20Barrido.pdf>.

43. Química Superficial de los materiales de Carbón. [En línea] [Citado el: 6 de Octubre de 2013.] [http://www.gecarbon.org/Boletines/articulos/boletinGEC\\_020\\_art.3.pdf](http://www.gecarbon.org/Boletines/articulos/boletinGEC_020_art.3.pdf).

44. BOEHM, HP. Chemical Identification of Surface Groups. En: Advances in Catalysis. (1996), Vol. 16, págs. 179-274.

45. PELAEZ V, Andrés Felipe. Biodegradación y biotrituración de llantas usadas. Medellín, 2005, 73p. Trabajo de Grado (Ingeniero Químico). Universidad Pontificia Bolivariana. Escuela de Ingenierías. Facultad de Ingeniería Química.

46. MURILLO, R. et al. Production and application of activated carbons made from waste tire. En Ind. Eng. Chem. Res. (2005), Vol. 44, págs. 7228-7233.

47. MARCILLA, A. Carbón activado a partir de cascara de almendra. Estudio del proceso de activación. [En línea] [Citado el: 25 de Junio de 2014.] [ua.es/dspace/bitstream/10045/.../Marcilla%20Gómis,%20Antonio.pdf](http://ua.es/dspace/bitstream/10045/.../Marcilla%20Gómis,%20Antonio.pdf).

48. LEYVA RAMOS, Roberto. El carbón activado como adsorbente universal. En: Sólidos porosos: preparación, caracterización y aplicaciones. En: MORENO Piraján Juan Carlos (editor académico). Sólidos porosos:

preparación, caracterización y aplicaciones. Bogotá : Editorial Uniandes, 2007. págs. 1-42.

49. CANTILLO, M. Preparación de materiales porosos a partir de residuos de llanta por activación química y térmica. Comparación de sus propiedades fisicoquímicas y su capacidad de adsorción. Bogotá, 2012, 105p. Tesis de Maestría (Ciencias-Química). Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias, Departamento de Química.

50. KADIRVELU, K. et al. Adsorption of nickel(II) from aqueous solution onto activated carbon prepared from coirpith. En Separation and Purification Technology. (2001), Vol. 24, págs. 497-505.

51. BANDOSZ, T.J. Desulfurization on activated carbons. En Interface Science and Technology. (2006), Vol. 7, págs. 231-292.

52. CHAN, O.S. et al. Preparation and characterisation of demineralised tyre derived activated carbon. En Carbon. (2011), Vol. 49, págs. 4674-4687.

53. SATTLER, F. et al. Influencia de grupos superficiales ácidos en la adsorción de fenol sobre carbones con diferentes grados de activación. [En línea] [Citado el: 20 de Junio de 2014.] <http://aqa.org.ar/pdf99/cd/Qca%20Inorganica,%20Bio,%20radio.nucl/27.pdf>.

54. GIRALDO, L. Relación entre el efecto hidrofóbico superficial de carbones activados y la entalpía de inmersión en soluciones acuosas de fenol, 4-nitro fenol y 3-cloro fenol. . [En línea] [Citado el: 20 de Junio de 2014.] <https://revistaing.uniandes.edu.co/pdf/A3%2030.pdf>.

55. HENAO C, Lina Marcela. Adsorción de níquel a partir de carbón activado proveniente de neumáticos usados. Medellín, 2010, 73p. Trabajo de Grado (Ingeniero Químico). Universidad Pontificia Bolivariana. Escuela de Ingenierías. Facultad de Ingeniería Química.

56. MORENO-CASTILLA, Carlos. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials . En Carbon. (2004), Vol. 42, págs. 83-94.

57. HELLEUR, R. et al. Characterization and potential applications of pyrolytic char from ablative pyrolysis of used tires. En Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. (2001), Vols. 58–59, págs. 813-824.