



Trabajo Fin de Grado

Estudio de la capacidad de adsorción de lindano
presente en corrientes acuosas con materiales
nanocarbonosos

Study of the adsorption capacity of lindane present
in aqueous streams by nanocarbon-based materials

Autor

Fernando Carrasquer Alonso

Directores

José Ignacio Villacampa Elfau
Nieves Latorre Sierra

ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR
2018

Agradecimientos

A los directores José Ignacio Villacampa Elfau y Nieves Latorre Sierra por su apoyo, esfuerzo, dedicación y ganas de que el trabajo saliera adelante en todo momento.

A Manuel Azuara Medel por su colaboración y trabajo, que me ayudó y guió en el trabajo de laboratorio con todo lo que pudo.

A José Antonio Manso Alonso y José María Garcés Tebar, siempre dispuestos y atentos a prestar su ayuda y sus conocimientos.

A los técnicos del Laboratorio Agroambiental del Gobierno de Aragón Juan Carlos Burillo, del servicio de Residuos de Pesticidas, y Jesús Betrán Aso, por su colaboración con el análisis de las muestras.

A mi familia y mis amigos, que me han acompañado a lo largo de este viaje y sin quienes esto no sería posible.

RESUMEN:

El pesticida lindano (γ -HCH) fue ampliamente utilizado en todo el mundo desde la segunda mitad del siglo XX, aunque actualmente su uso y producción están altamente restringidos. La mala gestión de los residuos generados durante la producción de lindano ha causado un problema de contaminación de dimensiones globales, con uno de los mayores focos de contaminación por lindano y HCH de Europa localizado en la localidad de Sabiñánigo (Huesca). Las medidas de descontaminación incluyen la adsorción de lindano presente en efluentes acuosos (barrancos, río Gállego), y el presente trabajo constituye un primer estudio de la viabilidad del uso de materiales nanocarbonosos (grafito expandido) de bajo coste como adsorbentes para la eliminación de lindano. Para ello, se han caracterizado 3 muestras de grafitos expandidos y se ha estudiado su capacidad de adsorción de lindano en distintas condiciones, consiguiendo buenos resultados con los 3 adsorbentes, del orden de 50 mg de lindano adsorbido por gramo de adsorbente. Se han obtenido isotermas de adsorción a distintas temperaturas (30°C, 40°C y 50°C), que se ajustan en base a varios modelos teóricos y empíricos, siendo mejor descritas por el modelo de Freundlich. Además, se han calculado los parámetros termodinámicos del proceso de adsorción, determinándose que la adsorción de lindano con los 3 adsorbentes estudiados es espontánea y endotérmica, viéndose favorecida por el aumento de la temperatura.

Palabras clave:

Lindano, HCH, isoterma de adsorción, grafito expandido, isoterma de Freundlich.

ABSTRACT:

Lindane (γ -HCH) is a pesticide that has been widely used worldwide since the second half of the 20th century, but nowadays its usage and production are highly restricted. Poor waste management during lindane production has caused a contamination problem of global dimensions. One of the greatest lindane and HCH residues stockpiles of Europe is located near the city of Sabiñanigo (Huesca). Decontamination measures in this area include the adsorption of lindane present in aqueous streams (ravines, Gallego river), and the present paper constitutes a first study of the feasibility of using low cost nanocarbon-based materials (expanded graphite) as adsorbents for lindane removal. For this purpose, 3 samples of expanded graphites have been characterized and their capacity for lindane adsorption under different conditions has been studied, achieving good results with the 3 adsorbents, with adsorption results of around 50 mg of lindane adsorbed per gram of adsorbent. Adsorption isotherms have been obtained at several temperatures (30°C, 40°C and 50°C) and have been fitted based on several theoretical and empirical models. Freundlich model fits the best for all isotherms. In addition, thermodynamic parameters of the adsorption process have been calculated, showing that adsorption of lindane with the 3 tested adsorbents is spontaneous and endothermic, being favored by the increase in temperature.

Key words:

Lindane, HCH, adsorption isotherm, expanded graphite, Freundlich isotherm.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Problemática del lindano.....	1
1.1.1 Lindano y HCH	1
1.1.2. Uso y regulación del lindano	2
1.1.3. Contaminación global.....	6
1.1.4. El lindano en Aragón (España).....	7
1.1.5. Necesidad de descontaminación.....	9
1.2. Fenómeno de adsorción	11
1.2.1. Materiales adsorbentes.....	13
2. OBJETIVOS	17
3. MATERIAL Y MÉTODOS.....	18
3.1. Reactivos y materiales	18
3.2. Equipos	19
3.3. Caracterización de los materiales adsorbentes.....	21
3.3.1. Adsorción de nitrógeno	21
3.3.2. Análisis termogravimétrico en atmósfera oxidante (TGA-Aire)	22
3.3.3. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	23
3.3.4. Espectroscopía Raman	23
3.3.5. Difracción de rayos X (XRD)	23
3.3.6. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	24
3.3.7. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	24
3.4. Procedimiento experimental.....	25
3.4.1. Ensayos de adsorción	25
3.4.2. Análisis de lindano.....	27
3.5. Influencia de las condiciones de operación.....	29
3.6. Modelización de las isotermas y cálculo de los parámetros termodinámicos de adsorción	33
3.6.1. Modelos de isoterma.....	33
3.6.2. Ajuste no lineal y discriminación de modelos	36
3.6.3. Cálculo de los parámetros termodinámicos de adsorción.....	38
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	41

4.1. Caracterización de los adsorbentes.....	41
4.1.1. Adsorción de nitrógeno.....	41
4.1.2. Análisis termogravimétrico en atmósfera oxidante (TGA-aire).....	43
4.1.3. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (<i>XPS</i>).....	46
4.1.4. Espectroscopía Raman	48
4.1.5. Difracción de rayos X (XRD).....	50
4.1.6. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	51
4.1.6. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	52
4.2. Influencia de las condiciones de operación.....	52
4.2.1. Estudio del tiempo de adsorción	52
4.2.2. Estudio de la variación del pH	54
4.2.3. Estudio de la concentración de adsorbente.....	56
4.2.4. Estudio de la concentración inicial de lindano y temperatura.....	58
4.3. Modelización de las isotermas	66
4.3.1. Ajuste lineal de los modelos.....	66
4.3.2. Ajuste no lineal de los modelos.....	68
4.3.3. Comparativa de la capacidad de adsorción de los adsorbentes.....	71
4.3.4. Parámetros termodinámicos de adsorción	72
5. CONCLUSIONES.....	80
BIBLIOGRAFÍA	81
Anexo 1. Protocolo de adsorción de lindano	87
Anexo 2. Protocolo de análisis de lindano	91
Anexo 3. Condiciones instrumentales de la cromatografía	95

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Esquema del proceso productivo de lindano	2
Figura 1.2. Uso estimado de α -, β -, γ -HCH en Europa entre 1970 y 1996	3
Figura 1.3. Uso global de HCH técnico entre 1950 y 1995. Fuente: (Yi Fan Li, 1999)	4
Figura 1.4. Depósitos estimados de residuos de HCH en todo el mundo	6
Figura 1.5. Lugares de producción y contaminación por lindano identificados (*) y países productores sin información de depósitos concretos (?)	7
Figura 1.6. Interior de la fábrica de Inquinosa tras su abandono	8
Figura 1.7. Fábrica de Inquinosa en la actualidad.....	9
Figura 1.8. Esquema del fenómeno de adsorción y desorción	12
Figura 1.9. Proceso esquemático de intercalación y expansión de grafito. (a) Grafito laminar. (b) GIC. (c) Grafito expandido	15
Figura 1.10 Imágenes SEM de (a) Grafito laminar. (b) GIC. (c) y (d) Grafito expandido.	15
Figura 3.1. Lindano analítico.....	18
Figura 3.2. Cromatógrafo de gases con espectrómetro de masas cuadrupolo.	19
Figura 3.3. Equipo experimental de decantación.....	20
Figura 3.4. Ejemplo de cromatograma de una muestra de HCH.....	28
Figura 3.5. Ejemplo de una recta de calibrado utilizada.	29
Figura 4.1. Isotermas de adsorción de N ₂ obtenidas para los grafitos expandibles ES 350 F5 (G900), AB 3558 (G 500) y GK 85 80 150 (MO).....	41
Figura 4.2. Isotermas de adsorción de N ₂ obtenidas para los grafitos expandidos G 500, G 900 y MO.....	42
Figura 4.3. Perfil de TGA-Aire del grafito expandible AB 3558 (G 500).....	43
Figura 4.4. Perfil de TGA-Aire del grafito expandible ES 350 F5 (G 900).....	43
Figura 4.5. Perfil de TGA-Aire del grafito expandible GK 80 85 150 (MO).	44
Figura 4.6. Perfil de TGA-Aire del grafito expandido G 500.	45
Figura 4.7. Perfil de TGA-Aire del grafito expandido G 900.	45
Figura 4.8. Perfil de TGA-Aire del grafito expandido MO.....	46
Figura 4.9. Espectros Raman característicos de un óxido de grafeno (GO), un grafeno y un grafito ordenado.....	48
Figura 4.10. Espectros Raman de los grafitos expandibles y expandidos	49
Figura 4.11. Espectros XRD de los grafitos expandidos y expandibles.....	50

Figura 4.12. Imágenes SEM del grafito expandible GK 85 80 150 (MO)	51
Figura 4.13. Imágenes SEM del grafito expandido MO.....	51
Figura 4.14. Imágenes TEM del grafito expandido MO.....	52
Figura 4.15. Comparativa de adsorción con los adsorbentes G 500, G 900 y MO frente al tiempo.....	53
Figura 4.16. Comparativa del % de adsorción con los adsorbentes G 500, G 900 y MO frente al tiempo.....	53
Figura 4.17. Comparativa de adsorción con los adsorbentes G 500, G 900 y MO en función del pH.	54
Figura 4.18. Comparativa del % de adsorción con los adsorbentes G 500, G 900 y MO en función del pH.	55
Figura 4.19. Comparativa de adsorción con los 3 materiales según la concentración de adsorbente.....	56
Figura 4.20. Comparativa del % de adsorción con los 3 materiales según la concentración de adsorbente.	57
Figura 4.21. Isotermas de adsorción de lindano a 30ºC, 40ºC y 50ºC con el material G 500	59
Figura 4.22. Isotermas de adsorción de lindano a 30ºC, 40ºC y 50ºC con el material G 900	60
Figura 4.23. Isotermas de adsorción de lindano a 30ºC, 40ºC y 50ºC con el material MO	61
Figura 4.24. Ensayos de las isotermas de adsorción de lindano a 30ºC con los materiales G 500, G 900 y MO.	62
Figura 4.25. Ensayos de las isotermas de adsorción de lindano a 40ºC con los materiales G 500, G 900 y MO.	63
Figura 4.26. Ensayos de las isotermas de adsorción de lindano a 50ºC con los materiales G 500, G 900 y MO.	63
Figura 4.27. Adsorción de lindano por unidad de superficie para los ensayos a 30ºC con G 500, G 900 y MO.....	64
Figura 4.28. Adsorción de lindano por unidad de superficie para los ensayos a 40ºC con G 500, G 900 y MO.....	65
Figura 4.29. Adsorción de lindano por unidad de superficie para los ensayos a 50ºC con G 500, G 900 y MO.....	65
Figura 4.30. Ajuste de la isoterma de adsorción de lindano a 30ºC con G 500 mediante el modelo de Freundlich y los parámetros termodinámicos.	75

Figura 4.31. Ajuste de la isoterma de adsorción de lindano a 40ºC con G 500 mediante el modelo de Freundlich y los parámetros termodinámicos.	75
Figura 4.32. Ajuste de la isoterma de adsorción de lindano a 50ºC con G 500 mediante el modelo de Freundlich y los parámetros termodinámicos.	76
Figura 4.33. Ajuste de la isoterma de adsorción de lindano a 30ºC con G 900 mediante el modelo de Freundlich y los parámetros termodinámicos.	76
Figura 4.34. Ajuste de la isoterma de adsorción de lindano a 40ºC con G 900 mediante el modelo de Freundlich y los parámetros termodinámicos.	77
Figura 4.35. Ajuste de la isoterma de adsorción de lindano a 50ºC con G 900 mediante el modelo de Freundlich y los parámetros termodinámicos.	77
Figura 4.36. Ajuste de la isoterma de adsorción de lindano a 30ºC con MO mediante el modelo de Freundlich y los parámetros termodinámicos.	78
Figura 4.37. Ajuste de la isoterma de adsorción de lindano a 40ºC con MO mediante el modelo de Freundlich y los parámetros termodinámicos.	78
Figura 4.38. Ajuste de la isoterma de adsorción de lindano a 50ºC con MO mediante el modelo de Freundlich y los parámetros termodinámicos.	79

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Identidad química del lindano	1
Tabla 1.2. Isómeros del HCH-técnico.....	1
Tabla 3.1. Ejemplo de cálculo de <i>SRCr</i>	37
Tabla 4.1. Áreas superficiales de los grafitos antes y después de la expansión calculadas por el método BET.	42
Tabla 4.2. Composición superficial de los grafitos según el análisis de XPS	47
Tabla 4.3. Relaciones D/G y 2D/G de los espectros Raman obtenidos para los grafitos expandibles y expandidos.	49
Tabla 4.4. Parámetros de los modelos de Langmuir, Freundlich y Temkin para el ajuste lineal de las isotermas de adsorción a 30ºC, 40ºC y 50ºC con el adsorbente G 500....	67
Tabla 4.5. Parámetros de los modelos de Langmuir, Freundlich y Temkin para el ajuste lineal de las isotermas de adsorción a 30ºC, 40ºC y 50ºC con el adsorbente G 900....	67
Tabla 4.6. Parámetros de los modelos de Langmuir, Freundlich y Temkin para el ajuste lineal de las isotermas de adsorción a 30ºC, 40ºC y 50ºC con el adsorbente MO.	67
Tabla 4.7. Parámetros del modelo de Freundlich para el ajuste lineal y no lineal de las isoterma de adsorción con el adsorbente G 500.	68
Tabla 4.8. Parámetros del modelo de Freundlich para el ajuste lineal y no lineal de las isoterma de adsorción con el adsorbente G 900.	69
Tabla 4.9. Parámetros del modelo de Freundlich para el ajuste lineal y no lineal de las isoterma de adsorción con el adsorbente MO.....	70
Tabla 4.10. Parámetros del modelo de Freundlich para el ajuste no lineal de las isotermas de adsorción con los adsorbentes G 500, G 900 y MO.	71
Tabla 4.11. Variación de la energía libre de Gibbs, variación de la entalpía y variación de la entropía de adsorción, calculadas por ajuste lineal, con los adsorbentes G 500, G 900 y MO a 30ºC, 40ºC y 50ºC.....	72
Tabla 4.12. Variación de variación de entalpía y variación de entropía de adsorción, calculadas por ajuste no lineal, con los adsorbentes G 500, G 900 y MO.	74

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Problemática del lindano

1.1.1 Lindano y HCH

Se denomina comúnmente lindano al isómero gamma (γ) del 1, 2, 3, 4, 5, 6-hexaclorociclohexano (HCH), cuya fórmula química es $C_6H_6Cl_6$. Es un pesticida organoclorado, que se presenta generalmente como un polvo cristalino blanco e inodoro, cuya identidad química se resume en la Tabla 1.1.

Nombre común	Lindano
Nombre químico	γ -1,2,3,4,5,6-hexaclorociclohexano
Número EC	200-401-2
Número CAS	58-89-9
Fórmula química	$C_6H_6Cl_6$
Peso molecular	290,83

Tabla 1.1. Identidad química del lindano. Fuente: (Vega, Romano, & Uotila, 2016)

El hexaclorociclohexano o HCH es una molécula sintética, obtenida por primera vez en 1825 por Michael Faraday mediante un proceso de adición de cloro a benceno en presencia de luz ultravioleta. Como resultado de esta reacción se obtiene una mezcla de isómeros de HCH, a la que comúnmente se denomina HCH-técnico. El HCH tiene 8 isómeros, cuyas proporciones varían en el proceso de síntesis, generalmente el γ -HCH o lindano oscila entre un 10 y un 14%; Breivik et al (Breivik, Pacyna, & Münch, 1999) recogieron la proporción de los 5 isómeros mayoritarios de HCH-técnico según varios autores (ver Tabla 1.2).

α	β	γ	δ	ε	Referencia
55-80	5-14	8-15	2-16	1-5	Hayes (1982)
65-70	7-10	14-15	6-10	-	Von Eichler (1983)
60-70	5-12	10-15	6-10	3-4	Kutz et al. (1991)
55-80	5-14	8-15	2-16	3-5	Metcalf (1955)
65-70	5-6	13-15	6	-	ECDIN (1998)

Tabla 1.2. Isómeros del HCH-técnico. Fuente: (Breivik et al., 1999)

En la década de 1940, se identifica que el isómero γ -HCH es el único con actividad insecticida y se denomina lindano a este isómero en honor a T. van der Linden, que había conseguido aislarlo en 1912 mediante un proceso de destilación (Vijgen, 2006). La Figura 1.1 muestra el esquema del proceso de producción de lindano.

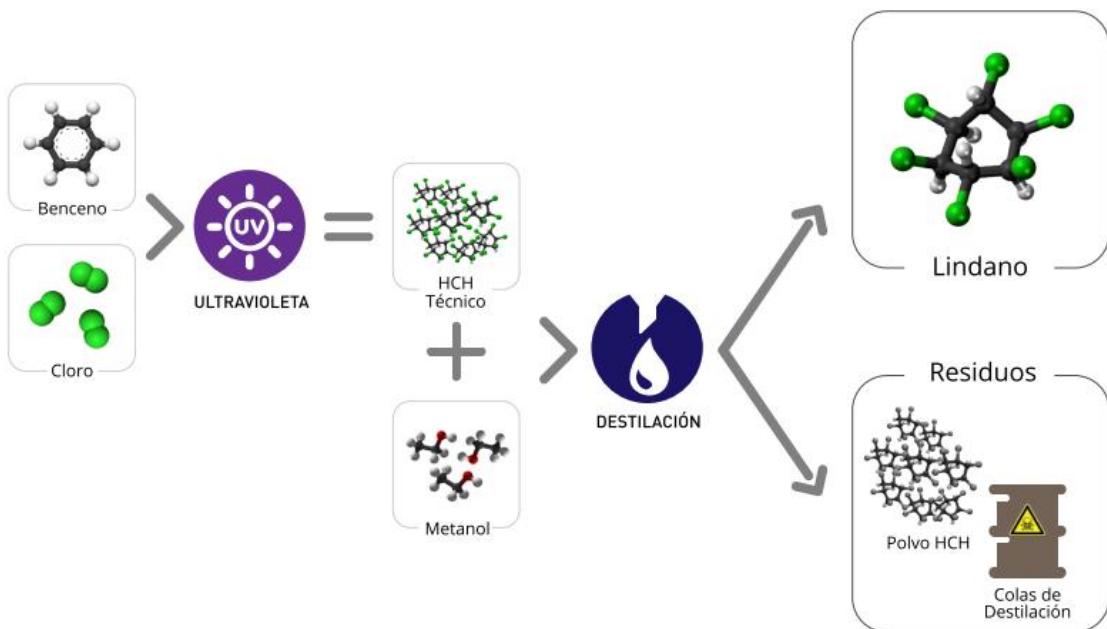


Figura 1.1. Esquema del proceso productivo de lindano. Fuente: (Gobierno de Aragón, 2016)

1.1.2. Uso y regulación del lindano

El lindano fue ampliamente producido y utilizado como pesticida en todo el mundo a partir de la década de 1940 y pertenece al grupo de los pesticidas organoclorados, en el que se incluyen otros como DDT, aldrin, heptacloro o endosulfan. Los pesticidas organoclorados han tenido gran prevalencia durante el siglo XX, pero debido a su alta persistencia y toxicidad han sido prohibidos en su mayoría (Vega et al., 2016). El lindano se ha utilizado como insecticida de amplio espectro, mayoritariamente para fines agrícolas, pero también forestales o veterinarios. Entre sus numerosos usos se incluye el tratamiento de semillas y de suelos, aplicaciones foliares, tratamiento de árboles y maderas y tratamiento contra ectoparásitos (pulgas, sarna) en animales y humanos (Hauzenberger, 2004; World Health Organization, 1991).

Se han producido y utilizado diversos productos basados en lindano, caracterizados por la concentración de γ -HCH respecto al resto de isómeros. Se distinguen 3 formulaciones mayoritariamente(Breivik et al., 1999; Vijgen, Yi, Forter, Weber, & Lal, 2005):

- HCH-técnico: Composición de 14-15 % de γ -HCH.
- HCH-enriquecido: Se incrementa la concentración de γ -HCH, generalmente hasta un 40%. Se consigue mediante la eliminación de parte del isómero α .
- Lindano: Contenido mínimo de γ -HCH del 99%.

Los primeros productos a base de lindano utilizados eran HCH-técnico, pero su uso fue gradualmente sustituido por HCH-enriquecido y posteriormente por lindano puro, con la finalidad de reducir los residuos de otros isómeros de HCH, contaminantes pero sin acción plaguicida. La Figura 1.2 muestra la evolución del uso de los isómeros α -, β - y γ -HCH en toda Europa entre 1970 y 1996. Se observan las progresivas disminuciones en el uso de α - y β -HCH como consecuencia de la aplicación de compuestos cada vez más concentrados en lindano. Asimismo se observa la reducción del γ -HCH hasta 1996, cuya utilización a partir de este año se estima que corresponde a países de la antigua URSS y de Europa del Este (Breivik et al., 1999).

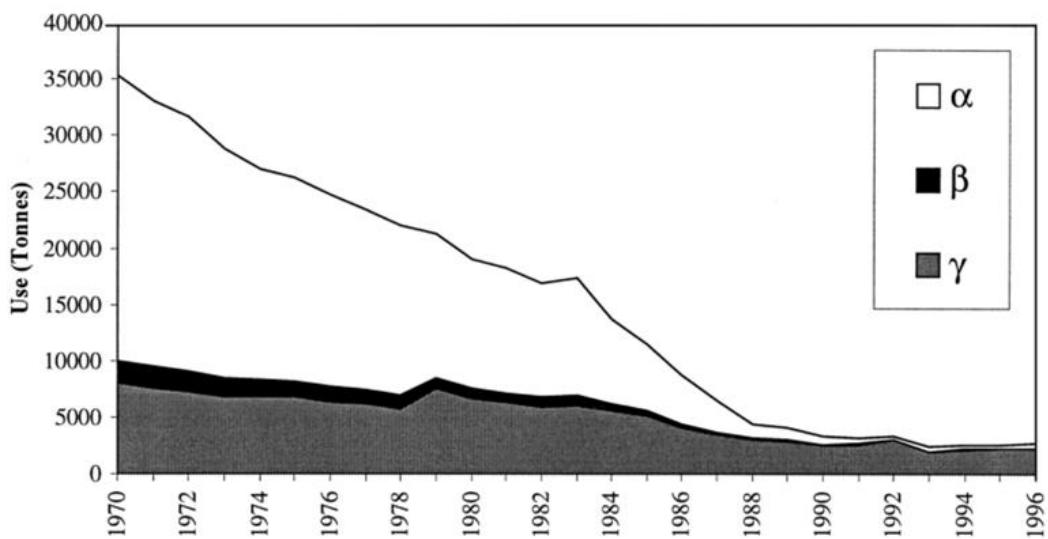


Figura 1.2. Uso estimado de α -, β -, γ -HCH en Europa entre 1970 y 1996. Fuente: (Breivik et al., 1999)

La Figura 1.3 muestra la tendencia de uso global de HCH-técnico entre 1950 y 1995. Se observan 3 períodos de descenso significativos en el uso de HCH-técnico. El primero se inicia en 1973, después de que Japón y otros países mayoritariamente desarrollados prohibieran su uso. El segundo, que se inicia en 1983, corresponde con la prohibición de usar HCH-técnico en China. Y el tercero, en 1990, cuando este pesticida se prohibió en India y en países de la antigua URSS (Yi Fan Li, 1999).

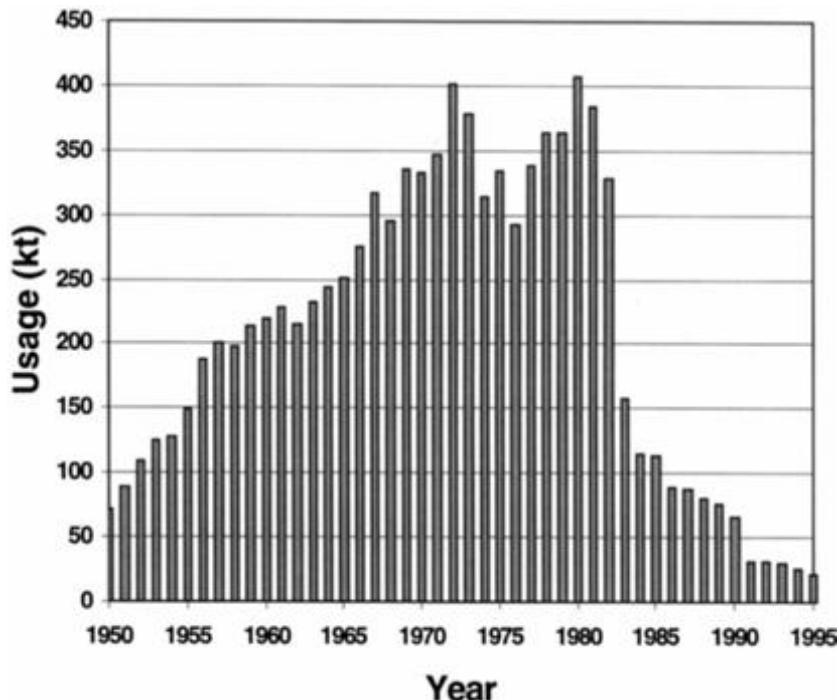


Figura 1.3. Uso global de HCH técnico entre 1950 y 1995. Fuente: (Yi Fan Li, 1999)

Se estima que se han producido y utilizado más de 600.000 toneladas de lindano en todo el mundo, principalmente durante la segunda mitad del siglo XX, y hasta la actualidad (Vijgen et al., 2005). El lindano se produjo en muchos países europeos, como República Checa, España, Francia, Alemania, Reino Unido, Italia, Rumanía y Polonia, principalmente desde la década de 1950 hasta la década de 1970 o 1990. También se han producido estas sustancias en otros países, entre ellos Argentina, Azerbaiyán, Brasil, China, Ghana, India, Japón, Rusia y Estados Unidos. Actualmente, se cree que sólo existe una planta operativa en el mundo, situada en la India y que produce lindano con fines farmacéuticos (Vega et al., 2016).

Debido a su sospechado carácter carcinogénico, persistente y bioacumulativo, el lindano y los demás isómeros de HCH fueron objeto de sucesivas regulaciones ya desde la década de 1950 (Comunidad Económica Europea, 1979, 1984; United Nations Economic Commission for Europe, 1998). En 2009, el lindano, junto con los isómeros alpha y beta del HCH, se incluyeron en el Convenio de Estocolmo sobre contaminantes orgánicos persistentes (COP). El Convenio de Estocolmo es un tratado internacional que tiene como finalidad proteger la salud humana y el medio ambiente frente a los Contaminantes Orgánicos Persistentes, fijando para ello medidas que permitan eliminar, y cuando esto no sea posible, reducir las emisiones y las descargas de estos contaminantes (Secretaría del Convenio de Estocolmo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes., 2009). La inclusión del lindano como COP supone una muestra de la importancia global de la contaminación existente y la necesidad de eliminarla (Gobierno de Aragón, 2016; Secretaría del Convenio de Estocolmo sobre

Contaminantes Orgánicos Persistentes., 2009; Vega et al., 2016). Los criterios contemplados para los COPs, y que evidencian la gravedad de la contaminación por lindano son:

- Persistencia.
- Bioacumulación.
- Potencial de transporte a larga distancia en el medio ambiente.
- Toxicidad y ecotoxicidad.

Persistencia:

El lindano es estable a la luz, se degrada muy lentamente por acción microbiana y no es fácilmente hidrolizado en medios acuáticos. Se han estimado períodos de vida media para el lindano de: 11 años en agua de mar a pH 8 y 20°C; 42 años a pH 7,6 y 5°C en el lago Hurón; 110 años en el Océano Ártico a pH 8 y 0°C; 980 días en suelo en condiciones de laboratorio aerobias (Vega et al., 2016).

Bioacumulación:

El lindano puede bioacumularse rápidamente en la cadena alimentaria debido a su alta solubilidad en lípidos. La bioacumulación de lindano se ha observado en numerosos grupos taxonómicos, desde plantas y algas hasta vertebrados.

En humanos, se ha detectado acumulación lindano en tejidos grasos y en sangre, y también en leche materna lo que constituye una gran preocupación por la exposición de recién nacidos a lindano que conlleva (Sang, Petrovic, & Cuddeford, 1999).

Potencial de transporte a larga distancia en el medio ambiente:

Una vez liberado en el medio ambiente, el lindano puede propagarse a todos los compartimentos medioambientales, siendo la evaporación procedente del agua y el suelo húmedo el proceso más importante en su distribución ambiental.

El lindano tiene alta prevalencia en ambientes marinos y suelos, y se ha demostrado su potencial de transporte atmosférico a larga distancia: numerosos estudios han encontrado residuos de HCH y particularmente lindano en América, Asia, el Ártico y la Antártida en zonas donde no se han utilizado, lo cual evidencia su capacidad de transporte a larga distancia (Calvelo Pereira, 2008; Sang et al., 1999; Vijgen et al., 2005).

Toxicidad y ecotoxicidad:

La Agencia Internacional de Investigación sobre el Cáncer (International Agency for Research on Cancer, IARC) ha clasificado al lindano como carcinogénico para los

humanos. La exposición aguda a lindano afecta a los sistemas nervioso central y endocrino, y son reconocidos problemas respiratorios, cardiovasculares, hepáticos, renales y endocrinos por una exposición crónica a lindano.

Además, es altamente tóxico para organismos acuáticos, presentando valores de toxicidad del orden de microgramos/litro. Muestra toxicidad moderada para aves y mamíferos.

1.1.3. Contaminación global

El proceso de síntesis de HCH resulta muy ineficiente para obtener lindano, pues por cada tonelada de γ -HCH producido se generan entre 8 y 12 toneladas de otros isómeros de HCH y residuos químicos (Vijgen et al., 2005). Éstos no son aprovechables como plaguicidas y en muchas ocasiones no han sido debidamente tratados y eliminados, originando grandes depósitos de entre 1,8 y 4,8 millones de toneladas de residuos en todo el mundo (Vijgen et al., 2005).

El uso de lindano y HCH y la inadecuada gestión de sus residuos han causado problemas de contaminación de dimensiones globales (Breivik et al., 1999; Dick, 2014; Y. F. Li, 1999; Yi Fan Li, Scholtz, & Van Heyst, 2003; Salam & Das, 2012; Vijgen, 2006; Vijgen et al., 2010, 2005).

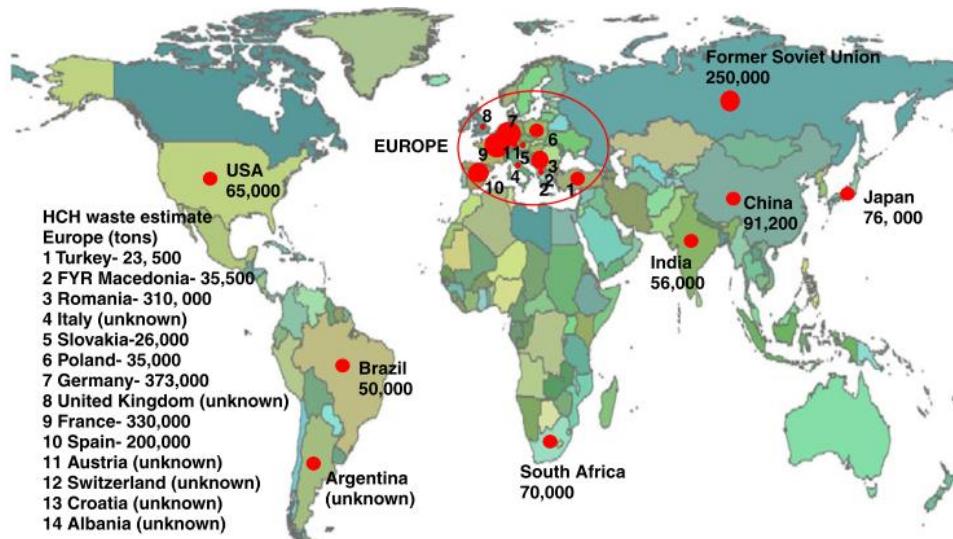


Figura 1.4. Depósitos estimados de residuos de HCH en todo el mundo. Fuente: (Breivik et al., 1999).

Los mayores depósitos de HCH se encuentran en Europa; sólo entre España, Francia, Alemania y Rumanía hay depositadas más de 1,2 millones de toneladas de HCH. La Figura 1.4 muestra una estimación de la cantidad de residuos de producción de lindano almacenados o depositados en todo el mundo (Breivik et al., 1999).

La Figura 1.5 indica los sitios donde se ha identificado contaminación por residuos de lindano en Europa (marcados con una estrella *) y los países donde se ha producido lindano pero no se tiene información concreta respecto a depósitos de residuos (marcados con un interrogante ?) (Vega et al., 2016).



Figura 1.5. Lugares de producción y contaminación por lindano identificados () y países productores sin información de depósitos concretos (?) Fuente: (Vega et al., 2016).*

1.1.4. El lindano en Aragón (España)

En España, se produjo lindano en 4 emplazamientos, situados en Galicia, País Vasco y Aragón, todos ellos caracterizados por una inadecuada gestión de los residuos que ha generado graves problemas de contaminación. Se calcula que las 2 factorías situadas en el País Vasco generaron 82000 toneladas de residuos de HCH entre 1947 y 1987 que se vertieron en al menos 36 puntos diferentes, dando lugar a la contaminación de al menos 410 ha de terrenos y 450 000 m³ de suelo. En la Figura 1.5 del apartado anterior la mayoría de las localizaciones señaladas en la zona central del norte de España corresponden a residuos de estas 2 fábricas (Vega et al., 2016). En Galicia, la empresa farmacéutica Zeltia produjo lindano junto con otros plaguicidas entre 1947 y 1964, generando unas 1000 toneladas de residuos (Crespo González, Pan-Montojo González, Rega Piñeiro, & Luis Casas, 2001).

El cuarto emplazamiento se encuentra en Aragón y corresponde a la localidad de Sabiñánigo, donde la empresa INQUINOSA (Industrias Químicas de Noroeste SA) produjo lindano desde 1975 hasta 1988, y continuó elaborando productos a base de lindano hasta 1992. Se calcula que la empresa produjo entre 115000 y 177000

toneladas de residuos que fueron depositados en diferentes ubicaciones sin las debidas garantías para la protección del medio ambiente y de la salud pública (Fernández, Arjol, & Cacho, 2013; Gonzalez & Cuchi, 2016).

Los mayores depósitos de residuos de HCH se encontraban en los vertederos municipales de Sardas y Bailín, sin impermeabilización en la base, y situados muy cerca del río Gállego y del núcleo urbano de Sabiñánigo. Además, se cree que se realizaron vertidos en el embalse de Sabiñánigo y otras localizaciones difíciles de precisar. Otro importante foco de contaminación lo constituye la propia fábrica de INQUINOSA, que fue cerrada definitivamente en 1994 y quedó abandonada, permaneciendo en su interior gran cantidad de productos químicos y residuos (ver Figuras 1.6 y 1.7) (Fernández, Arjol, Cacho, & Regol, 2011; Gobierno de Aragón, 2016). Hasta el año 2010 no se pudo acceder judicialmente a la fábrica, para iniciar trabajos de caracterización de suelos y aguas subterráneas, además del inventario y gestión de los residuos allí abandonados. En la actualidad, la vieja fábrica de INQUINOSA sigue siendo un problema, ya que los edificios, los almacenes y los depósitos continúan en estado de ruinas (STOP Lindano, 2018a).



Figura 1.6. Interior de la fábrica de Inquinosa tras su abandono. Fuente: (Fernández et al., 2013).



Figura 1.7. Fábrica de Inquinosa en la actualidad. Fuente: stoplindano.es (2018).

Los residuos, procedentes principalmente de los 2 vertederos, produjeron la contaminación de suelos, subsuelos, aguas superficiales y acuíferos por lindano y HCH, así como por otros contaminantes orgánicos asociados a su producción (benceno, clorobenceno, clorofenooles...). Uno de los mayores problemas medioambientales y de salud pública es la contaminación del río Gállego, uno de los principales afluentes del Ebro y desagüe natural de la zona contaminada, que ha dispersado los contaminantes a lo largo de su recorrido, y previsiblemente lo seguirá haciendo durante un largo periodo de tiempo (Gonzalez & Cuchi, 2016; Lacruz, Cuchi, & Fernández-Ascán, 2016; Vega et al., 2016). Las consecuencias sobre el medio ambiente, la economía y la salud pública son difíciles de precisar, aunque parece claro que este problema puede limitar y condicionar en el futuro los diversos usos del agua del río Gállego (regadíos, abastecimiento urbano, usos ambientales, usos recreativos), como de hecho ya ha ocurrido y sigue sucediendo en la actualidad (Gonzalez & Cuchi, 2016). En 2014 se detectaron las mayores concentraciones de HCH en el río Gállego, causadas por una fuga durante el traslado de los residuos del vertedero de Bailín a una nueva celda de seguridad, por lo que se cortó el suministro de agua a los municipios aguas abajo del Gállego.

1.1.5. Necesidad de descontaminación

Actualmente, el “*Plan estratégico de lucha integral contra la contaminación de los residuos generados por la fabricación de lindano en Aragón*”(Gobierno de Aragón, 2016), elaborado por el Gobierno de Aragón en el año 2016, establece una serie de objetivos a corto y largo plazo, que incluyen:

- Corto plazo:
 - Asegurar la potabilidad de las aguas de abastecimiento en los municipios aguas abajo de Bailín y la calidad del agua de riego en cualquier circunstancia.
 - Impedir la llegada de contaminantes al sistema hidrológico e hidráulico y actuar con urgencia y eficacia ante posibles eventos contaminantes.
 - Configurar de una Hoja de Ruta dinámica consensuada por los diferentes agentes políticos, sociales, económicos y ambientales
- Largo plazo:
 - Completa y definitiva eliminación de los residuos.
 - Descontaminación completa de suelos y sustratos rocosos.
 - Declaración de los actuales emplazamientos contaminados como libres de contaminación.

Se han contemplado 5 acciones destinadas a la consecución de estos objetivos:

ACCIÓN 0. Garantizar el abastecimiento de agua potable y la calidad del agua de riego

Actualmente se emplean filtros de carbón activo en las 3 depuradoras situadas en el entorno de los vertederos de Bailín y Sardas, además de unos filtros estáticos de carbón activo en el barranco de Bailín, en el que se encuentra el vertedero. Estas instalaciones filtran el agua de escorrentía y los efluentes de los vertederos con la finalidad de adsorber el lindano y otros isómeros de HCH y evitar que lleguen al río Gállego (Gobierno de Aragón, 2016; STOP Lindano, 2018b).

ACCIÓN I. Aislamiento de los residuos

En los años 90 se aislaron de forma parcial los vertederos de Sardas y Bailín, aunque estos aislamientos se han demostrado ineficientes. En una segunda fase, en el año 2014, el antiguo vertedero de de Bailín fue desmantelado y trasladado a una nueva celda de seguridad en el propio barranco de Bailín.

Las posibilidades de aislamiento del vertedero de Sardas están en estudio, tratándose en todos los casos de soluciones técnicamente complejas, dado el volumen de residuos, su naturaleza multicomponente, la proximidad del río Gállego y su interdependencia.

ACCIÓN II. Bombeo de DNAPL y descontaminación de suelos y substrato rocoso

Se denomina DNAPL (por sus siglas en inglés, *Dense non aqueous phase liquid*), a una fase líquida de alta densidad, compuesta mayoritariamente por HCH, clorobencenos, benceno y otros organoclorados, que se acumula en la parte baja de los vertederos y se filtra en el subsuelo debajo de los mismos (Fernández et al., 2013). Debido a su alta densidad, mayor que la del agua, el DNAPL ha percolado desde ambos

vertederos a través de fracturas en la roca del subsuelo, amenazando con contaminar aguas subterráneas y el río Gállego en caso de llegar a alcanzar el cauce del mismo.

El bombeo de DNAPL y aguas subterráneas contaminadas se viene realizando en los emplazamientos de Sardas y Bailín desde hace años y es una prioridad de primer orden. Además, se están desarrollando técnicas para la descontaminación de suelos y subsuelos, como SEAR (“surfactant enhanced aquifer remediation”) o ISCO (“in situ chemical oxidation”) para actuar sobre restos de DNAPL fijados en las paredes de las fracturas de la roca (Gobierno de Aragón, 2016).

ACCIÓN III. Descontaminación de suelos superficiales y restauración

Serán necesarias medidas tanto en la zona de los dos vertederos como en la de la fábrica de INQUINOSA. Se trata de un objetivo a medio plazo, para su consecución deberán completarse antes las Acciones I y II.

ACCIÓN IV. Eliminación

Se trata del objetivo último a largo plazo. Los métodos tecnológicamente disponibles de eliminación de los COP en general y del HCH en particular, con excepción de los métodos térmicos, son métodos de aplicación limitada en la actualidad y cuyas tecnologías no están muy desarrolladas. La eliminación definitiva de los residuos de la producción de lindano es una meta compleja y su consecución requiere de un gran esfuerzo en investigación e innovación.

1.2. Fenómeno de adsorción

La adsorción es un proceso de transferencia de materia, por el que uno o más componentes (adsorbatos) de un gas o un líquido son retenidos selectivamente en la superficie de un sólido (adsorbente). El proceso contrario, de separación de las moléculas adsorvidas de la superficie del sólido se denomina desorción.

En el caso de adsorción líquido-sólido, las moléculas de soluto difunden desde el líquido acumulándose sobre la superficie del sólido y generando una interfase adsorbida distinta del seno del líquido (Atkins & De Paula, 2009; Coulson & Richardson, 2002). La adsorción es altamente selectiva y su eficacia depende de una gran variedad de parámetros, entre ellos la interacción entre el adsorbato y adsorbente, la superficie específica de éste, el tamaño de la molécula de adsorbente, la temperatura, el pH o el tiempo de contacto (Castelló Torre, 2017).

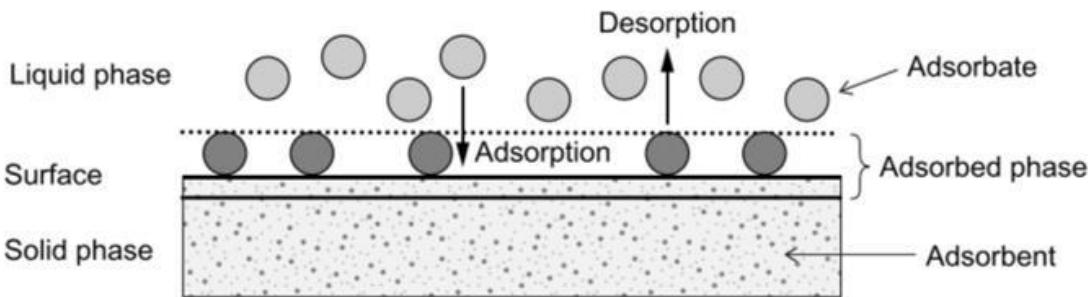


Figura 1.8. Esquema del fenómeno de adsorción y desorción. Fuente: (Worch, 2012).

En función de las fuerzas de atracción entre las moléculas de adsorbato y la superficie adsorbente, se distinguen dos tipos de adsorción (Atkins & De Paula, 2009; Perez Tomas, 2017):

- Adsorción física (o fisisorción): Debida a fuerzas intermoleculares débiles (fuerzas de Van der Waals) o interacciones electrostáticas. Son interacciones físicas de carácter reversible.
- Adsorción química (o quimisorción): Se produce cuando se establecen interacciones más fuertes, con formación de enlaces químicos. La adsorción química es muy específica, pudiendo variar en gran medida de un punto a otro en superficies heterogéneas.

Aunque esta clasificación está ampliamente aceptada, en la práctica existen muchos tipos de “adsorción intermedia” que no se incluyen en ninguno de los dos descritos anteriormente. En concreto, la mayor parte de los fenómenos de adsorción en los que están involucradas moléculas orgánicas, se producen como resultado de interacciones específicas entre elementos estructurales del adsorbato y del adsorbente. Además, en la adsorción en fase líquida, las fuerzas de interacción no son sólo adsorbente-adsorbato, como ocurre en el caso de la adsorción gas-sólido, sino que también aparecen interacciones adsorbato-disolvente, adsorbente-disolvente y adsorbato-adsorbato, lo que hace de la adsorción un proceso complejo (Cabal Álvarez, 2009).

Durante el proceso de adsorción, las moléculas de adsorbato están continuamente chocando con la superficie del sólido, adsorbiéndose parte de ellas y, a su vez, continuamente se están desorbiendo parte de las moléculas ya adsorbidas. La velocidad de adsorción es mayor cuanto mayor es la diferencia de concentraciones entre la fase líquida y la interfase adsorbida, por lo que llegará un momento en que la velocidad de adsorción y de desorción se igualen, alcanzando el equilibrio de adsorción. Se trata, pues, de un equilibrio dinámico que es característico de cada sistema adsorbente/disolución (Pau Gamarra, 1994).

La isoterma es la función matemática que permite describir un proceso de adsorción, proporcionando información de la cantidad y la manera de cómo el adsorbato está distribuido en la superficie del adsorbente cuando se alcanza el equilibrio, manteniendo constante la temperatura y los otros parámetros fisicoquímicos (pH, masa de adsorbente, tiempo de contacto). En un sistema sólido – líquido, la isoterma de adsorción se construye relacionando los valores de $C^s(mg * g^{-1})$ y $C^l(mg * L^{-1})$ obtenidos en varios ensayos de adsorción a la misma temperatura, donde C^s es la capacidad de adsorción o concentración de soluto retenido sobre la superficie del adsorbente en el equilibrio y C^l es la concentración de soluto remanente en la solución en el equilibrio. La obtención de isothermas de adsorción a varias temperaturas y su ajuste en base a modelos teóricos permite caracterizar el fenómeno de adsorción (Perez Tomas, 2017).

1.2.1. Materiales adsorbentes

Todos los sólidos tienen la propiedad de adsorber en su superficie, en mayor o menor grado, las moléculas, átomos o iones que se encuentren en su vecindad. Sin embargo, no todos los sólidos resultan interesantes para llevar a cabo procesos de adsorción. La acumulación de adsorbato por unidad de superficie es pequeña; por tanto los materiales adsorbentes preferidos son sólidos con gran área interna por unidad de volumen o unidad de masa, o con alta especificidad para la adsorción de los compuestos seleccionados. Además, esta superficie debe ser accesible, lo cual es especialmente necesario en el caso de sólidos porosos, en los que el tamaño de los poros debe permitir el paso de moléculas de adsorbato, por lo que el tamaño de poro determinará el tamaño de las moléculas que se puedan adsorber (Carballo Suárez, 2002; Coulson & Richardson, 2002; Perry & Green, 2008).

Existen multitud de materiales que se pueden utilizar como adsorbentes, la elección de uno u otro dependerá principalmente de la aplicación. No obstante, existen una serie de características que se le piden al adsorbente ideal, tales como bajo precio, resistencia mecánica y química, abundancia, fácil manejo, fácil regeneración, alta capacidad de adsorción o alta superficie específica (Mestanza Mateos, 2012).

Los adsorbentes pueden ser de origen natural o sintético, y según su composición algunos de los adsorbentes más utilizados son (Coulson & Richardson, 2002):

- Materiales carbonosos: carbón activo, carbones porosos y materiales de carácter grafítico y grafénico.
- Compuestos inorgánicos basados en alúminas, silicatos y fosfatos: zeolitas, gel de sílice, arcillas.

Los materiales carbonosos son los adsorbentes más antiguos que se conocen, así como los más empleados en todas las épocas, principalmente para tratamiento de aguas y adsorción de gases. Entre los adsorbentes carbonosos, el más ampliamente utilizado ha sido el carbón activo, debido a su estructura (sólido desordenado muy poroso con gran superficie interna), a su gran superficie específica y a las propiedades químicas de su superficie. Sin embargo, es un material con un alto coste y de difícil regeneración, y su eficacia depende en gran medida del tamaño de las moléculas de adsorbato, lo que ha permitido el desarrollo de nuevos adsorbentes carbonosos, entre los se encuentran los compuestos grafíticos y grafénicos (Cabal Álvarez, 2009; Tascón, 2012).

Un adsorbente particularmente interesante es el grafito expandido, el cual es potencialmente un excelente adsorbente, debido a su alta capacidad de adsorción selectiva de compuestos orgánicos y a su bajo coste, a diferencia de otros compuestos nanocarbonosos como los nanotubos de carbono y el grafeno, que pueden ser buenos adsorbentes pero cuyo coste es mucho mayor. El grafito expandido es un adsorbente carbonoso inorgánico, con superficie específica relativamente alta, que se obtiene a partir de grafito laminar (C. Xu, Wang, Yang, Ma, & Lin, 2017; Congbin Xu, Jiao, Yao, Lin, & Jiao, 2018).

El grafito es un material estratificado, compuesto por una estructura de láminas de carbono muy próximas entre sí. Dentro de la misma lámina, los átomos de carbono están unidos por enlaces covalentes unos a otros conformando un plano, y las distintas láminas permanecen unidas entre sí mediante fuerzas de Van der Waals. Como las fuerzas de Van der Waals son relativamente débiles, pueden introducirse pequeñas moléculas o átomos de otros compuestos (materiales intercalantes) entre unas capas de grafito y otras, en un proceso denominado intercalación. De esta forma se genera un nuevo compuesto denominado grafito expandible o GIC (“Graphite Intercalation Compound”), con diversas propiedades físicas y químicas. Los compuestos intercalantes utilizados pueden ser muy diversos, siendo algunos de los más comunes halógenos, sulfatos, nitratos, ácidos orgánicos o metales. Una vez formado el GIC, si este se somete a altas temperaturas ($>200^{\circ}\text{C}$), se produce la expansión del mismo, que consiste en su aumento de tamaño en varios órdenes de magnitud. Las altas temperaturas causan la gasificación de los compuestos intercalantes, que generan una presión que separa las capas de grafito adyacentes, y escapan de la estructura laminar del grafito, produciendo un grafito expandido. Mediante este proceso, que se muestra en la Figura 1.9, el grafito expandido incrementa su volumen y su superficie en gran medida respecto a los del grafito expandible (Asbury Carbons, 2018b, 2018a; GK-Graphit Kropfmühl, 2018a).

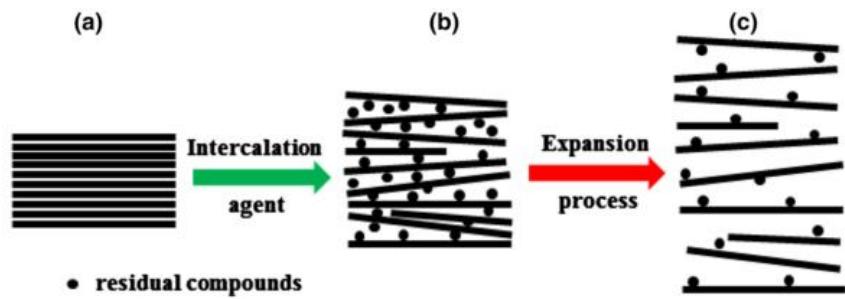


Figura 1.9. Proceso esquemático de intercalación y expansión de grafito. (a) Grafito laminar. (b) GIC. (c) Grafito expandido. Fuente: (C. Xu et al., 2017)

La Figura 1.10 muestra imágenes SEM de un grafito laminar, un GIC y dos muestras de grafito expandido. Se observa la separación de las capas de carbono al producirse el GIC mediante intercalación de otros compuestos. La expansión del GIC por acción de los compuestos intercalantes hace que las capas de carbono se separen, generando una estructura típica de este tipo compuestos, con forma similar a un acordeón.

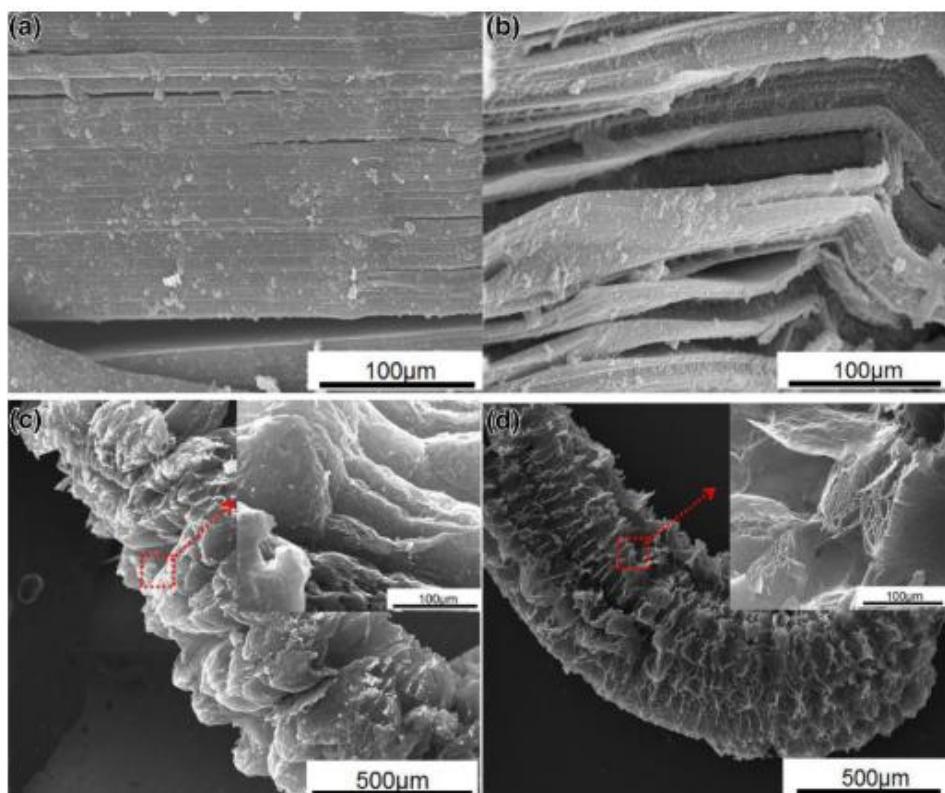


Figura 1.10 Imágenes SEM de (a) Grafito laminar. (b) GIC. (c) y (d) Grafito expandido. Fuente: (C. Xu et al., 2017).

En función de los compuestos intercalantes utilizados, la concentración de los mismos y el tipo y velocidad de expansión a que se someta el grafito expandible, se pueden obtener grafitos expandidos muy variados y con diversas propiedades.

En la actualidad, el grafito expandible y el grafito expandido se han convertido en unos de los materiales funcionales más importantes. El grafito expandible no solo tiene las excelentes propiedades físicas y químicas del grafito laminar en escamas, como la conductividad, la conductividad térmica y la resistencia a la corrosión, sino que también muestra nuevas propiedades, que permiten su implementación como materiales de sellado, para adsorción ambiental, materiales conductores, materiales biomédicos o aislantes ignífugos (T. Peng, Liu, Gao, Luo, & Sun, 2018).

2. OBJETIVOS

El objetivo general del presente Trabajo Fin de Grado es el estudio de la capacidad de adsorción de lindano disuelto en agua y la optimización de los parámetros de dicha adsorción, utilizando 3 tipos de materiales nanocarbonosos obtenidos en la Universidad de Zaragoza.

Para la consecución de este objetivo general deben cumplirse una serie de objetivos específicos, que incluyen:

1. La caracterización físico-química de los materiales adsorbentes, en base a varios métodos, que permitirá relacionar las características estructurales, texturales y morfológicas de cada adsorbente con los resultados de la adsorción. Los métodos de caracterización utilizados son los siguientes:
 - Adsorción de nitrógeno.
 - Análisis termogravimétrico en atmósfera oxidante (TGA-aire).
 - Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).
 - Espectroscopía Raman.
 - Difracción de rayos X (XRD).
 - Microscopía electrónica de barrido (SEM).
 - Microscopía electrónica de transmisión (TEM).
2. El estudio y determinación de las condiciones óptimas de adsorción en base a distintas variables, que se estudian de manera independiente, y que son las siguientes:
 - Efecto del tiempo de adsorción: tiempo mínimo necesario para alcanzar el equilibrio de adsorción.
 - Efecto del pH: valor de pH que maximiza la adsorción.
 - Efecto de la concentración inicial de lindano: cantidad de lindano para la cual se consigue una mayor adsorción específica.
 - Efecto de la concentración de adsorbente: cantidad de adsorbente para la cual se consigue una mayor adsorción específica.
 - Efecto de la temperatura: influencia de la temperatura en el equilibrio de adsorción, mediante la obtención y comparación de isotermas de adsorción a distintas temperaturas.
3. Modelización de las isotermas de adsorción en base a varios modelos teóricos y determinación de los parámetros termodinámicos que caracterizan la adsorción. Los modelos se ajustarán por regresión lineal y por regresión no lineal monovariable.

3. MATERIAL Y MÉTODOS

3.1. Reactivos y materiales

Lindano

Producto de grado analítico, con un grado de pureza del 98.6%. Comercializado por Dr. EhrenstorferGmbH (Alemania).

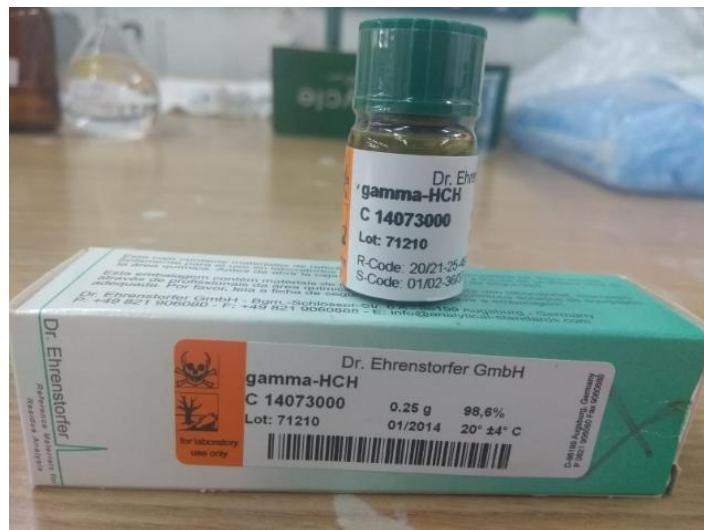


Figura 3.1. Lindano analítico.

Materiales nanocarbonosos

Se han utilizado 3 grafitos expandibles como adsorbentes. Los 3 grafitos se han obtenido mediante distintos métodos de expansión:

- Grafito expandido térmicamente a 500°C (denominado “G 500”). Expandido a partir de un grafito expandible comercializado por la compañía Asbury Carbons con el nombre AB 3558 (Asbury Carbons, 2018b).
- Grafito expandido térmicamente a 900°C (denominado “G 900”). Expandido a partir de un grafito expandible comercializado por la compañía GK (Graphit Kropfmühl) con el nombre ES 350 F5 (GK- Graphit Kropfmühl, 2018a).
- Grafito expandido por microondas (denominado “MO”). Expandido a partir de un grafito expandible comercializado por la compañía GK (Graphit Kropfmühl) con el nombre 85 80 150 (“GK- Graphit Kropfmühl,” 2018b).

Otros

- *n-hexano*: Grado de pureza del 99 %; densidad 0,66 kg/L.
- *Soluciones tampón*: Para modificación del pH.
- *Agua destilada*.
- *Acetona*: Para lavar.
- *Sulfato de sodio anhidro*: Para desecación de las muestras.
- *Parafilm*.

3.2. Equipos

- *Cromatógrafo de gases con espectrómetro de masas cuadrupolo*: Para el análisis de las muestras. Cromatógrafo modelo Agilent 6890N y espectrómetro cuadrupolo modelo Agilent 5975B. Equipos propiedad del servicio de Residuos de Pesticidas del Laboratorio Agroambiental del Gobierno de Aragón.



Figura 3.2. Cromatógrafo de gases con espectrómetro de masas cuadrupolo.

- *2 embudos decantadores*: Para la separación por decantación del agua y el hexano tras la extracción líquido-líquido.



Figura 3.3. Equipo experimental de decantación.

- *pH-metro*: Para el ajuste del pH en las disoluciones. Fabricante CRISON modelo GLP 21.
- *Agitadores magnéticos*.
- *Placas calefactoras con agitación*.
- *Filtros, matraz de filtración Erlenmeyer, embudo y bomba de vacío*: Para filtrar las muestras.
- *Micropipetas*: Para la medición de distintos volúmenes. Se manejó un juego de 2 micropipetas (1000, 100 µL).
- *Estufa*: Para el secado de material de vidrio.
- *Baño de ultrasonidos*: Para la disolución de solutos y limpieza de material de vidrio.
- *Balanzas*: Para la pesada de distintos solutos tanto en balanza granataria como en balanza analítica.
- *Congelador y nevera*: Para la conservación de las muestras.
- *Material de vidrio: Matraces aforados, Erlenmeyers, probetas, tubos de ensayo, pipetas, etc.*

3.3. Caracterización de los materiales adsorbentes

Los 3 grafitos expandibles utilizados como adsorbentes para la eliminación de lindano disuelto en agua se han obtenido mediante la expansión de grafitos expandibles comerciales por distintos métodos, lo que les confiere distintas propiedades. A continuación se describe el procedimiento experimental para la expansión de cada grafito:

- G 900: Se partió de 1 g de grafito expandible ES 350 F5. Se expandió en un horno horizontal (Carbolite) a 900°C, con una rampa de calentamiento de 50°C/min durante 12 min (ITC=30 min) en atmósfera inerte. Una vez frío, se pesó y había perdido aproximadamente un 23,33% del peso de partida.
- G 500: Se partió de 1 g de grafito expandible AB 3558. Se expandió en un horno horizontal (Carbolite) a 500°C, con una rampa de calentamiento de 50°C/min durante 20 min (ITC=30 min) en atmósfera inerte. Una vez frío, se pesó y había perdido aproximadamente un 24,75% del peso de partida.
- MO: Se partió de 1g de grafito expandible GK 80 85 150. Se expandió en un microondas convencional con potencia 850 W, en ciclos repetidos de 10 segundos hasta su máxima expansión en estas condiciones. Una vez frío, se pesó y había perdido aproximadamente un 15,33% de peso.

Los grafitos se han caracterizado según diferentes métodos antes y después de su expansión, lo que permite determinar las características estructurales, texturales y morfológicas de cada adsorbente. A continuación, se describen las diferentes técnicas de caracterización aplicadas, y que son:

- Adsorción de nitrógeno.
- Análisis termogravimétrico en atmósfera oxidante (TGA-aire).
- Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).
- Espectroscopía Raman.
- Difracción de rayos X (XRD).
- Microscopía electrónica de barrido (SEM).
- Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

3.3.1. Adsorción de nitrógeno

La adsorción de gases es un proceso de gran importancia en la caracterización de numerosos materiales porosos. Concretamente, la adsorción de N₂ es el método más empleado para la determinar la porosidad y superficie específica en sólidos microporosos (diámetro de poro < 2 nm) y mesoporosos (2nm < diámetro de poro < 50 nm), aunque presenta problemas de difusión cuando el adsorbente posee ultramicroporos (diámetro de poro < 0,7 nm).

Esta técnica determina la isoterma de adsorción de N₂ en su punto de condensación (77 K), que representa la cantidad de gas adsorbido por unidad de masa

frente a la presión relativa. La interpretación de la isoterma del proceso adsorción-desorción según diferentes modelos (BET, DFT, t-plot, Horvath-Kawazoe, Dubinin-Radushkevich) permite obtener información sobre la superficie específica, el volumen de poros y la distribución de tamaños de poro (Ansón Casaus, 2005).

Las isothermas de adsorción de nitrógeno fueron obtenidas en el departamento de Ingeniería Química y TMA de la Universidad de Zaragoza. El equipo utilizado fue un Tristar 3000, desarrollado por Micromeritics. Antes del análisis, la muestra sólida (150-200 mg) se sometió a una etapa de desgasificación durante 8 horas a una temperatura de 200 °C con el fin de eliminar cualquier impureza adsorbida.

El método utilizado para el cálculo de la superficie específica fue el Brunauer, Emmett y Tellet (BET), que es el más ampliamente utilizado para la obtención del área superficial en sólidos. La ecuación (1) describe el modelo BET (Cazaña Perez, 2016; Sing, 2001):

$$\frac{\left(\frac{p}{p^0}\right)}{\left(V * \left(\frac{1-p}{p^0}\right)\right)} = \left(\frac{1}{V_m * C}\right) + \left(\frac{C-1}{V_m * C}\right) * \left(\frac{p}{p^0}\right) \quad (1)$$

Donde:

- p es la presión.
- V es la cantidad adsorbida de gas a una presión p .
- V_m es el volumen de la capa de adsorbato.
- p^0 es la presión de saturación.
- C es una constante empírica que depende de la interacción entre el adsorbente y el adsorbato.

3.3.2. Análisis termogravimétrico en atmósfera oxidante (TGA-Aire)

El análisis termogravimétrico en atmósfera oxidante consiste en la medida de la variación de masa de una muestra con la temperatura en presencia de oxígeno, en este caso suministrado por una corriente de aire.

El uso de esta técnica va a aportar información sobre la estabilidad térmica de los compuestos carbonosos (Cazaña Perez, 2016; Mestanza Mateos, 2012).

Los análisis termogravimétricos fueron realizados, utilizando aire como agente oxidante, en el equipo TGA/SDTA 851^e, de Mettler Toledo. Para controlar el flujo másico de aire suministrado al sistema se usó el controlador TS08006C1, de la misma casa comercial. La cantidad de muestra utilizada fue entre 5-10 mg y la velocidad de calentamiento fue de 10 °C/min, alcanzándose una temperatura máxima de 1000 °C.

3.3.3. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS, por sus siglas en inglés) es la técnica de caracterización de superficies más ampliamente utilizada para la determinación y cuantificación de los átomos y moléculas presentes en la superficie de una muestra, excepto para el hidrógeno y el helio.

El espesor de la muestra que puede ser analizado mediante XPS es de 5 a 10 nanómetros, y va a proporcionar información sobre la composición elemental de la superficie del adsorbente (Cazaña Perez, 2016).

Los espectros XPS fueron obtenidos en el espectrómetro AxisULTRA, de la casa comercial Kratos. El equipo cuenta con una fuente de rayos X Mg K α , de 1253,6 eV.

3.3.4. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica de caracterización no destructiva, que proporciona información a nivel molecular de la naturaleza de los enlaces químicos y de la simetría de una muestra. Los espectros Raman pueden obtenerse tanto de muestras sólidas como de muestras líquidas (Cazaña Perez, 2016).

El espectro Raman se compone por patrones de líneas relativamente nítidas y afiladas, siendo el espectro Raman característico para cada compuesto. Esto hace que pueda utilizarse como “huella dactilar” para la identificación de materiales por comparación directa de espectros de materiales conocidos (Brundle, Charles A. Evans, & Shaun, 1992).

Los espectros Raman fueron obtenidos en un microscopio confocal Raman Alpha 300 R, comercializado por WiTec. El microscopio dispone de cuatro láseres distintos para irradiar la muestra, con longitudes de onda que varían desde 488 nm hasta 785 nm. Todos los espectros adquiridos para la caracterización de las diferentes muestras fueron obtenidos con el láser de 532 nm, trabajando con una potencia de 1 a 4 mW. El equipo cuenta con dos espectrómetros UHTS300, uno para la señal en el visible y otro para la señal en el infrarrojo cercano. El microscopio está montado sobre una mesa motorizada permitiendo la adquisición de imágenes Raman con una resolución adecuada.

3.3.5. Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) es un método de caracterización utilizado para determinar la estructura cristalina de un sólido, lo que en el caso de los grafitos, permite determinar su nivel de exfoliación.

Cada sólido cristalino presenta un espectro de difracción diferente, lo que posibilita su identificación en el seno de una mezcla de compuestos o de fases cristalinas. Para poder llevar a cabo un análisis cualitativo de una muestra y conocer las fases cristalinas que la componen existe una base de datos cristalográfica, denominada *The Powder Diffraction File* (“International Centre Of Diffraction Data,” 2015) y distribuida por *The International Centre for Diffraction Data*. Comparando la posición y la intensidad relativa de los picos obtenidos en la muestra de estudio con los registrados en la base de datos se puede identificar la fase o fases cristalinas que componen la muestra (Cazaña Perez, 2016).

Los espectros de difracción fueron obtenidos en un equipo D-Max Rigaku, provisto de un ánodo rotatorio de Cu. El difractómetro opera con una tensión de 40 kV, una intensidad de 80 mA y se utiliza un monocromador de grafito para seleccionar la radiación Cu K α . Los datos fueron tomados con un ángulo de barrido (2θ) entre 10 y 90º, con un paso de 0,03 y un tiempo de $t = 1$ s/paso.

3.3.6. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) es una técnica que permite la adquisición de imágenes que muestran la estructura y morfología de un sólido, generalmente en el rango micrométrico.

Un delgado haz de electrones acelerados a baja energía incide sobre una muestra opaca. Este haz de electrones se focaliza sobre la superficie de la muestra y realiza un barrido sobre la misma siguiendo una trayectoria de líneas paralelas. Los electrones salen rebotados tras incidir en la muestra y su señal es detectada para formar la imagen.

La resolución en un microscopio SEM viene dada por el tamaño del haz de electrones incidente y por las interacciones que se generan entre el propio haz y la muestra; en general suele oscilar entre 5 y 20 nm (Cazaña Perez, 2016).

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido fueron tomadas en un equipo Inspect F50, desarrollado por FEI Company. Este microscopio está diseñado para trabajar con una diferencia de potencial máxima de 30 kV y es capaz de generar imágenes con los electrones secundarios, así como con los electrones retrodispersados.

3.3.7. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

La microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) es una técnica que permite la adquisición de imágenes, mostrando la estructura y morfología de un sólido en el rango nanométrico.

En un microscopio electrónico de transmisión, una fina capa de la muestra es irradiada con un haz de electrones acelerado con un voltaje elevado. Los electrones transmitidos atraviesan una serie de lentes electromagnéticas produciendo su difracción en el plano focal, recombinándose posteriormente en el plano imagen. Actualmente, los TEM son capaces de obtener imágenes con resolución inferior a 0,1 nm o 1 Å (Cazaña Perez, 2016).

Las imágenes TEM fueron tomadas en un microscopio Tecnai T20, equipado con un cañón de LaB6, capaz de trabajar en un rango de 80-200 kV, y una cámara CCD Veleta 2k x 2k.

3.4. Procedimiento experimental

3.4.1. Ensayos de adsorción

Se han llevado a cabo ensayos de adsorción de lindano disuelto en agua mediante adsorbentes carbonosos en sistema discontinuo. En los ensayos debe alcanzarse el equilibrio de adsorción, por lo que se ha planteado el sistema “batch” o “por lotes” con reactor agitado como la configuración más sencilla (Kammerer, Carle, & Kammerer, 2011). En cada ensayo de adsorción se prepara una disolución de lindano en agua destilada de concentración conocida a la que se añade una masa de adsorbente conocida y se pone en agitación durante un tiempo determinado (generalmente, un tiempo que garantice que se ha alcanzado el equilibrio). Una vez alcanzado el equilibrio, se filtra la disolución para separar las fases y se recoge la fase líquida (la disolución con concentración de lindano remanente desconocida), para su análisis. Para la preparación de los ensayos de adsorción se ha seguido el procedimiento descrito en el *Anexo 1. Protocolo de adsorción de lindano*.

En el proceso de adsorción se plantea el siguiente balance de materia al lindano:

$$m_L^i = m_L^s + m_L^l \quad (2)$$

Donde:

- m_L^i es la masa inicial de lindano, antes de la adsorción.
- m_L^l es la masa de lindano remanente en la disolución (en el líquido) en el equilibrio (después de la adsorción).
- m_L^s es la masa de lindano adsorbida en el sólido en el equilibrio.

El valor de m_L^l se determina posteriormente mediante el proceso de análisis descrito en el apartado 3.4.2. *Análisis de lindano*, y m_L^i es conocido, según se explica a continuación, por lo que m_L^s se calcula resolviendo el balance de materia planteado en la ecuación (2).

Cálculo de m_L^i :

La disolución inicial de lindano se prepara con un volumen de 50 mL a partir de agua destilada y una disolución madre (DM) de concentración conocida de aproximadamente 5 ppm en agua. La solubilidad del lindano en agua es de 7,3 mg/L a 25 °C (L. T. Richardson & Miller, 1960), mientras que a 35 °C aumenta hasta 11,4 mg/L (Biggar & Riggs, 1974). La disolución madre se prepara con una concentración algo inferior a la solubilidad máxima de lindano a 25°C, que marca el límite superior del rango a estudiar. El límite inferior de concentración de lindano a estudiar se establece en 100 ppb, puesto que es la concentración por encima de la cual se activan los avisos de contaminación del Gobierno de Aragón en el muestreo del río Gállego (Iagua, 2016; Sánchez Torres, 2016)

Como la concentración de las disoluciones de lindano en agua es muy baja (inferior a 5 ppm en todos los casos), para los cálculos se supone que la densidad de las disoluciones de lindano es igual a la densidad del agua destilada.

La masa inicial de lindano, m_L^i , se calcula aplicando un balance de materia al lindano:

$$m_L^i = V^{DM} * C_L^{DM} \quad (3)$$

Donde:

- V^{DM} es el volumen de DM empleado para preparar la disolución inicial, conocido (mL).
- C_L^{DM} es la concentración de lindano de la DM, conocida (mg/mL).

Resolviendo la ecuación (3) se obtiene el valor de m_L^i , y una vez conocidos m_L^i y m_L^l , se obtiene m_L^s aplicando la ecuación (2).

A partir de m_L^l y m_L^s , se definen las concentraciones de lindano en el equilibrio C_L^l y C_L^s según las ecuaciones (4) y (5) respectivamente.

$$C_L^l = m_L^l / V \quad (4)$$

Donde:

- C_L^l es la concentración de lindano en agua (en el líquido) en el equilibrio (ppb).
- V es el volumen de disolución (50 mL en todos los ensayos).

$$C_L^s = m_L^s / m_{ads} \quad (5)$$

Donde:

- C_L^s es la concentración de lindano adsorbido en el sólido en el equilibrio (mg/g).
- m_{ads} es la masa de adsorbente (g).

3.4.2. Análisis de lindano

La fase líquida recogida tras la filtración se analiza mediante el método analítico instrumental de cromatografía de gases (GC) con espectrómetro de masas cuadrupolo (MS) previa extracción líquido-líquido en hexano. El protocolo de análisis seguido está descrito en el *Anexo 2. Protocolo de análisis de lindano*.

La extracción líquido-líquido es un proceso para separar componentes en disolución en base a su distribución entre dos fases líquidas inmiscibles; implica la transferencia de masa de soluto de una fase líquida hacia una segunda fase líquida. Las razones más frecuentes por las que se usa una extracción en química analítica son aislar, concentrar o separar un analito de una especie que interferiría en su análisis. Para la extracción de una disolución acuosa suelen utilizarse disolventes orgánicos inmiscibles con agua, siendo algunos de los más comunes tolueno, hexano, cloroformo o diclorometano (Perry & Green, 2008).

El sistema de extracción experimental utilizado se compone de 2 embudos de decantación en serie, para realizar una extracción en 2 etapas. La extracción se lleva a cabo con hexano, que es menos denso que el agua y forma una fase por encima de la fase acuosa, que puede separarse por decantación. Se emplean en la extracción 40 mL de agua y 15 mL de hexano; por lo tanto, la relación entre la concentración de lindano en hexano (C_L^{hex}) y la concentración de lindano en agua (C_L^l) viene dada por la ecuación (6):

$$C_L^l = \left(\frac{15}{40} \right) * C_L^{hex} \quad (6)$$

Las muestras de lindano en hexano se analizan mediante cromatografía de gases con espectrometría de masas (GC-MS). La cromatografía de gases (GC) es una técnica analítica instrumental que permite separar, identificar y cuantificar los componentes químicos de una mezcla compleja según las diferentes velocidades con las que se desplazan a través de una fase estacionaria, cuando son transportados por una fase móvil, en este caso, un gas.

La muestra se inyecta en el inyector, donde se evapora rápidamente, y es arrastrada por una fase móvil gaseosa inerte a través de una columna que contiene la fase estacionaria, donde los analitos se van separando. Según la distinta afinidad de los analitos por la fase estacionaria, les toma tiempos distintos para atravesar la columna (tiempo de retención), lo que permite identificarlos.

Al final de la columna se coloca un detector que registra de forma continua los analitos que salen de la columna. El detector utilizado en este caso es un espectrómetro de masas (MS) cuadrupolo, que proporciona información cualitativa y cuantitativa sobre los componentes presentes en la muestra; se obtiene una gráfica denominada cromatograma, donde cada “pico” corresponde a un componente. En la

Figura 3.4 se muestra un ejemplo de cromatograma con detección de los isómeros α -, β -, γ -, δ - HCH, con sus respectivos tiempos de retención (Calvar Santamaría , 2013; Hubschmann, 2015; Sánchez Torres, 2016).

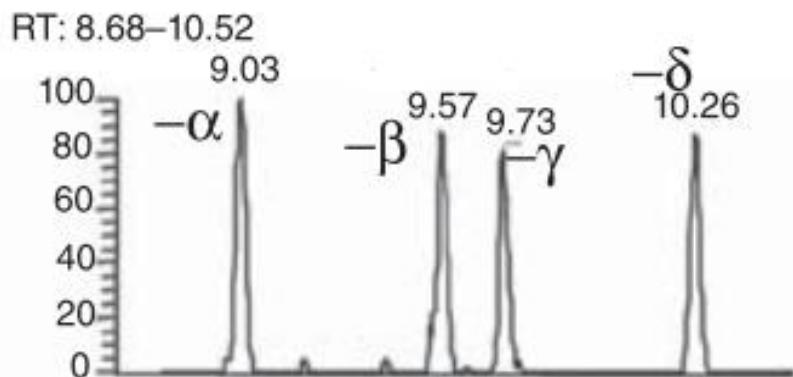


Figura 3.4. Ejemplo de cromatograma de una muestra de HCH. Fuente: (Hubschmann, 2015).

Las condiciones cromatográficas empleadas en el análisis de las muestras de lindano en hexano se indican en el Anexo 3. *Condiciones instrumentales de la cromatografía.*

La identificación de los distintos “picos” que aparecen en el cromatograma constituye la parte cualitativa del análisis, y el área de cada “pico” puede calcularse por integración para un análisis cuantitativo.

Previamente al análisis de las muestras, se han preparado y analizado en el GC-MS varios patrones de concentración de lindano en hexano conocida. Se ha integrado el área del “pico” correspondiente a lindano para cada patrón, y se genera una recta de calibrado que relaciona área de pico con concentración de lindano, mediante un ajuste por mínimos cuadrados (ver Figura 3.5).

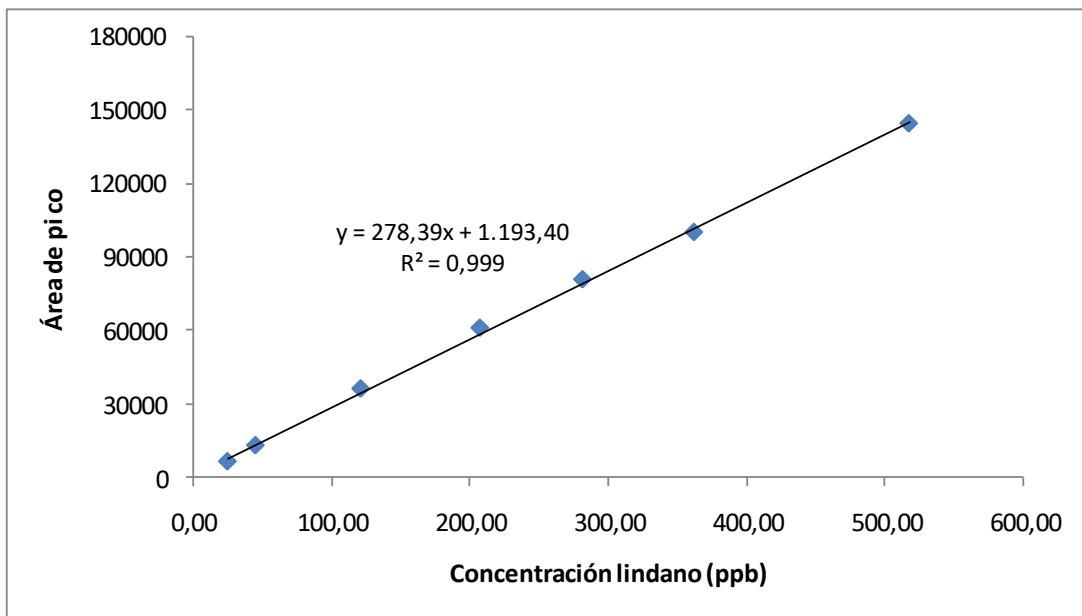


Figura 3.5. Ejemplo de una recta de calibrado utilizada.

Posteriormente, para cada muestra analizada se identifica e integra el área del “pico” correspondiente a lindano en el cromatograma y, mediante la ecuación de la recta de calibrado, se obtiene la concentración de lindano de dicha muestra según la ecuación (7):

$$C_L^{hex} = \frac{(\text{Área de pico} - \text{Ordenada en el origen})}{\text{Pendiente}} \quad (7)$$

Donde:

- C_L^{hex} es la concentración de lindano en hexano (ppb).
- *Área de pico* es el área del pico de lindano en la muestra analizada.
- *Ordenada en el origen* es la ordenada en el origen de la recta de calibrado utilizada, que se corresponde con el término independiente de la ecuación de dicha recta.
- *Pendiente* es la pendiente de la recta de calibrado.

A partir de C_L^{hex} se calcula C_L^l según la ecuación (6).

3.5. Influencia de las condiciones de operación

Los ensayos de adsorción se han llevado a cabo en condiciones controladas de:

- Tiempo de adsorción.
- pH.
- Concentración de adsorbente.
- Concentración inicial de lindano.
- Temperatura.

El volumen de trabajo es en todos los casos de 50 mL y la velocidad de agitación de las disoluciones es de 750 revoluciones por minuto aproximadamente. Se estudia la influencia de los parámetros anteriores sobre cada uno de los 3 adsorbentes por separado. Para ello, se realizan los ensayos de adsorción modificando cada uno de estos parámetros mientras el resto permanecen estables para estudiar la influencia de los mismos.

Estudio del tiempo de adsorción

El efecto del tiempo de adsorción se estudia en primer lugar, y en los siguientes ensayos se trabaja con un tiempo fijo. La finalidad de este estudio es determinar el tiempo a partir del cual se alcanza el equilibrio y ya no se adsorbe más lindano.

Se fijan el resto de parámetros y se llevan a cabo los ensayos de adsorción en los que se va modificando el tiempo de contacto entre adsorbente y disolución.

Los autores Gupta et al. y Kouras et al. (Gupta, Jain, Ali, Chandra, & Agarwal, 2002; Kouras, Zouboulis, Samara, & Kouimtzis, 1998) encuentran que el equilibrio de adsorción se alcanza entre 60 y 90 minutos; por tanto, el rango de tiempo estudiado se establece entre 5 y 120 minutos para los 3 materiales adsorbentes, pudiendo aumentarse con más ensayos en caso de no alcanzar el equilibrio.

Las variables de operación fijas son:

- Concentración inicial de lindano, $C_L^i = 100 \text{ ppb}$.

Para el primer estudio se elige la concentración más baja con la que se va a trabajar y que coincide con la concentración mínima para la que se activan los avisos de contaminación del Gobierno de Aragón en el muestreo del río Gállego (*explicado en el apartado 3.4.1. Ensayos de adsorción*).

- Masa de adsorbente, $m_{ads} = 12,5 \text{ mg}$.

Una vez fijada la concentración inicial de lindano, se elige inicialmente una dosis de adsorbente inicial de 50 mg, que en un volumen de 50 mL equivale a una concentración de adsorbente de 1 g/L, en base a los resultados de Gupta et al. (Gupta et al., 2002). Sin embargo, esta dosis resulta muy elevada para los parámetros de volumen y concentración inicial de lindano ya fijados, pues se alcanzan porcentajes de adsorción de lindano del 100 %, por lo que no se puede determinar un tiempo de equilibrio.

Se decide realizar una serie de ensayos preliminares en los que se va reduciendo la dosis de adsorbente, hasta establecer un valor de 12,5 mg, que resulta adecuado para poder determinar un tiempo de equilibrio mediante el presente estudio. Posteriormente se estudia con mayor profundidad el efecto de la concentración de adsorbente.

- Concentración de adsorbente, $C_{ads} = 0,25 \text{ g/L}$.

En un volumen de trabajo fijo de 50 mL de disolución, la concentración de adsorbente es: $C_{ads} = 12,5 \text{ mg}/50 \text{ mL} = 0,25 \text{ g/L}$

- pH 6,7.
Valor promedio del pH de las disoluciones de lindano en agua destilada medido experimentalmente con pH-metro.
- Temperatura: ambiente ($\approx 18 - 19$ °C).

Estudio de la variación del pH

Se estudia el efecto del pH sobre la adsorción. El principal efecto de la modificación del pH se produce en la superficie del adsorbente. Los grafitos expandidos utilizados como adsorbentes tienen grupos funcionales en su superficie, que contribuyen a la capacidad de adsorción y a otras propiedades de estos materiales. Estos grupos funcionales pueden ionizarse con los cambios de pH, lo que cambia sus interacciones con el adsorbato y afecta a la adsorción (Worch, 2012). Además, el agua también puede actuar como adsorbato en distintas formas (como H_2O o ionizada como H_3O^+ y OH^-) cuyas concentraciones dependen del pH, pudiendo modificar la adsorción de lindano (Bottani & Tascón, 2008).

Se busca determinar el efecto de las modificaciones de pH sobre la adsorción de cara a la maximización de esta, estudiando el rango de pH entre 3 y 8,5.

Respecto a las variables de operación fijas no se modifica ninguna respecto al estudio anterior. Por tanto, quedan:

- Concentración inicial de lindano, $C_L^i = 100$ ppb.
- Masa de adsorbente, $m_{ads} = 12,5$ mg.
- Concentración de adsorbente, $C_{ads} = 0,25$ g/L.
- Temperatura: ambiente ($\approx 18 - 19$ °C).
- Tiempo de adsorción: tiempo de equilibrio establecido según el estudio anterior:
 - G 500: 70 minutos.
 - G 900: 40 minutos.
 - MO: 60 minutos.

Estudio de la concentración de adsorbente

La dosis de adsorbente influye en gran medida en la adsorción. A mayor cantidad de adsorbente es lógico que se produzca una mayor adsorción de lindano total, pues a mayor dosis de adsorbente mayor es la superficie disponible para la adsorción (El-Kady, Carleer, Yperman, & Farah, 2013). Sin embargo, la dosis considerada como óptima es aquella que maximice la adsorción específica ($\mu\text{g lindano} / \text{mg adsorbente}$), lo que supone optimizar la masa de adsorbente necesaria para adsorber la mayor cantidad de lindano posible.

Se estudia el rango entre 3,5 y 12,5 mg de adsorbente, que equivale a una concentración de adsorbente entre 0,07 y 0,25 g/L. La masa de 3,5 mg marca el límite

inferior por debajo del cual la precisión de la balanza analítica disponible no resulta aceptable.

Las variables de operación fijas son:

- Concentración inicial de lindano, $C_L^i = 400 \text{ ppb}$.
- pH 6,7.
- Temperatura: ambiente ($\approx 18 - 19 \text{ }^\circ\text{C}$).
- Tiempo de adsorción: 120 minutos.

La concentración inicial de lindano se decide aumentar por un factor de 4 respecto a los estudios anteriores. El inicio del estudio con $C_L^i = 100 \text{ ppb}$ no permitía observar tendencias esperables en base a otros autores (El-Kady et al., 2013; Gupta et al., 2002), y al no poder seguir disminuyendo la masa inicial de adsorbente por debajo de 3,5 mg, se opta por repetir el estudio con $C_L^i = 400 \text{ ppb}$.

Al variar la concentración inicial de lindano cambia también el tiempo de equilibrio. Se comprobó que un tiempo de adsorción de 120 minutos garantiza que se alcanza el equilibrio para los 3 adsorbentes, por lo que se establece un tiempo de adsorción de 120 minutos en este estudio.

Estudio de la concentración inicial de lindano y temperatura

El estudio de la modificación de la concentración inicial de lindano a temperatura constante permite obtener las isotermas de adsorción, relacionando los valores de la concentración de lindano adsorbido ($C_L^S (\text{mg} * \text{g}^{-1})$) y la concentración de lindano remanente en la solución ($C_L^L (\text{mg} * \text{L}^{-1})$) en el equilibrio.

Para obtener la isoterma de adsorción a una temperatura, se realizan varios ensayos de adsorción modificando la concentración inicial de lindano y manteniendo las demás condiciones sin variar. Conforme se va aumentando la concentración inicial de lindano, aumentan tanto C_L^S como C_L^L . La representación de estos valores da lugar a una curva de forma variable que es la isoterma, y que proporciona información sobre las características de la adsorción.

Para cada adsorbente se han obtenido 3 isotermas a 30°C, 40°C y 50°C, modificando la concentración inicial de lindano, C_L^i , entre 100 y 5000 ppb.

Las variables de operación fijas son:

- Masa de adsorbente, $m_{ads} = 3,5 \text{ mg}$.
- Concentración de adsorbente, $C_{ads} = 0,07 \text{ g/L}$.
- pH 6,7.
- Tiempo de adsorción: 24 horas.

Como sucede en el estudio anterior, al modificar C_L^l varía también el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio. Se realizaron ensayos preliminares modificando el tiempo de adsorción, eligiendo finalmente un tiempo de 24 horas para todos los ensayos, que garantiza el equilibrio y resulta adecuado desde un punto de vista práctico.

Posteriormente, estas isotermas se ajustan en base a varios modelos que describen la naturaleza de las mismas, y se calculan los parámetros termodinámicos del proceso de adsorción.

3.6. Modelización de las isotermas y cálculo de los parámetros termodinámicos de adsorción

3.6.1. Modelos de isoterma

De acuerdo a la bibliografía consultada, se han elegido los modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich y Temkin para el ajuste de los datos experimentales. Se trata de modelos con 2 parámetros que se ajustan por regresión lineal de los datos experimentales (Dada, Olekan, Olatunya, & Dada, 2012; Figueroa, Moreno, & Hormaza, 2015; Liu & Liu, 2008; Perez Tomas, 2017; C. Xu et al., 2017).

Isoterma de Langmuir (Langmuir, 1916)

Es uno de los modelos de isoterma más utilizados. Considera que la adsorción se produce en forma de monocapa de adsorbato sobre una superficie con un número finito de sitios de adsorción idénticos y con una interacción despreciable entre las moléculas de adsorbato (Figueroa et al., 2015).

La ecuación (8) describe la isoterma de Langmuir:

$$C_L^S = \frac{C_{L,max} * k_L^L * C_L^l}{1 + k_L^L * C_L^l} \quad (8)$$

Donde:

- C_L^S es la concentración de lindano en el sólido adsorbente en el equilibrio ($mg * g^{-1}$).
- C_L^l es la concentración de lindano en el líquido (la disolución) en el equilibrio ($mg * L^{-1}$).
- k_L^L es la constante de equilibrio de adsorción de Langmuir; indica la afinidad del adsorbato por el adsorbente y depende de la temperatura de adsorción ($L * mg^{-1}$).
- $C_{L,max}$ es un parámetro que representa la capacidad de adsorción máxima del sólido ($mg * g^{-1}$).

La ecuación (8) se puede linealizar para el ajuste de los datos experimentales, resultando:

$$\frac{1}{C_L^S} = \frac{1}{C_{L,max}} + \frac{1}{k_L^L * C_{L,max} * C_L^l} \quad (9)$$

La representación de los datos experimentales $\frac{1}{C_L^S}$ frente a $\frac{1}{C_L^l}$ permite calcular los parámetros k_L^L y $C_{L,max}$, pues se obtiene una recta de pendiente igual a $\frac{1}{C_{L,max} * C_L^l}$ y ordenada en el origen igual a $\frac{1}{C_{L,max}}$.

Isoterma de Freundlich (Freundlich, 1926)

La isoterma de Freundlich es un modelo empírico, que no está limitado a superficies homogéneas y a la monocapa, a diferencia del de Langmuir. Además, no conduce a una capacidad de adsorción finita, si no que ésta aumenta sin límite conforme lo hace la concentración en el equilibrio (Galán del Álamo, 2013).

La ecuación (10) describe la isoterma de Freundlich:

$$C_L^S = k_L^F * (C_L^l)^{\frac{1}{n}} \quad (10)$$

Donde:

- C_L^S es la concentración de lindano en el sólido adsorbente en el equilibrio ($mg * g^{-1}$).
- C_L^l es la concentración de lindano en el líquido (la disolución) en el equilibrio ($mg * L^{-1}$).
- k_L^F es la constante de equilibrio de adsorción de Freundlich, indica la afinidad del adsorbato por el adsorbente y es función de la temperatura ($mg^{(1-\frac{1}{n})} * L^{\frac{1}{n}} * g^{-1}$). Cuando el parámetro n toma valores en el entorno de la unidad, las unidades de k_L^F se simplifican a ($L * g^{-1}$)
- n es un parámetro adimensional, que se encuentra relacionado con la heterogeneidad energética de la superficie adsorbente y determina la curvatura de la isoterma. Depende de la temperatura de adsorción.

Como la isoterma de Freundlich es exponencial y no presenta un límite de adsorción, solo puede utilizarse razonablemente en concentraciones intermedias, ni muy altas ni muy bajas. Tanto el parámetro k_L^F como n dependen de la temperatura a la que se produce la adsorción. Además, el parámetro n afecta a la forma de la isoterma, de forma que cuanto menor sea su valor más cóncava es la forma de la isoterma, y cuanto mayor sea n más convexa es la isoterma, resultando lineal para $n = 1$. Las isothermas con $n > 1$ se consideran favorables, ya que presentan alta

adsorción específica para concentraciones bajas de soluto (Liu & Liu, 2008; Worch, 2012).

La ecuación (10) se puede linealizar para el ajuste de los datos experimentales tomando logaritmos, resultando la ecuación (11):

$$\ln(C_L^S) = \ln(k_L^F) + \frac{1}{n} * \ln(C_L^l) \quad (11)$$

La representación de los datos experimentales $\ln(C_L^S)$ frente a $\ln(C_L^l)$ permite calcular los parámetros k_L^F y n , pues se obtiene una recta de pendiente igual a $\frac{1}{n}$ y ordenada en el origen igual a $\ln(k_L^F)$.

Isoterma de Temkin (Temkin, M.J., Pyzhev, 1940)

El modelo de isoterma de Temkin supone que la entalpía de adsorción disminuye de forma lineal conforme aumenta el grado de saturación del adsorbente debido a las interacciones adsorbente - adsorbato (Liu & Liu, 2008). La ecuación (12) describe la isoterma de Temkin:

$$C_L^S = \frac{R*T}{b_T} * \ln(k_L^T * C_L^l) \quad (12)$$

Donde:

- C_L^S es la concentración de lindano en el sólido adsorbente en el equilibrio ($mg * g^{-1}$).
- C_L^l es la concentración de lindano en el líquido (la disolución) en el equilibrio ($mg * L^{-1}$).
- R es la constante universal de los gases ($J * mol^{-1} * K^{-1}$).
- T es la temperatura absoluta (K).
- k_L^T es la constante de equilibrio de adsorción de Temkin, indica la afinidad del adsorbato por el adsorbente y es función de la temperatura ($L * mg^{-1}$).
- b_T es un parámetro que mide la variación de la energía de adsorción ($(J * mol^{-1})/(mg * g^{-1})$).

La ecuación (12) se puede linealizar para el ajuste de los datos experimentales, resultando la ecuación (13):

$$C_L^S = \frac{R*T}{b_T} * \ln(k_L^T) + \frac{R*T}{b_T} * \ln(C_L^l) \quad (13)$$

La representación de los datos experimentales C_L^S frente a $\ln(C_L^l)$ permite calcular los parámetros k_L^T y b_T , pues se obtiene una recta de pendiente igual a $\frac{R*T}{b_T}$ y ordenada en el origen igual a $\frac{R*T}{b_T} * \ln(k_L^T)$.

Discriminación de modelos lineales

La bondad de los ajustes lineales se mide mediante el coeficiente de determinación, R^2 . Un R^2 igual a 1 significa un ajuste lineal perfecto, que implica que la variación total de la variable dependiente es explicada por el modelo de regresión. El valor 0 indica la no representatividad del modelo lineal, es decir, que el modelo no explica nada de la variación total de la variable dependiente (Martínez Rodríguez, 2005). El coeficiente R^2 se genera automáticamente en *Microsoft Office Excel* al obtener la recta de ajuste de cada modelo y es función de los términos estadísticos SRC y SRT, definidos en las ecuaciones (15 y 16):

$$R^2 = 1 - \frac{SRC}{SRT} \quad (14)$$

$$SRC = \sum_{i=1}^n (C_{L\ exp}^S - C_{L\ cal}^S)^2 \quad (15)$$

$$SRT = \sum_{i=1}^n (C_{L\ exp}^S - \overline{C_{L\ exp}^S})^2 \quad (16)$$

Donde:

- SRC es la *Suma de Residuos al Cuadrado*. Es decir, la suma de las diferencias al cuadrado entre el valor experimental y el calculado por el modelo para una variable, en este caso C_L^S .
- SRT es la *Suma de Residuos Totales al cuadrado*. Es decir, la suma de las diferencias al cuadrado entre el valor medio de los datos experimentales y cada dato experimental para la variable C_L^S .
- $C_{L\ exp}^S$ es el valor experimental de la concentración de lindano en el adsorbente, anteriormente denominada C_L^S y calculada según la ecuación (4) en el apartado 3.4.1. *Ensayos de adsorción*.
- $C_{L\ cal}^S$ es el valor de la concentración de lindano en el adsorbente calculada mediante las ecuaciones de los respectivos modelos de Langmuir (ecuación (8)), Freundlich (ecuación (10)) y Temkin (ecuación (12)).
- $\overline{C_{L\ exp}^S}$ es el promedio de los valores experimentales de $C_{L\ exp}^S$.

3.6.2. Ajuste no lineal y discriminación de modelos

Los modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich y Temkin proporcionan un ajuste lineal de los datos experimentales en base a 2 parámetros. Para optimizar la bondad de estos modelos, se realiza un ajuste por regresión no lineal de los datos, utilizando el complemento *Solver* de *Microsoft Office Excel*. El ajuste no lineal consiste en la optimización de una función objetivo que mida la bondad del ajuste, utilizando para ello métodos numéricos.

En este caso se minimiza la función SRC_r ("*Suma de Residuos_{relativos} al Cuadrado*"), que se define como el sumatorio de los errores relativos de C_L^S al cuadrado. Es decir, partiendo de los parámetros obtenidos para cada modelo por regresión lineal y de los datos experimentales de C_L^L , se calculan los valores de C_L^S según la ecuación de cada modelo (ecuaciones (8), (10) y (12) respectivamente) y se comparan con los valores experimentales de C_L^S .

El SRC_r se calcula de acuerdo a la ecuación (17):

$$SRC_r = \sum_{i=1}^n \left(\frac{C_{L\ exp}^S - C_{L\ cal}^S}{C_{L\ exp}^S} \right)^2 \quad (17)$$

Otro criterio estadístico ampliamente utilizado es el denominado CSM ("*Criterio de Selección de Modelos*"), definido como:

$$CSM = \ln \left(\frac{SRC}{SRC_r} \right) - 2 * \frac{p}{n} \quad (18)$$

Donde:

- p es el número de variables de decisión.
- n es el número de datos experimentales.

La Tabla 3.1 muestra un ejemplo del cálculo de SRC_r :

$C_L^L (mg/L)$	$C_L^S\ exp (mg/g)$	$C_L^S\ cal (mg/g)$	SRC_{ri}
0,028	0,995	0,923	0,005
0,126	3,687	4,016	0,008
0,262	6,559	8,170	0,060
0,364	11,875	11,246	0,003
0,453	24,957	13,903	0,196
0,823	34,987	24,862	0,084
1,674	43,352	49,639	0,021
			$\Sigma = SRC_r = 0,337$

Tabla 3.1. Ejemplo de cálculo de SRC_r .

Así, a partir de los parámetros del modelo calculados por regresión lineal se obtiene un valor de SRC_r . En el ajuste no lineal, el complemento *Solver* modifica mediante métodos numéricos los valores de los parámetros calculados para cada modelo (k_L^L y $C_{L,max}$ para Langmuir; k_L^F y n para Freundlich; k_L^T y b_T para Temkin), lo que hace que cambien los $C_L^S\ cal$ y, por tanto, el SRC_r . Cuando el ajuste converge en un mínimo local, devuelve el valor de los parámetros que corresponden a dicho mínimo, dando por finalizado el ajuste.

Para el análisis estadístico de los parámetros calculados a partir del *Solver*, se utiliza la macro *Solver Statistics* de *Excel*, que devuelve las desviaciones estándar de los

parámetros, según una distribución t-student inversa, con un nivel de confianza del 95% (Sánchez Torres, 2016).

Para cada isoterma, se aplica el ajuste no lineal en base a los 3 modelos de isoterma y se selecciona el modelo con mejor ajuste a los datos experimentales en base al SRC_r , y a la estadística de los parámetros del modelo. A partir del modelo con mejor ajuste, se calculan los parámetros termodinámicos característicos de la adsorción.

3.6.3. Cálculo de los parámetros termodinámicos de adsorción

Los parámetros termodinámicos se calculan a partir de las fórmulas de la energía libre de Gibbs (19) y su relación con la constante de equilibrio según la ecuación de van't Hoff (20) (Chang, 2010):

$$\Delta G = \Delta H - T * \Delta S \quad (19)$$

$$\Delta G = -R * T * \ln k_L \quad (20)$$

Donde:

- ΔG es la variación de la energía libre de Gibbs de adsorción ($J * mol^{-1}$).
- ΔH es la variación de la entalpía de adsorción ($J * mol^{-1}$).
- ΔS es la variación de la entropía de adsorción ($J * mol^{-1} * K^{-1}$).
- T es la temperatura a la que tiene lugar la adsorción (K).
- R es la constante universal de los gases ($8,31 J * mol^{-1} * K^{-1}$).
- k_L es la constante de adsorción del modelo seleccionado para una temperatura dada ($(mg^{(1-\frac{1}{n})} * L^{\frac{1}{n}} * g^{-1})$ para Freundlich; ($L * mg^{-1}$) para Langmuir y Temkin)

Para cada modelo se tienen 3 valores de la constante de equilibrio, k_L , a 3 temperaturas distintas (30°C, 40°C y 50°C, que equivalen a 303,15 K; 313,15 K y 323,15 K). Para cada temperatura, se calcula la variación de la energía libre de Gibbs (ΔG) utilizando la ecuación (20).

Posteriormente se calculan la variación de entalpía (ΔH) y entropía (ΔS) por regresión lineal de los datos ΔG y T . La representación de ΔG frente a T da lugar a una recta que sigue la ecuación (19), por lo que la pendiente de la misma es igual a $-\Delta S$ y el término independiente es igual a ΔH . De esta forma, se obtiene un valor promedio de ΔH y ΔS para las 3 temperaturas.

Se va a realizar un ajuste no lineal multivariable de los parámetros termodinámicos de adsorción, en el que se ajustan los datos de las 3 isothermas obtenidas con cada adsorbente a la vez. Por tanto, es necesario establecer una relación entre las 3 constantes k_L a cada de las 3 temperaturas estudiadas que permita

ajustarlas a la vez. La ecuación (21) define una constante de adsorción preexponencial independiente de la temperatura, k_{L0} , que se relacionará con la constante k_L mediante el calor de adsorción.

$$k_{L0} = \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) \quad (21)$$

Donde:

- k_{L0} es la constante preexponencial de adsorción de lindano, independiente de la temperatura.

Reordenando la ecuación (20) se obtiene:

$$k_L = \exp(-\Delta G/RT) \quad (22)$$

Combinando las ecuaciones (19), (21) y (22) se obtiene una ecuación de tipo Arrhenius, que relaciona la constante preexponencial k_{L0} con las constantes de adsorción k_L mediante el calor de adsorción y la temperatura:

$$k_L = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}\right) = \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) * \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) = k_{L0} * \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right)$$

$$k_L = k_{L0} * \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) = k_{L0} * \exp\left(-\frac{Q_a}{RT}\right) \quad (23)$$

Donde:

- Q_a es el calor de adsorción, que se considera equivalente a la entalpía de adsorción ΔH ($J * mol^{-1}$).

Se realiza una reparametrización de la ecuación (23) con el fin de obtener una convergencia adecuada en los ajustes experimentales. Para ello se elige la temperatura media $T_m = 313,15 K$ entre las ensayadas, obteniéndose que:

$$k_{Lm} = k_{L0} * \exp\left(-\frac{Q_a}{RT_m}\right) \quad (24)$$

Donde:

- k_{Lm} es una constante preexponencial definida para la temperatura media T_m del intervalo estudiado.

Combinando las ecuaciones (23) y (24) se obtiene la ecuación (25), que reordenada se puede expresar como la ecuación (26):

$$\frac{k_L}{k_{Lm}} = \exp\left(-\frac{Q_a}{RT}\right) / \exp\left(-\frac{Q_a}{RT_m}\right) = \exp\left(\frac{Q_a}{RT} - \frac{Q_a}{RT_m}\right) \quad (25)$$

$$k_L = k_{Lm} * \exp(-Q_a * VT) \quad (26)$$

Donde VT es un parámetro definido como:

$$VT = \frac{T_m - T}{R * T * T_m} \quad (27)$$

Finalmente, la ecuación (26) se puede linealizar tomando logaritmos:

$$\ln(k_L) = \ln(k_{Lm}) - Q_a * VT \quad (28)$$

Se obtiene la ecuación (28), que relaciona los valores de la constante k_L , calculados siguiendo el apartado 3.6.2. *Ajuste no lineal y discriminación de modelos*, con el parámetro VT, calculado según la ecuación (27). La representación de $\ln(k_L)$ frente a VT se ajusta por regresión lineal a una recta cuya pendiente es igual a Q_a , y cuyo término independiente es igual a $\ln(k_{Lm})$. Se obtienen así los valores de k_{Lm} y Q_a correspondientes al proceso de adsorción. Previamente, en la ecuación (23), se ha considerado $\Delta H = Q_a$, por lo que el valor de Q_a obtenido debe coincidir con el valor de ΔH .

Por último, se realiza el ajuste no lineal multivariable de los parámetros para el intervalo de temperaturas estudiado (30 – 50°C). Para el modelo de Freundlich, se define un parámetro T_{ref} , que relaciona la variable n con la temperatura a la que se ha producido la adsorción según la ecuación (29):

$$n = T/T_{ref} \quad (29)$$

El ajuste no lineal multivariable se realiza a los parámetros termodinámicos ΔH y ΔS , y al parámetro T_{ref} para los datos de las 3 isotermas de adsorción a la vez. Se establece como función objetivo a minimizar el SRC_r , que en este caso queda definido como el sumatorio de los errores relativos al cuadrado de la concentración de lindano adsorbida (C_L^s) calculada mediante los parámetros ΔH , ΔS y T_{ref} para el modelo de Freundlich.

El ajuste no lineal multivariable se lleva a cabo utilizando el complemento *Solver*, que minimiza la función SRC_r modificando los valores de ΔH , ΔS y T_{ref} .

Para el análisis estadístico de los parámetros calculados a partir del *Solver*, se utiliza la macro *Solver Statistics* de *Excel*, que devuelve las desviaciones estándar de los parámetros, según una distribución t-student inversa, con un nivel de confianza del 95% (Sánchez Torres, 2016).

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Caracterización de los adsorbentes¹

Los grafitos expandidos utilizados como adsorbentes y los grafitos expandibles a partir de los cuales se han obtenido se caracterizan según distintos métodos, que se describen en el apartado 3.3.*Caracterización de los materiales adsorbentes*.

4.1.1. Adsorción de nitrógeno.

Se obtienen las isotermas de adsorción de nitrógeno N_2 en su punto de condensación (77 K) con los materiales adsorbentes antes y después de su expansión, y se calcula el área superficial de los mismos mediante el método BET. La Figura 4.1 muestra las isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno de los grafitos expandibles (antes de la expansión), y la Figura 4.2 muestra las isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno de los grafitos una vez expandidos.

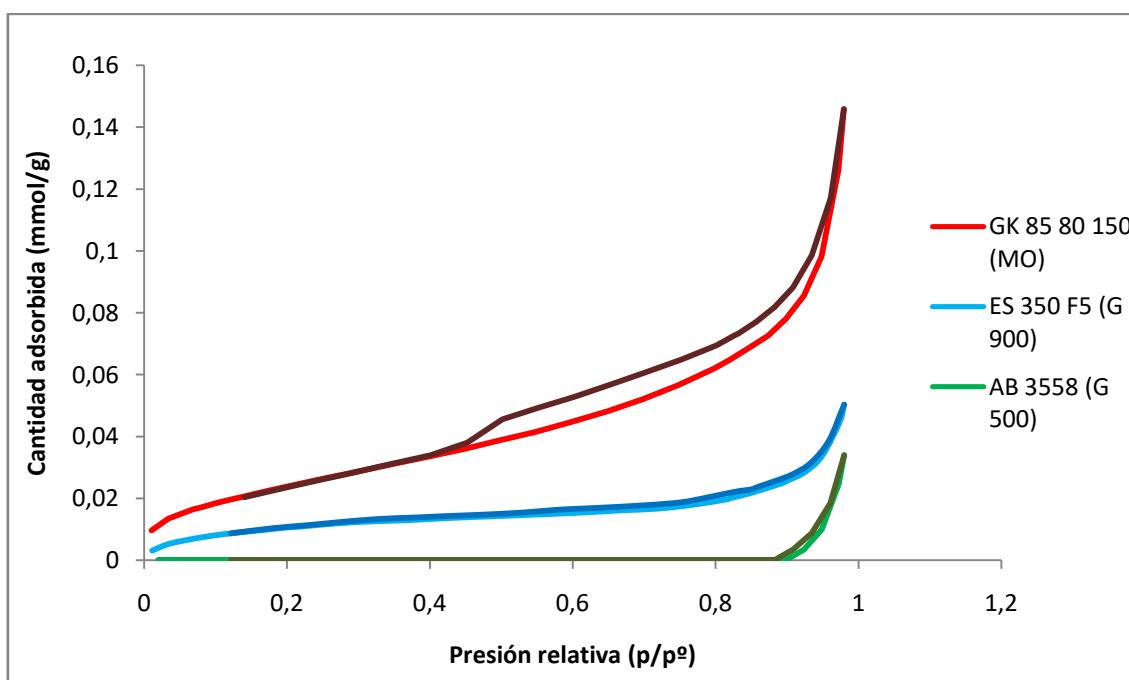


Figura 4.1. Isotermas de adsorción de N_2 obtenidas para los grafitos expandibles ES 350 F5 (G900), AB 3558 (G 500) y GK 85 80 150 (MO).

¹ Por simplicidad en la terminología utilizada, en el presente apartado 4.1. Caracterización de los adsorbentes, se denomina a los grafitos expandibles según su nombre comercial acompañado por el nombre del grafito expandido que generan entre paréntesis. Así, las denominaciones correspondientes son:

- ES 350 F5: ES 350 F5 (G 900)
- AB 3558: AB 3558 (G 500)
- GK 85 80 150: GK 85 80 150 (MO)

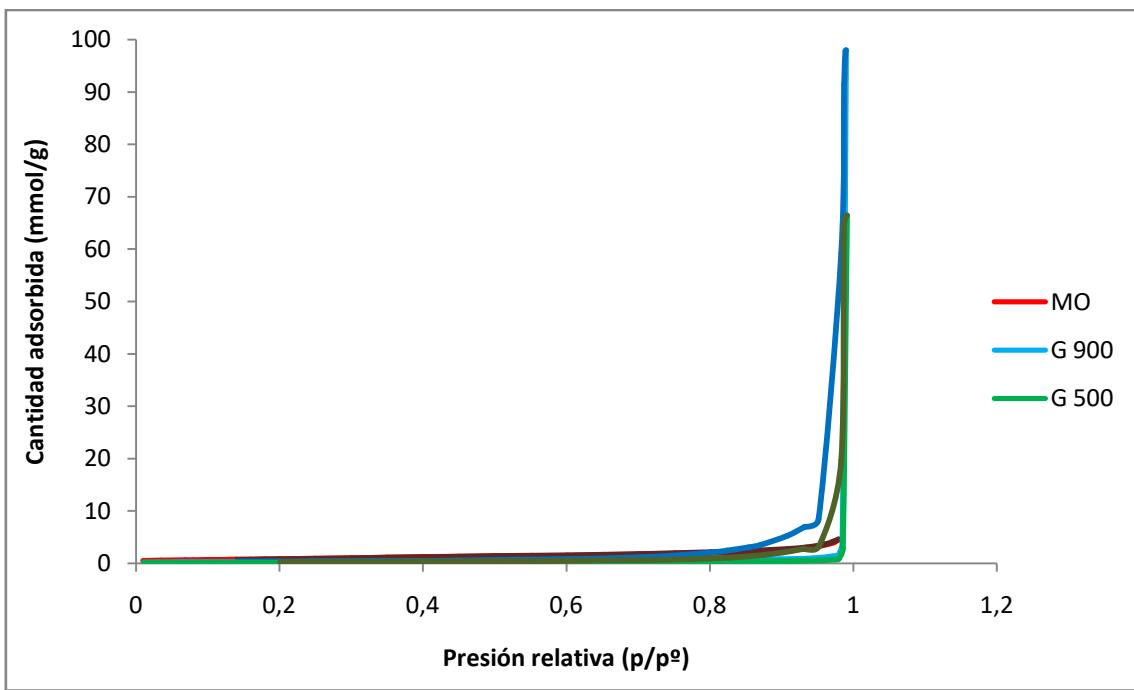


Figura 4.2. Isotermas de adsorción de N_2 obtenidas para los grafitos expandidos G 500, G 900 y MO.

Comparando el orden de magnitud del eje de abscisas se observa cualitativamente que la cantidad adsorbida en las isoterma tras la expansión es mucho mayor que antes, lo que indica una mayor superficie tras la expansión. La superficie específica de los adsorbentes se ha calculado aplicando el método Brunauer, Emmett y Teller (BET), cuyos resultados se resumen en la Tabla 4.1:

Área superficial (m^2/g)	G 500 - AB 3558	G 900 - ES 350 F5	MO - 85 80 150
Antes de la expansión	1,4	1	2
Después de la expansión	8	16	62,5

Tabla 4.1. Áreas superficiales de los grafitos antes y después de la expansión calculadas por el método BET.

Para los 3 materiales, se produce un aumento del área superficial mediante la expansión del grafito, siendo este aumento mucho mayor para el grafito MO que para G 500 y G 900. La adsorción es un fenómeno de superficie, favorecido por una mayor área superficial.

4.1.2. Análisis termogravimétrico en atmósfera oxidante (TGA-aire).

El análisis termogravimétrico en atmósfera oxidante proporciona información sobre la composición y estructura del grafito. En las Figuras 4.3 a 4.8 se muestran los perfiles TGA-aire de los 3 grafitos expandibles y de los 3 grafitos expandidos. En cada Figura, la línea azul corresponde al % de peso de la muestra respecto al peso inicial y la línea roja corresponde a la derivada de las variaciones de peso, representada en unidades de % de peso por minuto.

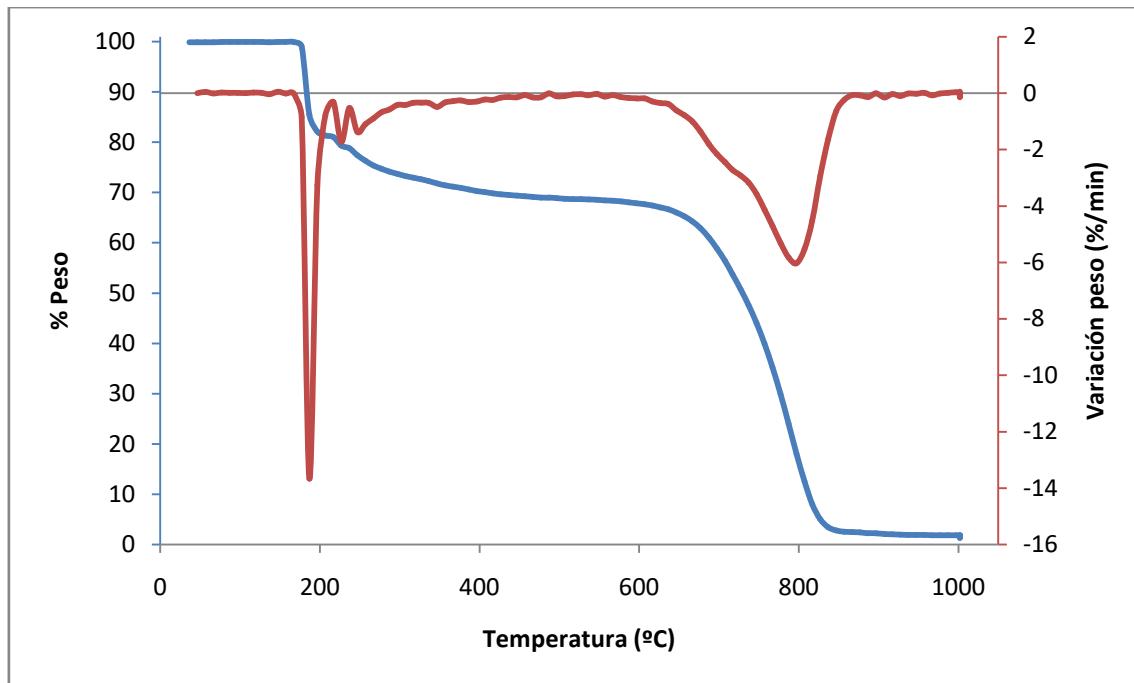


Figura 4.3. Perfil de TGA-Aire del grafito expandible AB 3558 (G 500).

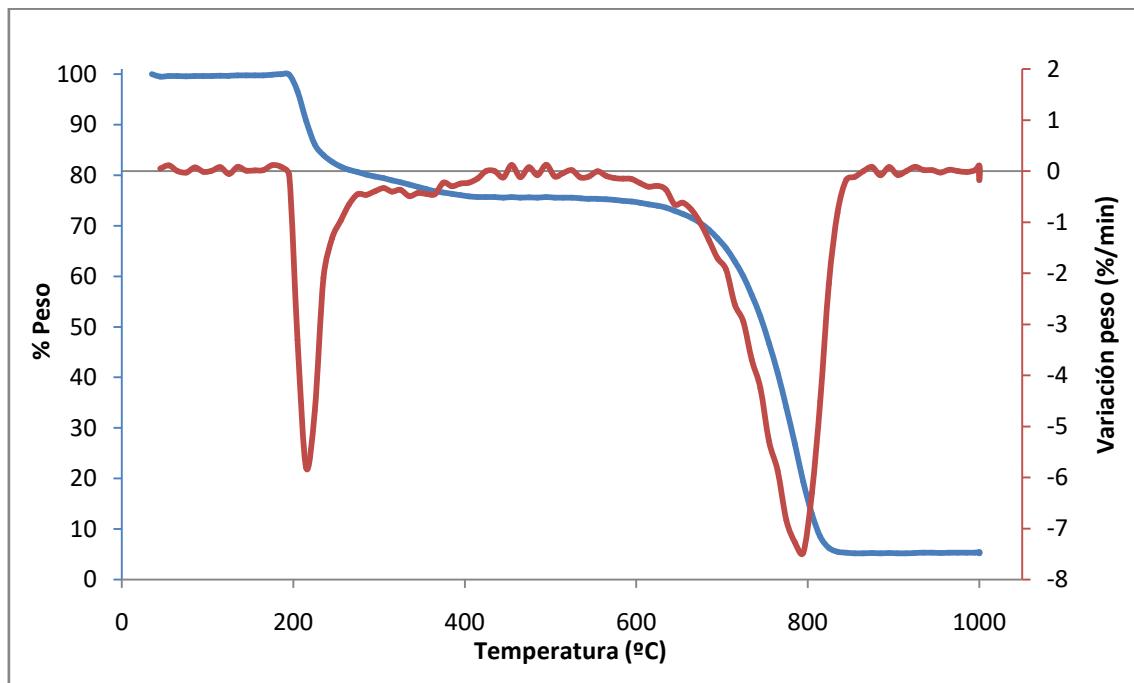


Figura 4.4. Perfil de TGA-Aire del grafito expandible ES 350 F5 (G 900).

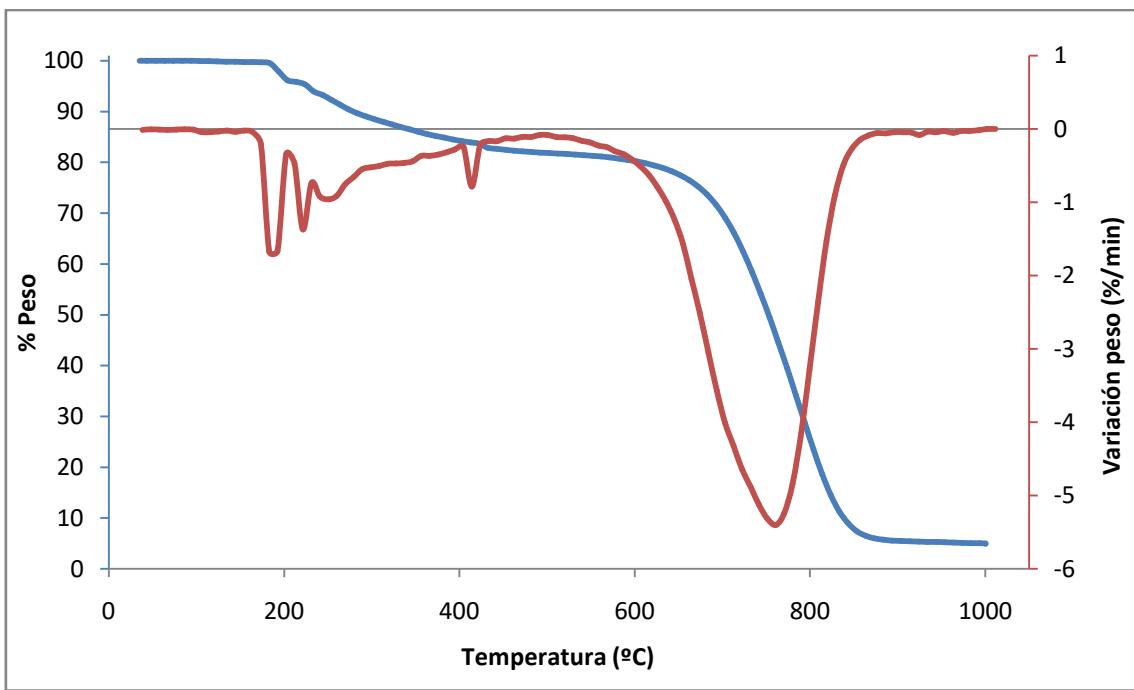


Figura 4.5. Perfil de TGA-Aire del grafito expandible GK 80 85 150 (MO).

En las Figuras 4.3, 4.4 y 4.5 se muestran los perfiles TGA-aire de los grafitos expandibles. Los 3 grafitos muestran perfiles similares, con 2 tramos de pérdida de peso significativos. El primer tramo de pérdida se inicia en torno a 180°C y continua hasta unos 420°C aproximadamente. Esta pérdida de peso se asocia con los compuestos intercalantes y grupos funcionales presentes en la superficie de los grafitos expandibles, que al aumentar la temperatura se volatilizan de la estructura grafítica. Al tratarse de múltiples compuestos, el intervalo de temperaturas en que desaparece cada uno es muy amplio, y distinto para cada grafito. Para el AB 3558 (G 500) y el ES 350 F5 (G 900), la variación del % de peso muestra una pérdida de peso muy grande a 185°C y 215°C respectivamente, mientras que para el GK 80 85 150 (MO) la pérdida de peso es más gradual en el intervalo comentado.

El segundo tramo de pérdida de peso se produce para temperaturas entre 600°C y 850°C para las muestras, y se debe a combustión del carbono que forma las estructuras grafíticas. Este rango de temperaturas es el esperable para la combustión del grafito expandible de acuerdo a la bibliografía (Liao et al., 2018).

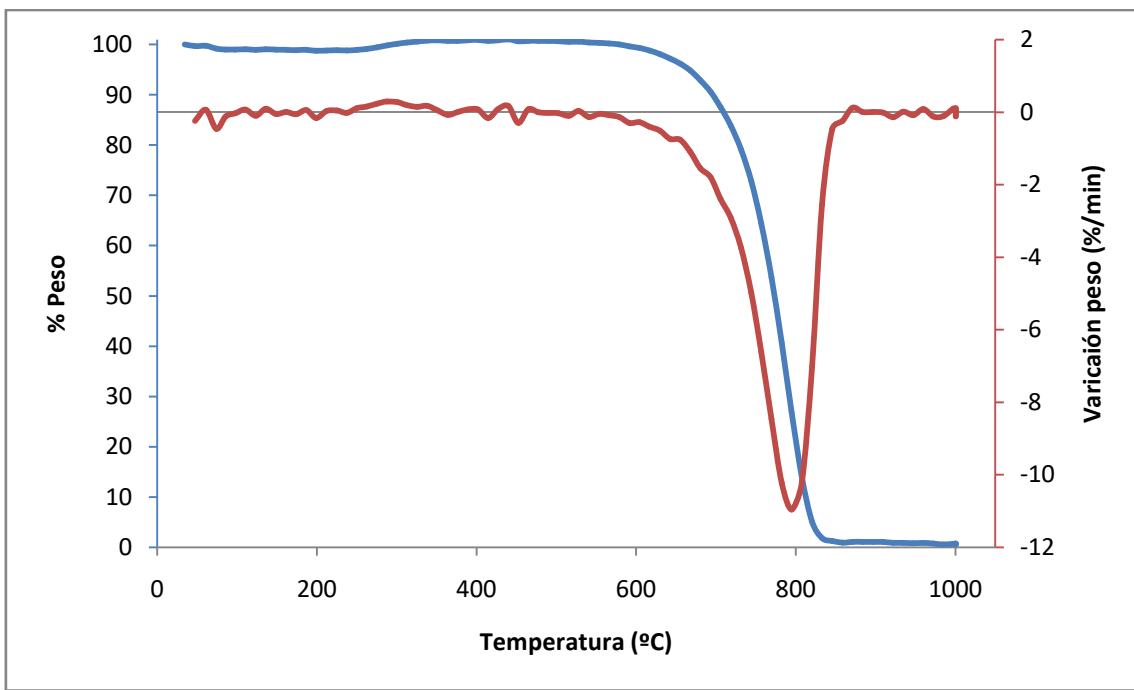


Figura 4.6. Perfil de TGA-Aire del grafito expandido G 500.

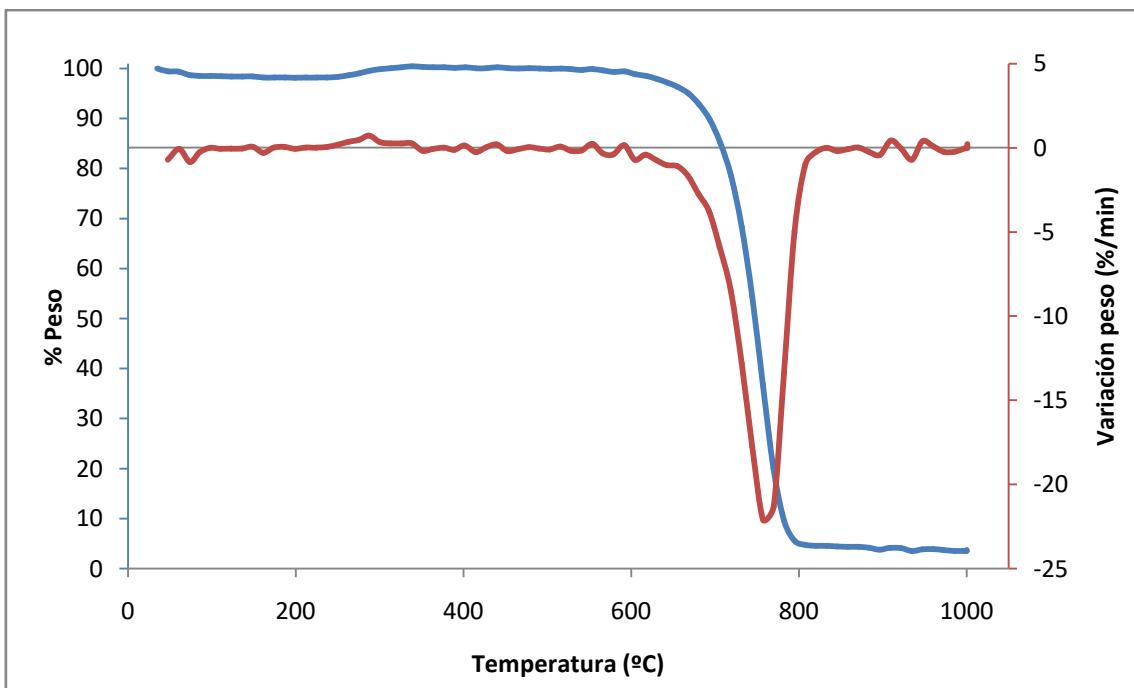


Figura 4.7. Perfil de TGA-Aire del grafito expandido G 900.

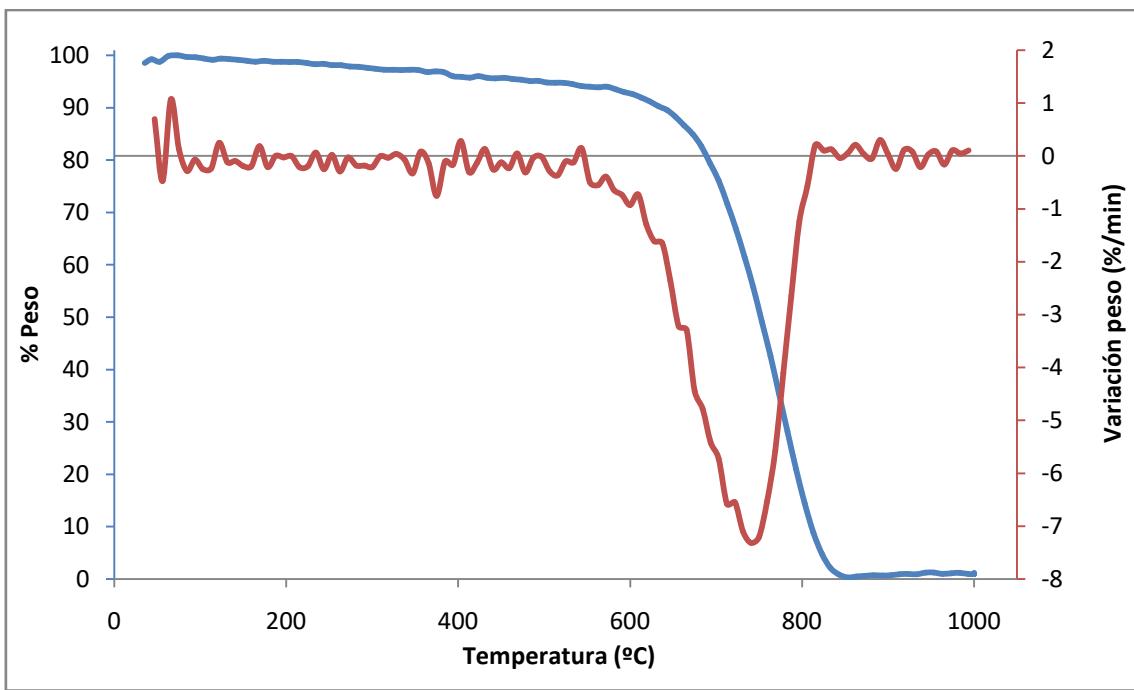


Figura 4.8. Perfil de TGA-Aire del grafito expandido MO.

En las Figuras 4.6, 4.7 y 4.8 se muestran los perfiles TGA-aire de los grafitos expandidos. A diferencia de las muestras de los grafitos expandibles, para los grafitos expandidos G 500, G 900 y MO sólo hay un tramo de pérdida de peso, que coincide con el segundo tramo de los grafitos expandibles. Este resultado es el esperable, pues corrobora que en los procesos de expansión realizados a los grafitos expandibles se consiguen eliminar todos los compuestos intercalantes. Por lo tanto, en los grafitos expandidos, la mayor parte de la pérdida de peso se produce por la combustión del carbono en forma de grafito entre 600 y 850°C.

Además, la no modificación de la temperatura a la que aparece el pico de alta temperatura (c.a. 800°C), correspondiente a la combustión del carbono grafítico, muestra cómo el tratamiento de expansión no modifica significativamente las características del material grafítico.

4.1.3. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

Con la finalidad de determinar en detalle la composición superficial de los adsorbentes, se realizaron análisis de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

La Tabla 4.2 muestra los resultados de composición superficial de los grafitos en base al análisis de los espectros de XPS:

Muestra	%C	%O	%S	%Na	%Si	%Se
ES 350 F5 (G 900)	91.98	6.38	0.64	0.38	0.28	0.33
AB 3558 (G 500)	95.21	3.84	0.52	0.27	0.16	---
GK 85 80 150 (MO)	75.74	18.06	2.01	1.06	2.08	1.05
MO	96.16	2.78	0.23	0.32	0.39	0.12

Tabla 4.2. Composición superficial de los grafitos.

En los 3 grafitos expandibles el elemento que predomina superficialmente es el carbono, aunque también se pueden observar pequeños porcentajes de otros elementos.

Según la información técnica de los fabricantes de los grafitos expandibles, el porcentaje de carbono mínimo de cada grafito es del 99 % para el AB 3558 (G 500), del 98 % para el GK ES 350 F5 (G 900) y del 85 % para el GK 80 85 150 (MO). Comparando estas composiciones con la Tabla 4.2, se observa que el porcentaje de carbono en superficie es menor al porcentaje de carbono total en el grafito, debido a la mayor presencia de otros elementos en superficie, que se encuentran formando grupos funcionales en superficie o como compuestos intercalantes entre las capas más superficiales del grafito.

Algunos de los compuestos intercalantes más utilizados al formar GICs (“Graphite Intercalation Compounds”) son los sulfatos, lo cual se puede intuir a partir de este análisis superficial, pues dos de los elementos más abundantes en la superficie de los 3 grafitos expandibles son el oxígeno y el azufre.

Tras el proceso de expansión se observa un aumento en el porcentaje de carbono en el grafito expandido MO y una disminución de la proporción de los elementos O, S, Na, Si y Se respecto a antes de expandir. Durante la expansión, los compuestos intercalantes escapan de la estructura del grafito, y también se eliminan gran parte de los compuestos funcionales de superficie, lo cual explica la disminución de los elementos O, S, Na, Si y Se.

4.1.4. Espectroscopía Raman

Una técnica de caracterización fundamental para estudiar los materiales grafíticos es la espectroscopía Raman. Mediante esta técnica es posible caracterizar distintos compuestos nanocarbonosos, como el grafito, el grafeno o el óxido de grafeno.

En un espectro Raman típico de un material grafítico, aparecen una serie de bandas principales, que son:

- Banda ID: aparece a 1350 cm^{-1} y está asociada al grado de distorsión o desorden estructural del sistema. También está fuertemente influenciada por la presencia de impurezas, que rompen la simetría cristalina del grafito.
- Banda IG: aparece a 1580 cm^{-1} y está relacionada con la presencia de estructuras grafíticas.
- Banda I2D: aparece a 2640 cm^{-1} .

Las intensidades y anchuras de estas bandas son diferentes para cada material, por lo que el análisis Raman resulta adecuado para la caracterización de formas alotrópicas del carbono como el grafito, el grafeno o el óxido de grafeno. La Figura 4.9 muestra los espectros Raman de estas formas del carbono, que sirven como referencia para comparar con los espectros obtenidos experimentalmente para los grafitos expandidos y expandibles, que se muestran en la Figura 4.10.

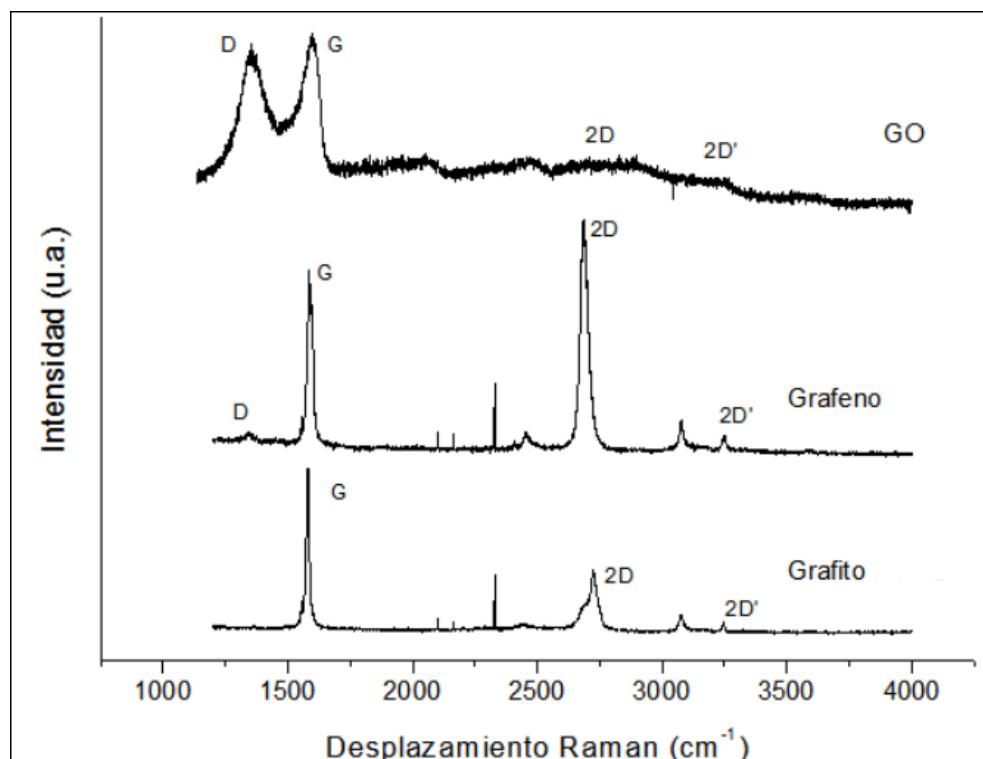


Figura 4.9. Espectros Raman característicos de un óxido de grafeno (GO), un grafeno y un grafito ordenado. Fuente: (Aguirre Yagüe, 2015)

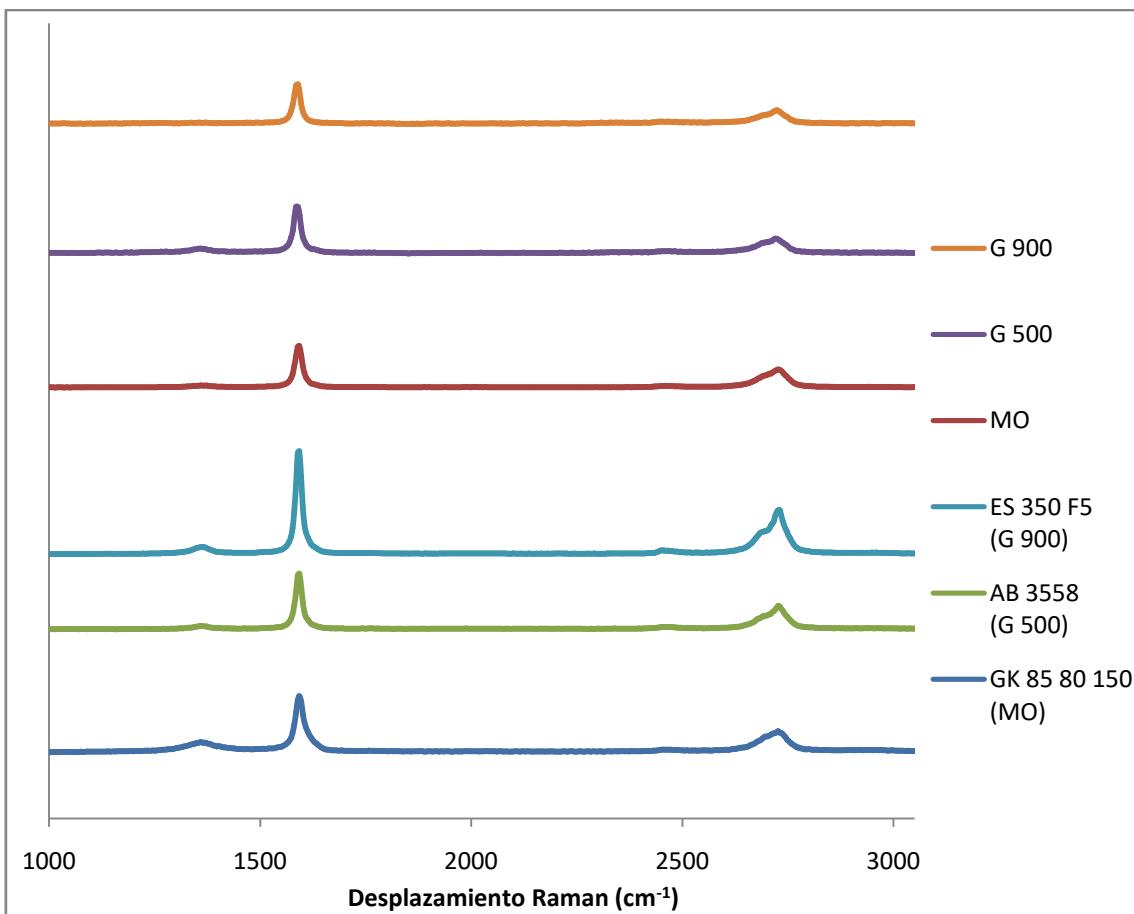


Figura 4.10. Espectros Raman de los grafitos expandibles y expandidos

Los espectros Raman experimentales obtenidos son similares entre sí. Tanto antes como después de expandir las muestras, los espectros se asemejan al espectro de grafito de la Figura 4.9, donde se observa una banda IG predominante y una banda I2D de menor tamaño. El espectro de grafito de la Figura 4.9 corresponde a un grafito muy ordenado, en el que la banda D no aparece.

Respecto a los 6 espectros experimentales de la Figura 4.10, presentan una banda ID muy pequeña en relación a la banda IG y una banda I2D más pequeña que la banda IG, lo que indica que presentan estructura grafítica cristalina bastante ordenada y sin muchas imperfecciones. En la Tabla 4.3 se muestran las relaciones cuantitativas de las bandas ID y I2D con la banda IG.

	AB 3558 (G 500)	ES 350 F5 (G 900)	GK 85 80 150 (MO)	G 500	G 900	MO
ID/IG	0,058	0,074	0,164	0,094	0	0,041
I2D/IG	0,38	0,39	0,33	0,29	0,33	0,36

Tabla 4.3. Relaciones ID/IG y I2D/IG de los espectros Raman obtenidos para los grafitos expandibles y expandidos.

Los cocientes ID/IG son muy reducidos en todos los casos, lo que corresponde a estructuras grafíticas con pocos defectos. En el caso del grafito G 900, no se identifica la banda ID; es por tanto un grafito muy ordenado.

Respecto al cociente I2D/IG, permite cuantificar el número de capas de carbono que forman un grafito o un grafeno. Generalmente esta relación es mayor que 0,5 cuando el número de capas es inferior a 5, lo cual corresponde a materiales similares al grafeno. Los valores de I2D/IG mostrados en la Tabla 4.3, que se encuentran entre 0,29 y 0,39, son característicos de materiales grafíticos, formados por muchas capas. Por tanto, el proceso de expansión realizado a los materiales no consigue la separación suficiente de las capas grafíticas para formar grafeno o materiales FLG ("Few-layer graphene") (Cazaña Perez, 2016).

4.1.5. Difracción de rayos X (XRD).

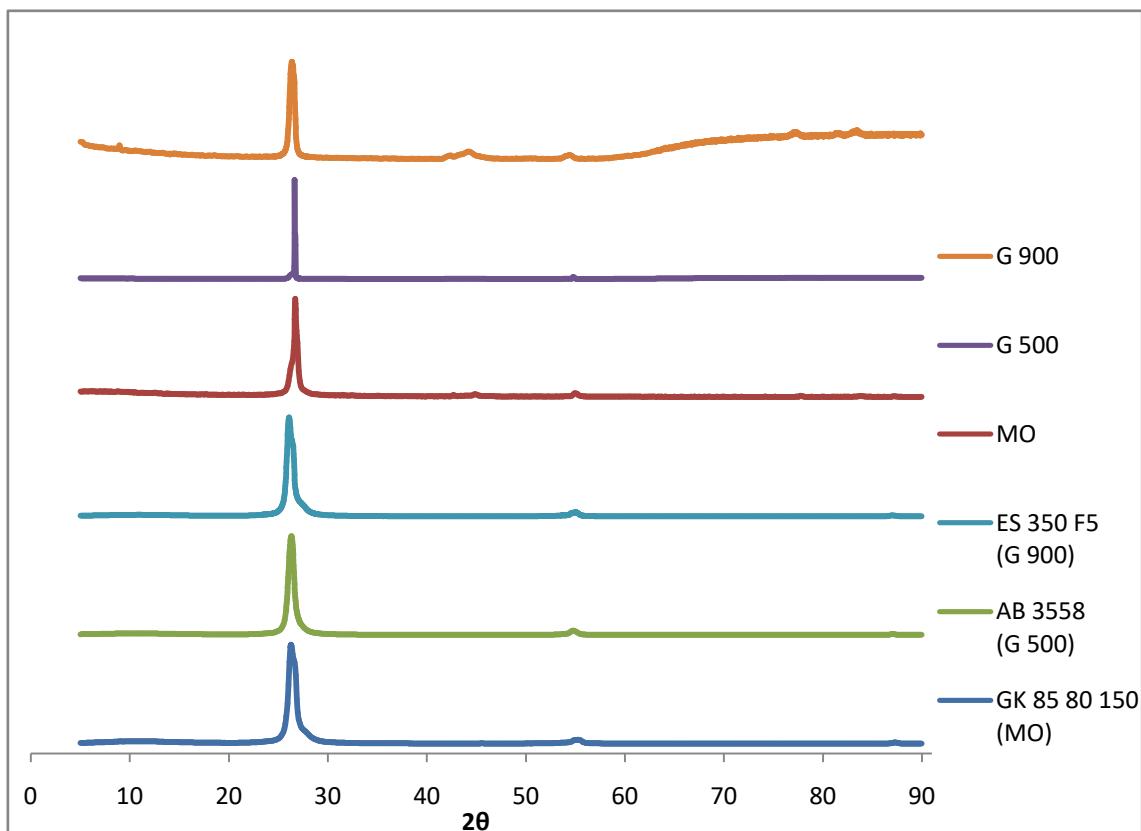


Figura 4.11. Espectros XRD de los grafitos expandidos y expandibles.

En la Figura 4.11 se recogen los resultados de difracción de rayos X para los diferentes materiales estudiados. En todos los casos, los picos que se observan para valores de 2θ igual a 26,4°, 44,4° y 54,6° se corresponden con el patrón de difracción del grafito 2H (JCPDS 41-1487), correspondiente al carbón que forma el material adsorbente, corroborando el resultado del resto de técnicas de caracterización.

4.1.6. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Con objeto de estudiar la morfología del material carbonoso utilizado como adsorbente, así como la influencia del tratamiento de expansión en su estructura, se realizó microscopía electrónica de barrido.

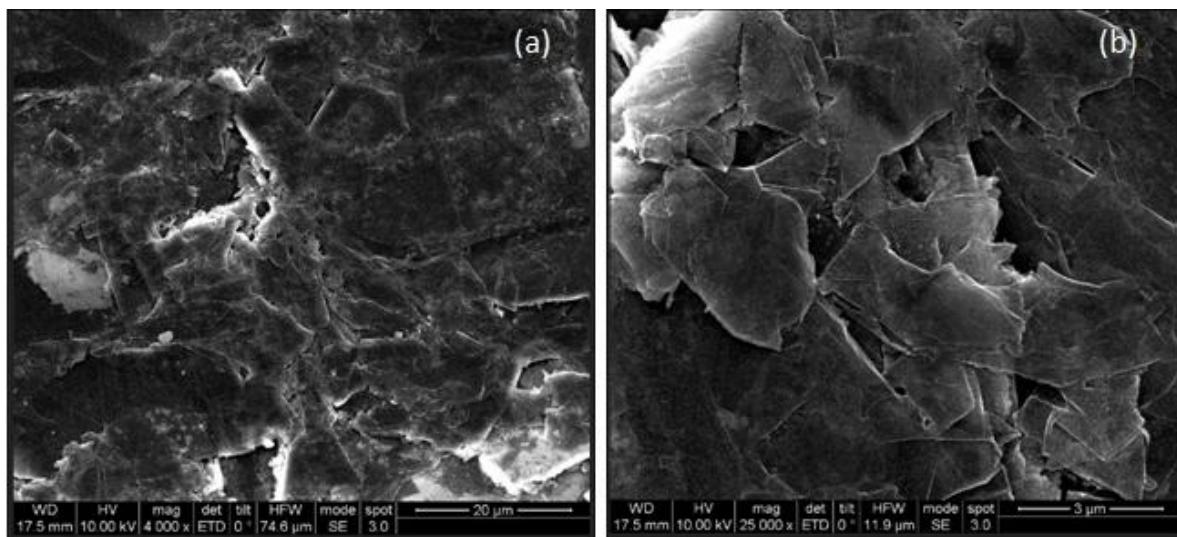


Figura 4.12. Imágenes SEM del grafito expandible GK 85 80 150 (MO).

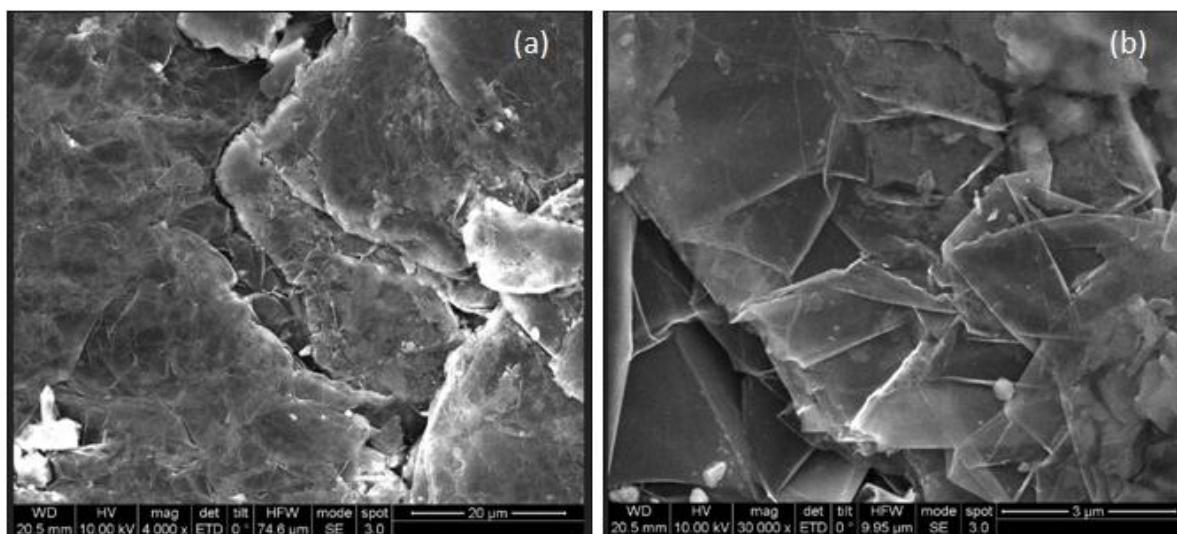


Figura 4.13. Imágenes SEM del grafito expandido MO.

En las Figuras 4.12 y 4.13 se muestran las imágenes SEM antes y después de la expansión del grafito. Se observa la estructura laminar característica del grafito, ordenado en capas. Además, cabe destacar que no se aprecian cambios estructurales significativos tras la expansión.

4.1.6. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

En la Figura 4.14 se muestran las micrografías TEM obtenidas para la muestra de grafito expandido MO.

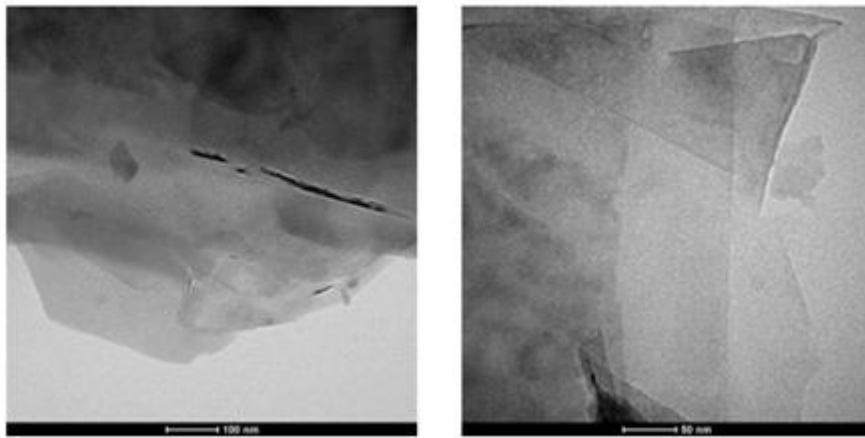


Figura 4.14. Imágenes TEM del grafito expandido MO.

En las imágenes se observan las capas que conforman la estructura del grafito expandido.

4.2. Influencia de las condiciones de operación

4.2.1. Estudio del tiempo de adsorción

En primer lugar se estudia el efecto del tiempo sobre la adsorción, y se determina el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio con cada grafito expandible adsorbente. Las condiciones operacionales en las que se ha realizado este estudio son:

- Concentración inicial de lindano, $C_L^i = 100 \text{ ppb}$.
- Concentración de adsorbente, $C_{ads} = 0,25 \text{ g/L}$.
- pH 6,7.
- Temperatura: ambiente ($\approx 18 - 19 \text{ }^\circ\text{C}$).

La Figura 4.15 muestra la adsorción específica de lindano (masa de lindano adsorbida por gramo de adsorbente) con los 3 grafitos expandidos en función del tiempo. Asimismo, la Figura 4.16 compara el porcentaje (%) de adsorción de lindano con los 3 adsorbentes frente al tiempo. El % de adsorción se calcula como el cociente de la masa de lindano adsorbido entre la masa inicial de lindano, multiplicado por cien.

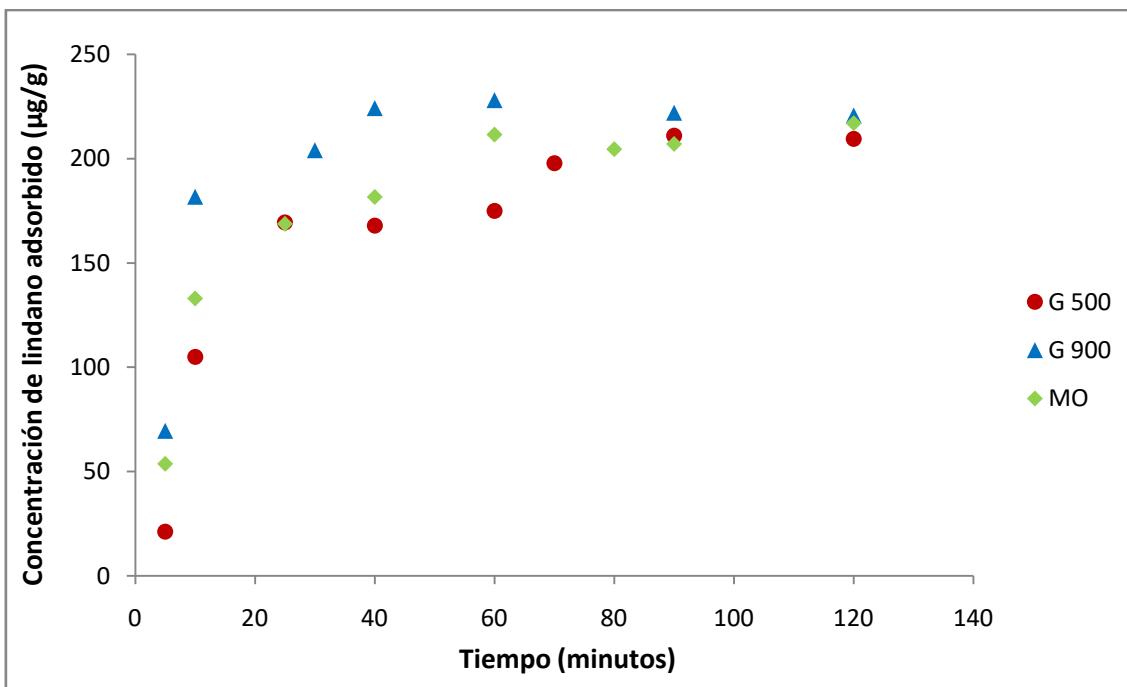


Figura 4.15. Comparativa de adsorción con los adsorbentes G 500, G 900 y MO frente al tiempo.

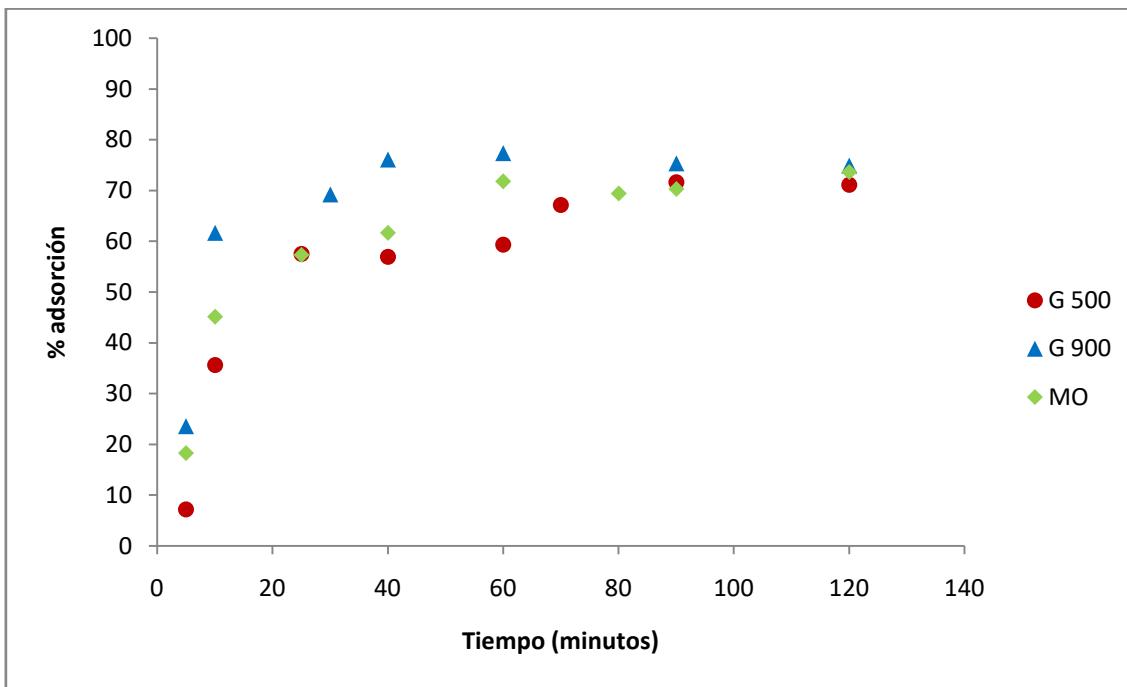


Figura 4.16. Comparativa del % de adsorción con los adsorbentes G 500, G 900 y MO frente al tiempo.

Para los 3 adsorbentes, se observa un aumento tanto de la adsorción específica como de la cantidad total de lindano adsorbida con el aumento del tiempo, hasta un determinado tiempo a partir del cual ambas variables alcanzan un valor constante, que es el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio en estas condiciones.

Se considera que el tiempo en que se alcanza el equilibrio con cada adsorbente, y que se establece como tiempo de adsorción para el estudio del pH, es:

- G 900: 60 minutos
- G 500: 90 minutos
- MO: 60 minutos

El adsorbente G 900 es el que más rápidamente alcanza el equilibrio de adsorción y también el que muestra mayor adsorción de lindano en el equilibrio y en los distintos ensayos con tiempo inferior al de equilibrio.

Sin embargo, las diferencias de adsorción observadas entre los 3 materiales son pequeñas; los 3 adsorbentes retienen en el equilibrio por encima de un 70 % del lindano inicial, con adsorción específica entre 200 y 230 $\mu\text{g/g}$.

Estos resultados son aplicables únicamente para las condiciones descritas en el epígrafe *Estudio del tiempo de adsorción* del apartado 3.5. *Influencia de las condiciones de operación*.

4.2.2. Estudio de la variación del pH

Con el tiempo de adsorción fijado en el apartado anterior, se estudia el efecto del pH sobre la adsorción de lindano. La Figura 4.17 muestra la adsorción específica de lindano en el equilibrio para los 3 adsorbentes frente al pH de la disolución. La Figura 4.18 muestra el porcentaje de adsorción de lindano en el equilibrio para los 3 adsorbentes frente al pH de la disolución.

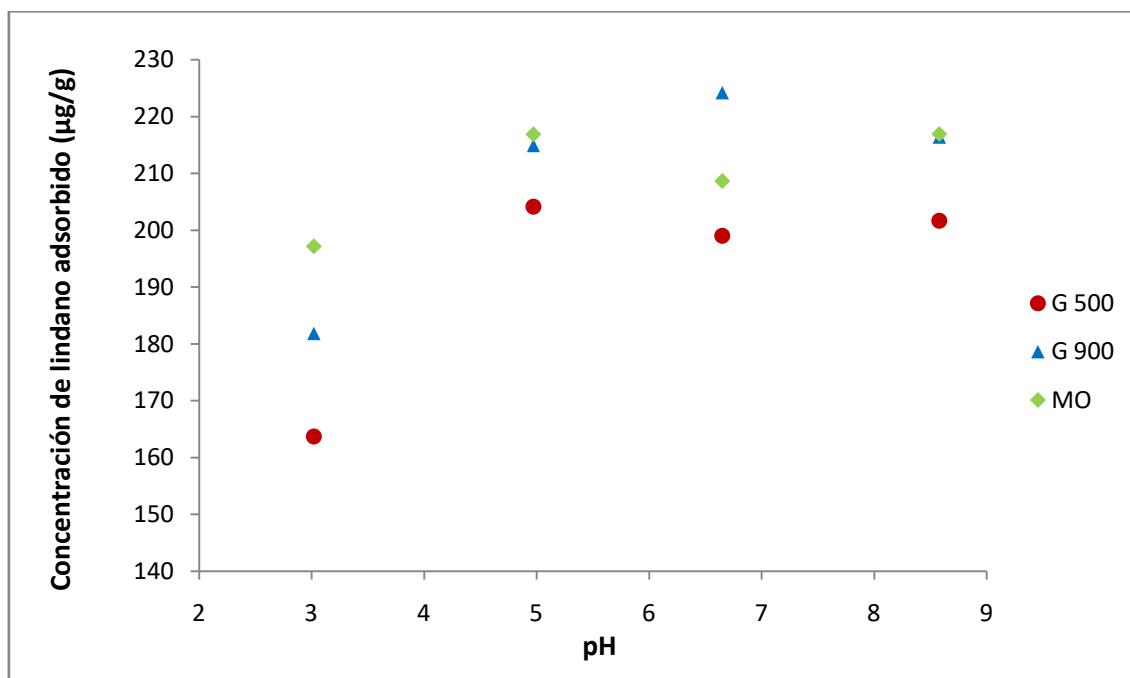


Figura 4.17. Comparativa de adsorción con los adsorbentes G 500, G 900 y MO en función del pH.

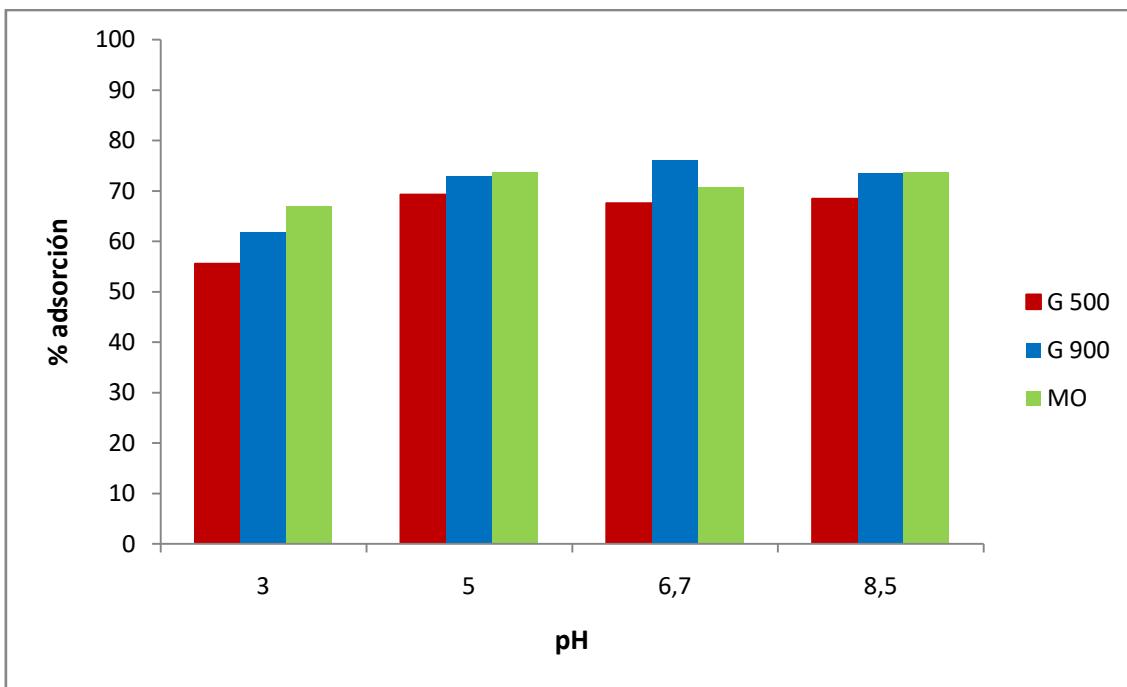


Figura 4.18. Comparativa del % de adsorción con los adsorbentes G 500, G 900 y MO en función del pH.

Para los 3 adsorbentes se observa claramente una menor adsorción en los ensayos con pH más ácido (pH 3). Para los adsorbentes G 500 y G 900, ésta disminución supone más de un 10 % del porcentaje de adsorción, mientras que el MO presenta una menor diferencia respecto a los ensayos a pH menos ácido.

El adsorbente G 500 presenta la mayor adsorción de lindano a pH 5, el G 900 a pH 6,7 y el MO presenta prácticamente el mismo nivel de adsorción (73,6 %) a pH 5 y 8,5. Sin embargo, para los 3 materiales las diferencias de lindano adsorbido en el rango de pH entre 5 y 8,5 son inferiores a 10 $\mu\text{g/g}$, que supone menos de un 3,5% en porcentaje de adsorción.

Se puede considerar por tanto que la variación del pH en rangos moderadamente ácidos y moderadamente básicos no tiene un efecto notable sobre la adsorción de lindano con ninguno de los 3 materiales estudiados. Además, cabe señalar que la adsorción con MO es menos sensible a modificaciones de pH que con los adsorbentes G 500 y G 900.

Por tanto, se mantiene pH 6,7 (el del agua destilada) para los estudios posteriores, pues las variaciones observadas no permiten concluir que una modificación del pH mejore la adsorción.

La bibliografía consultada encuentra resultados variables en la adsorción de lindano al modificar el pH, por ejemplo Gupta et al. obtienen la mayor adsorción con pH entre 6 y 9, la cual disminuye rápidamente con pH más ácidos(Gupta et al., 2002),

mientras El-Kady et al. (El-Kady et al., 2013) o Young et al. (Young & Banks, 1998) obtienen la mayor adsorción a pH ácidos, que disminuye conforme aumenta el pH.

4.2.3. Estudio de la concentración de adsorbente

Se estudia el efecto causado por la variación de la concentración de adsorbente sobre la adsorción. La Figura 4.19 muestra la adsorción específica de lindano para los 3 adsorbentes en el equilibrio en función de la concentración de adsorbente en la disolución. La Figura 4.20 muestra el % de adsorción de lindano en el equilibrio para los 3 adsorbentes frente a la concentración de adsorbente en la disolución.

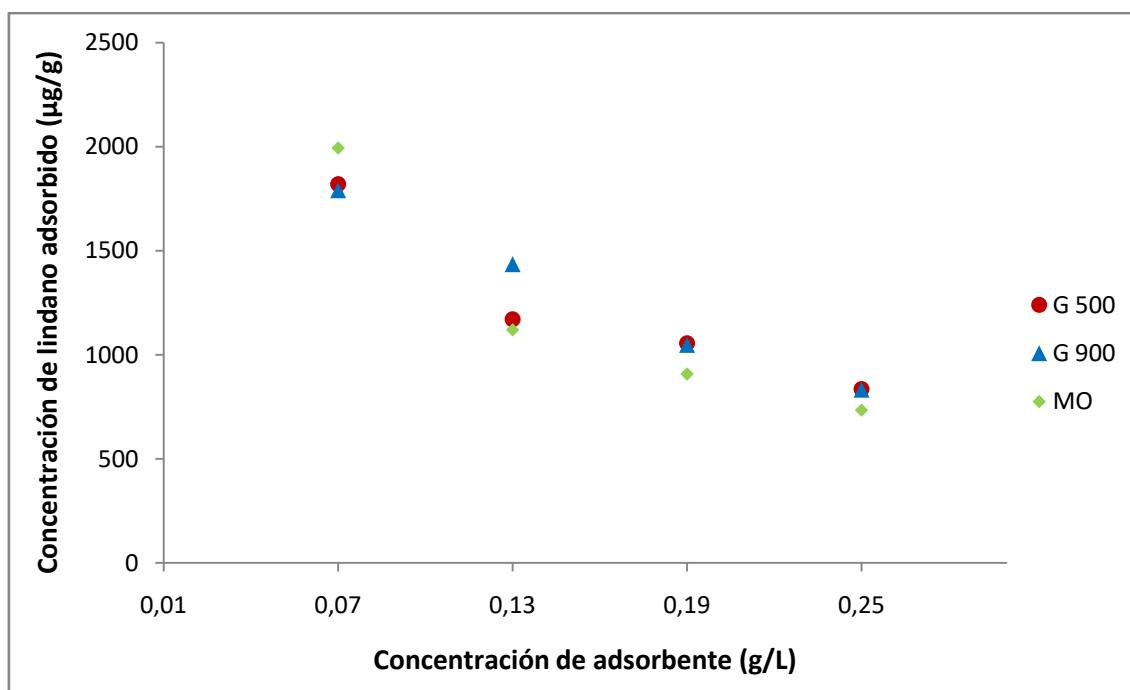


Figura 4.19. Comparativa de adsorción con los 3 materiales según la concentración de adsorbente.

Como se indica en el apartado 3.5. *Influencia de las condiciones de operación*, se realiza este estudio utilizando una concentración inicial de lindano, C_L^i , igual a 400 ppb, a diferencia de la concentración inicial de 100 ppb de los estudios anteriores. Por tanto, como se observa en la Figura 4.19, los valores de adsorción específica ($\mu\text{g/g}$) son mucho mayores que en los estudios anteriores debido a que hay 4 veces más lindano en disolución.

Para los 3 materiales, la mayor adsorción específica se consigue con la menor concentración de adsorbente estudiada ($0,07 \text{ g/L}$), lo cual coincide con los resultados de El-Kady et al. (El-Kady et al., 2013). Con el porcentaje de adsorción ocurre lo contrario, pues el mayor porcentaje se consigue con la dosis de adsorbente más alta ($0,25 \text{ g/L}$). Esto también coincide con El-Kady et al., y resulta lógico, pues mayor

cantidad de adsorbente supone mayor superficie para la adsorción y, por tanto, mayor porcentaje de lindano adsorbido.

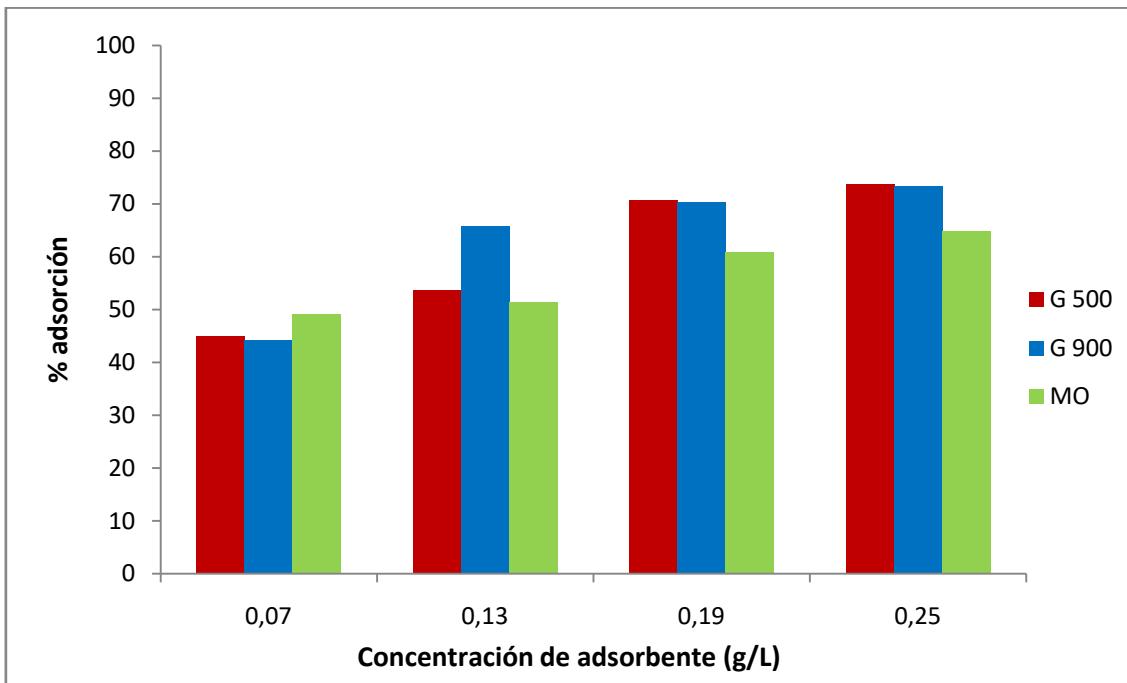


Figura 4.20. Comparativa del % de adsorción con los 3 materiales según la concentración de adsorbente.

La comparativa entre materiales muestra que los materiales G 500 y G 900 obtienen mayor adsorción que el MO para concentraciones altas de adsorbente, al igual que sucedía en los dos estudios anteriores. Sin embargo, para concentración de 0,07 g/L de adsorbente, el MO adsorbe mayor cantidad de lindano.

Teniendo en cuenta los valores de adsorción específica de la Figura 4.19, se considera que la concentración de adsorbente óptima para la adsorción de es de 0,07 g/L en el caso de los 3 adsorbentes, y se establece para los siguientes ensayos. Con esta dosis es con la que mayor lindano se adsorbe por gramo de adsorbente, es decir, maximiza la adsorción de lindano con el menor consumo de adsorbente.

En base al criterio de mayor porcentaje de adsorción, se podría elegir la dosis de 0,25 g/L para los 3 adsorbentes, pero también habría que estudiar el efecto producido al aumentar la concentración de adsorbente por encima de 0,25 g/L.

4.2.4. Estudio de la concentración inicial de lindano y temperatura.

4.2.4.1. Obtención de las isotermas de adsorción.

Para las condiciones de pH y concentración de adsorbente fijadas, se obtienen las isotermas de adsorción de lindano con los 3 materiales (G 500, G 900 y MO) a 3 temperaturas diferentes (30°C, 40°C y 50°C). Como se describe en el apartado 3.5. *Influencia de las condiciones de operación*, para los ensayos se establecen las condiciones de tiempo de adsorción de 24 horas, concentración de adsorbente de 0,07 g/L y pH igual a 6,7.

La variación de la concentración inicial de lindano no se relaciona directamente con la concentración de lindano adsorbido, si no que sirve para obtener las isotermas de adsorción a temperatura fija. La isoterma de adsorción relaciona los valores de concentración de lindano adsorbido, C_L^S , con la concentración de lindano en disolución en el equilibrio, C_L^L . Así, al variar la concentración inicial de lindano se obtienen distintos valores de C_L^S y C_L^L en el equilibrio, que permiten construir la isoterma.

A continuación se presentan las 9 isotermas de adsorción, agrupadas según el adsorbente utilizado, en las Figuras 4.21, 4.22 y 4.23. Para todas las isotermas obtenidas la tendencia general de las mismas es de aumento de C_L^S al aumentar C_L^L . Para cada adsorbente, se observa una clara influencia de la temperatura sobre la adsorción, produciéndose mayor adsorción a 50°C, a continuación a 40°C y la menor a 30°C. Este incremento de la adsorción con la temperatura indica el carácter endotérmico de la adsorción de lindano con los 3 adsorbentes. En el apartado 4.3.4. *Parámetros termodinámicos de adsorción* se calculan los parámetros termodinámicos de la adsorción de lindano con cada adsorbente y se discute con mayor profundidad su endotermicidad.

G 500

La Figura 4.21 muestra las isotermas de adsorción obtenidas a 30°C, 40°C y 50°C con el adsorbente G 500.

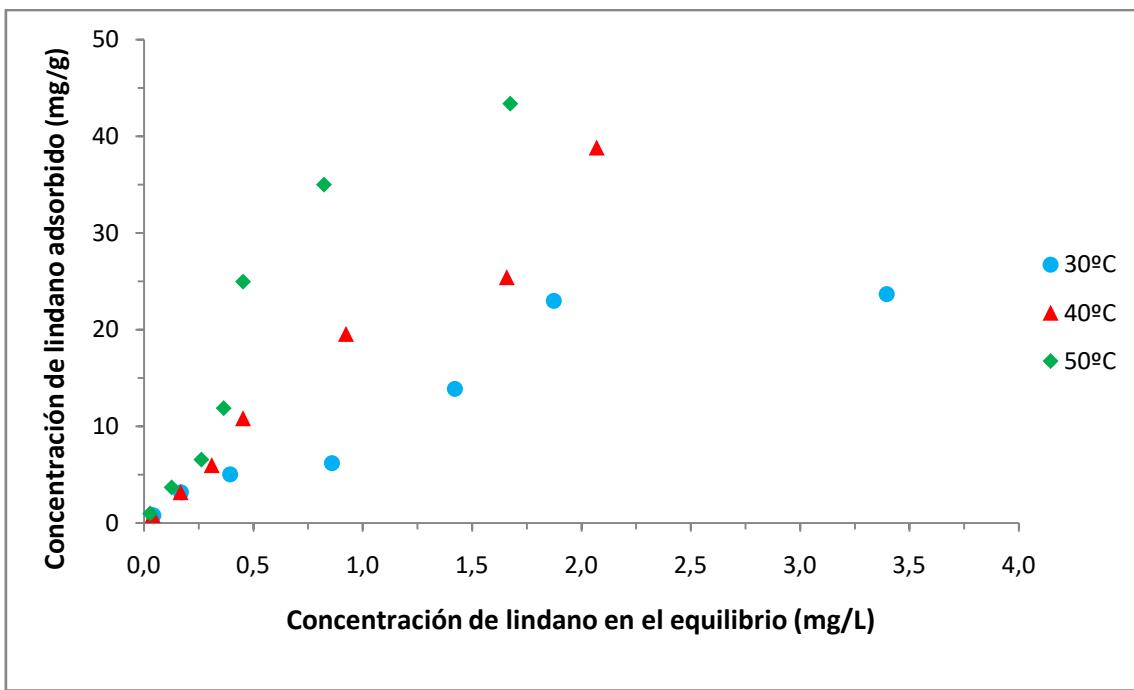


Figura 4.21. Isotermas de adsorción de lindano a 30°C, 40°C y 50°C con el material G

500

La isoterma con menores valores de C_L^S es la de 30°C, en la cual se observa el aumento de C_L^S conforme aumenta C_L^L , hasta estabilizarse en un valor cercano a 25 mg/g, que se alcanza a partir de C_L^L igual a 2 mg/L. El incremento de C_L^L por encima de este valor no produce un aumento de C_L^S .

Por el contrario, las isothermas a 40°C y 50°C no parecen alcanzar un valor máximo de adsorción específica para los valores de C_L^L más altos, siendo su forma más similar a una línea recta, especialmente para la isoterma a 40°C. En el rango de concentraciones de lindano en el equilibrio más altas ($C_L^L > 0,5\text{mg/L}$), la isoterma a 50°C presenta incrementos de C_L^S cada vez menores al aumentar C_L^L , lo que parece indicar que se aproxima a un valor máximo de adsorción específica, mientras que la isoterma a 40 °C no. A 50°C, la mayor adsorción específica es de 43,4 mg/g, obtenida con C_L^L igual a 1,7 mg/L, y a 40°C es de 38,8 mg/g, obtenida con C_L^L igual a 2 mg/L.

G 900

La Figura 4.22 muestra las isothermas de adsorción para el adsorbente G 900, obtenidas a 30°C, 40°C y 50°C.

La isoterma a 30°C presenta la menor adsorción, con un valor máximo de 25 mg/g para C_L^L igual a 3,6 mg/L, pero no se llega a estabilizar en el rango estudiado, a diferencia de lo que sucedía con la isoterma a 30°C para el material G 500.

Las isoterma a 40ºC y 50ºC tampoco se aproximan a un valor máximo de adsorción específica. A 50ºC, la mayor adsorción específica es de 50,8 mg/g, obtenida con concentración de lindano en el equilibrio C_L^l igual a 1,8 mg/L, y a 40ºC es de 36,2 mg/g, obtenida con C_L^l igual a 2,65 mg/L.

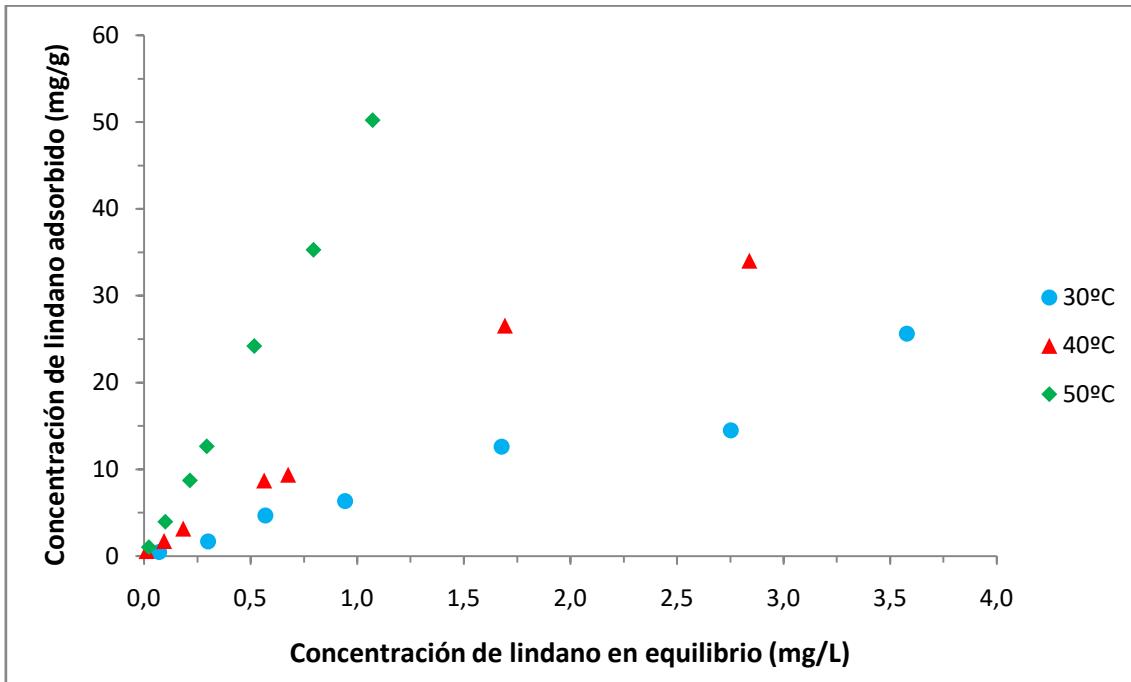


Figura 4.22. Isoterma de adsorción de lindano a 30ºC, 40ºC y 50ºC con el material G
900

MO

La Figura 4.23 muestra las isotermas de adsorción para el adsorbente MO, obtenidas a 30ºC, 40ºC y 50ºC.

En este caso, la forma de las 3 isotermas es similar a una línea recta. La isoterma a 30ºC presenta la menor adsorción, con un valor máximo de 25,6 mg/g obtenido con concentración de lindano en el equilibrio para C_L^l igual a 3,6 mg/L. La mayor adsorción específica a 50ºC es de 50,2 mg/g, obtenida con C_L^l igual a 1,1 mg/L, y a 40ºC es de 34,1 mg/g, obtenida con C_L^l igual a 2,8 mg/L.

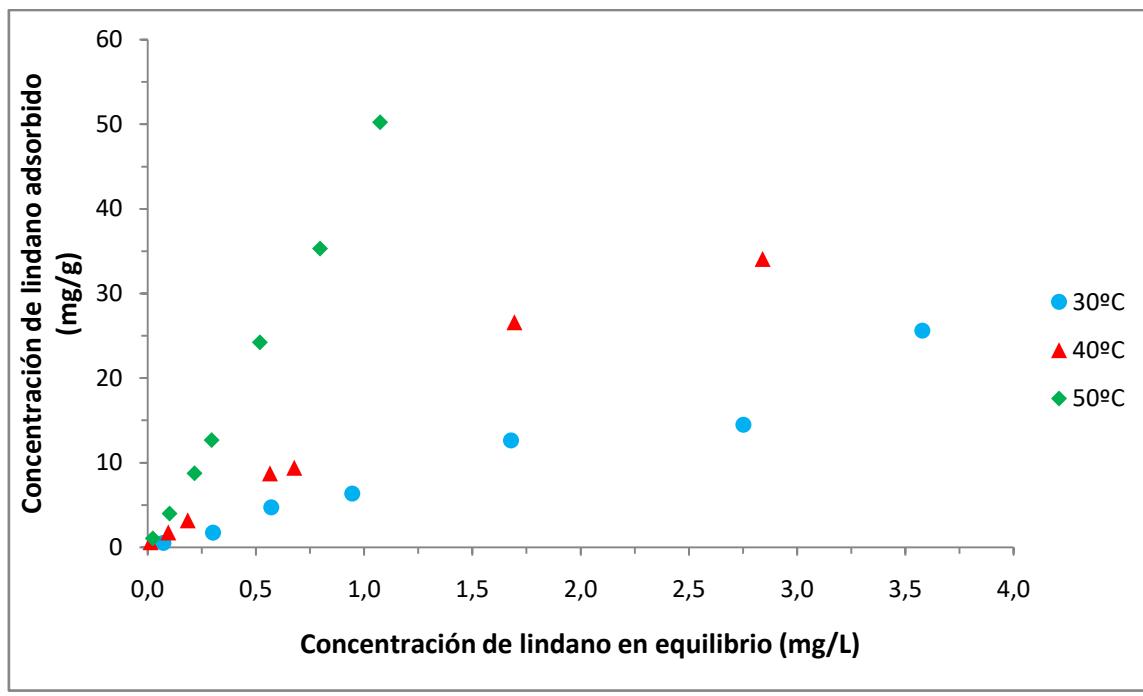


Figura 4.23. Isotermas de adsorción de lindano a 30°C, 40°C y 50°C con el material MO

4.2.4.2. Comparación cualitativa de los adsorbentes

Los datos de las isotermas que se han mostrado en el subapartado anterior, se utilizan para comparar cualitativamente la adsorción a una misma temperatura para los 3 adsorbentes utilizados. Para ello, en vez de representar las isotermas directamente, se opta por representar la concentración de lindano adsorbido (C_L^s) frente a la concentración inicial de lindano en disolución (C_L^i) de los mismos ensayos de las isotermas.

En las Figuras 4.24, 4.25 y 4.26 se representan los datos de las isotermas agrupados según la temperatura a la que se han obtenido (3 a 30°C, 3 a 40°C y 3 a 50°C), para comparar la capacidad de adsorción de los adsorbentes G 500, G 900 y MO.

Ensayos a 30°C

En la Figura 4.24 se muestran los datos de las isotermas de adsorción a 30°C, obtenidas con los adsorbentes G 500, G 900 y MO. Se representa C_L^s frente a C_L^i .

Para las concentraciones iniciales de lindano más bajas ($C_L^i \leq 0,5 \text{ ppm}$) no se observa diferencia entre los 3 adsorbentes, mientras que para concentraciones intermedias ($0,5 \text{ ppm} \leq C_L^i \leq 3 \text{ ppm}$) el adsorbente que mayor adsorción muestra es el G 900, siendo la adsorción con G 500 y MO levemente inferior y similares entre sí. Para $C_L^i \cong 4 \text{ ppm}$, el adsorbente G500 presenta la mayor adsorción, que se iguala con los la de los otros dos adsorbentes cuando la concentración inicial utilizada es la máxima.

Por tanto, los adsorbentes G 900 y G 500 parecen tener una adsorción específica de lindano a 30°C similar entre sí y ligeramente superior al MO en el rango de C_L^i entre 0 y 4 ppm.

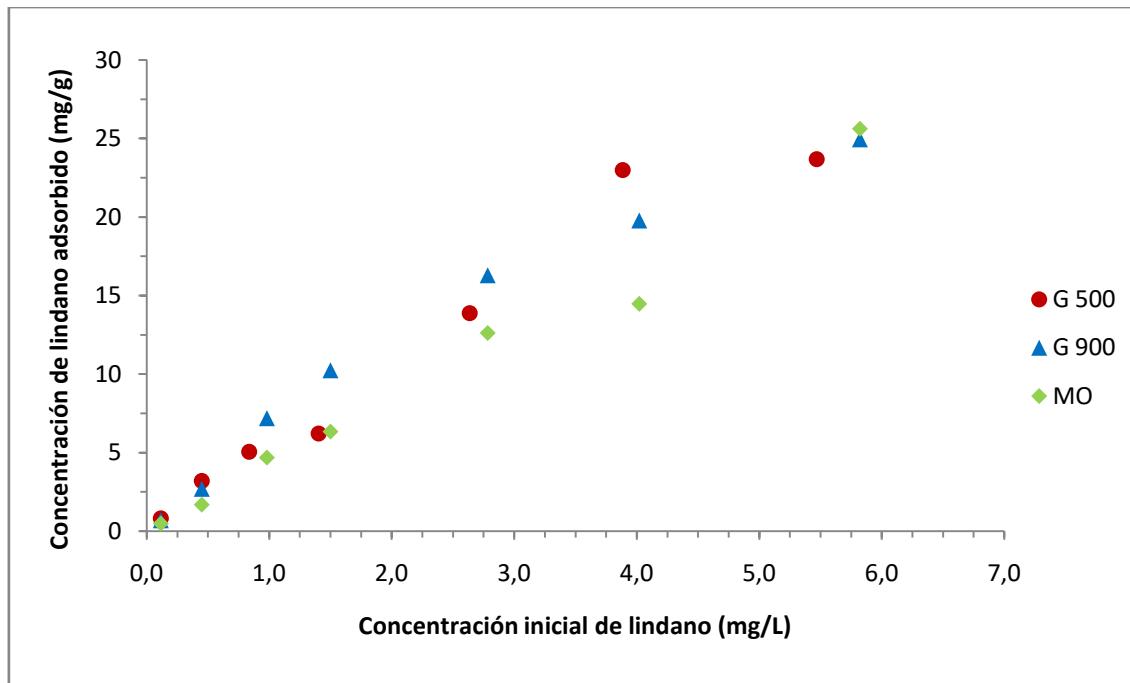


Figura 4.24. Ensayos de las isotermas de adsorción de lindano a 30°C con los materiales G 500, G 900 y MO.

Ensayos a 40°C

En la Figura 4.25 se muestran los datos de las isotermas de adsorción a 40°C, obtenidas con los adsorbentes G 500, G 900 y MO.

Para concentraciones iniciales de lindano (C_L^i) inferiores a 1 ppm, no se observan diferencias de adsorción entre los 3 materiales. Para $C_L^i \geq 1 \text{ ppm}$, el adsorbente G 500 muestra una mayor adsorción que el G 900 y MO, excepto para el punto con $C_L^i \cong 4 \text{ ppm}$, donde la adsorción con los 3 materiales es parecida.

Por tanto, el material G 500 muestra una adsorción específica de lindano a 40°C ligeramente superior al G 900 y MO, similares entre sí.

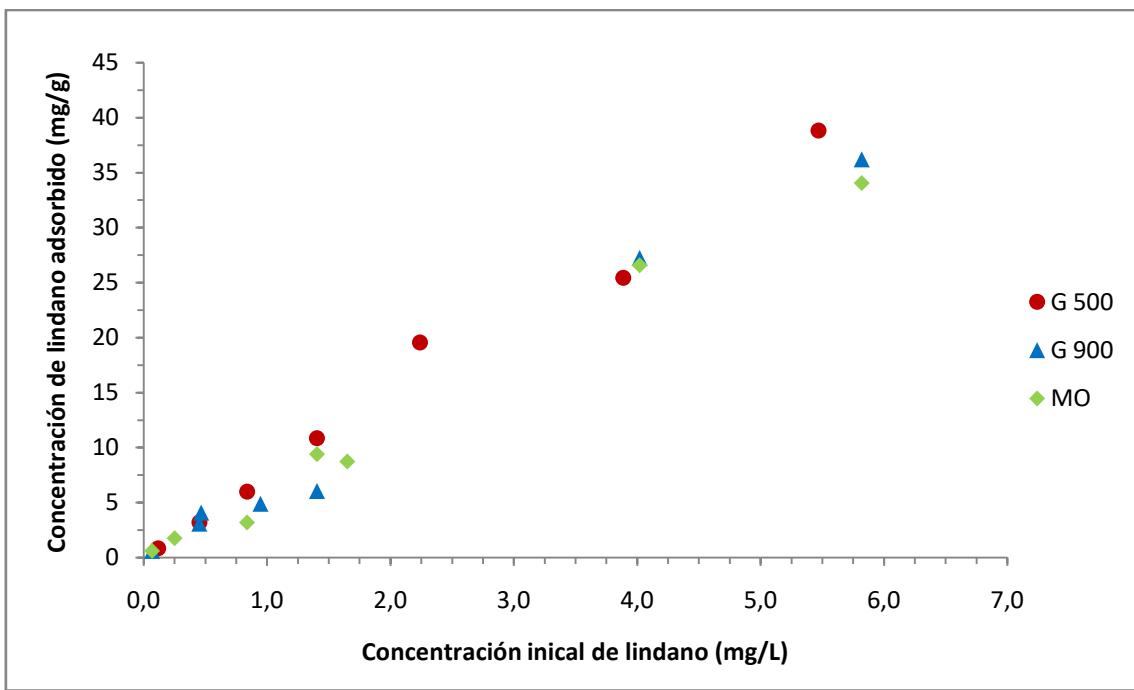


Figura 4.25. Ensayos de las isotermas de adsorción de lindano a 40°C con los materiales G 500, G 900 y MO.

Ensayos a 50°C

En la Figura 4.26 se muestran los datos de las isotermas de adsorción a 50°C, obtenidas con los adsorbentes G 500, G 900 y MO.

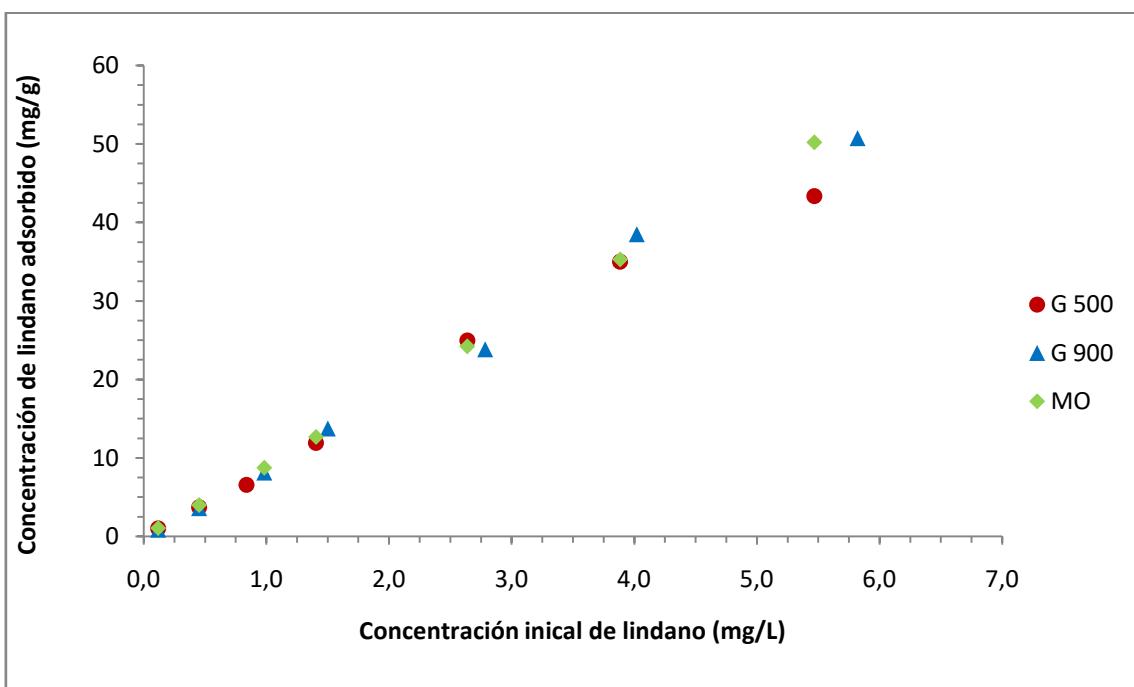


Figura 4.26. Ensayos de las isotermas de adsorción de lindano a 50°C con los materiales G 500, G 900 y MO.

Para todo el rango de concentraciones iniciales de lindano $C_L^i \geq 1 \text{ ppm}$ los adsorbentes G 900 y MO muestran una adsorción muy similar, y ligeramente superior a la adsorción con G 500; mientras que para $C_L^i < 1 \text{ ppm}$ no se observan diferencias entre los 3 adsorbentes.

4.2.4.3. Isotermas según área superficial

En los subapartados anteriores se han comparado los datos de adsorción específica de los 3 adsorbentes, expresados como mg de lindano adsorbido por gramo de adsorbente. En este apartado se pretende relacionar las distintas isotermas de adsorción con el área superficial de cada adsorbente, calculada en el apartado 4.1.1. *Adsorción de nitrógeno*. Para ello, en las Figuras 4.27, 4.28 y 4.29 se representan las isotermas de adsorción relacionando la “adsorción superficial” (masa de lindano adsorbida por m^2 de adsorbente) frente a la concentración de lindano en disolución en el equilibrio. Esta representación permite determinar la superficie de qué adsorbente es más eficiente en la adsorción de lindano.

Como se muestra en la Tabla 4.1 del apartado 4.1.1. *Adsorción de nitrógeno*, el área superficial del G 500 es de $8 \text{ m}^2/\text{g}$, la del G 900 es de $16 \text{ m}^2/\text{g}$ y la del MO es de $62,5 \text{ m}^2/\text{g}$. Para expresar la adsorción de lindano por unidad de superficie en vez de por unidad de masa, se debe dividir por el área superficial.

$$\text{Adsorción superficial } (\text{mg}/\text{m}^2) = \frac{C_L^s \text{ (mg/g)}}{\text{Área } (\text{m}^2/\text{g})} \quad (30)$$

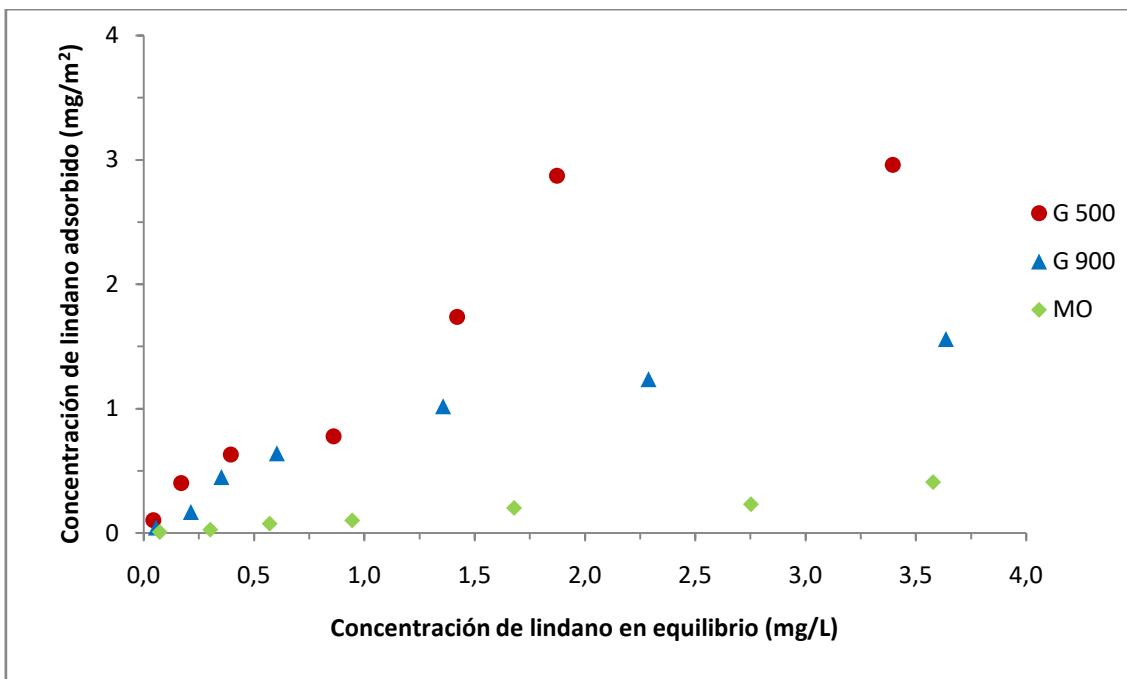


Figura 4.27. Adsorción de lindano por unidad de superficie para los ensayos a 30°C con G 500, G 900 y MO.

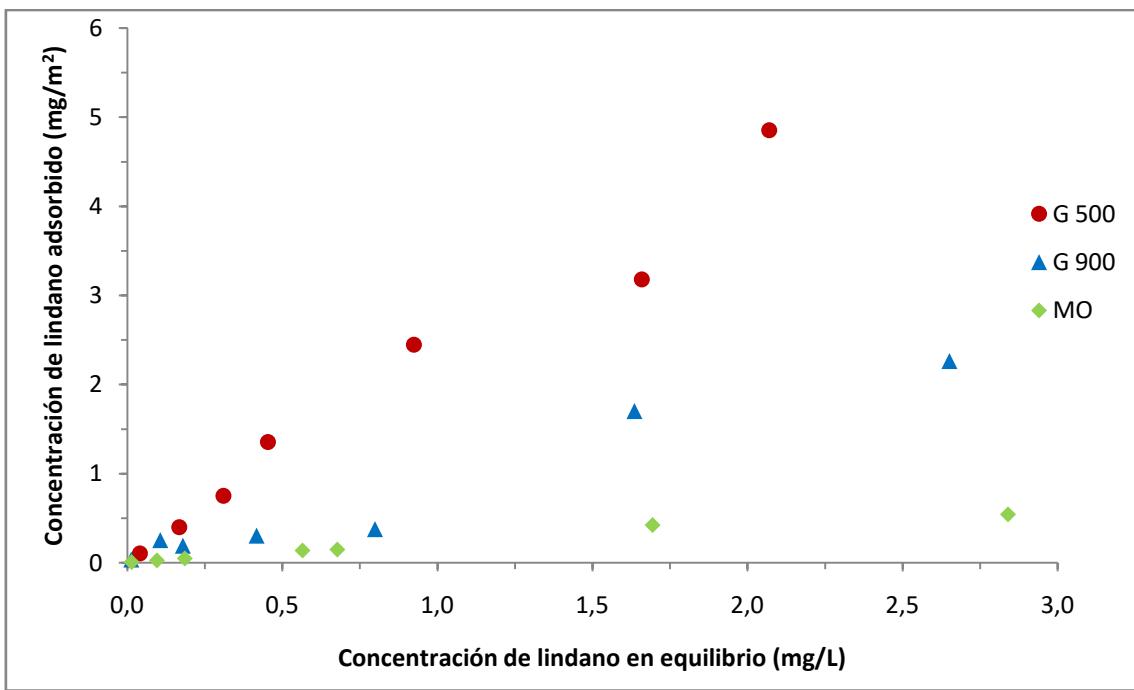


Figura 4.28. Adsorción de lindano por unidad de superficie para los ensayos a 40°C con G 500, G 900 y MO.

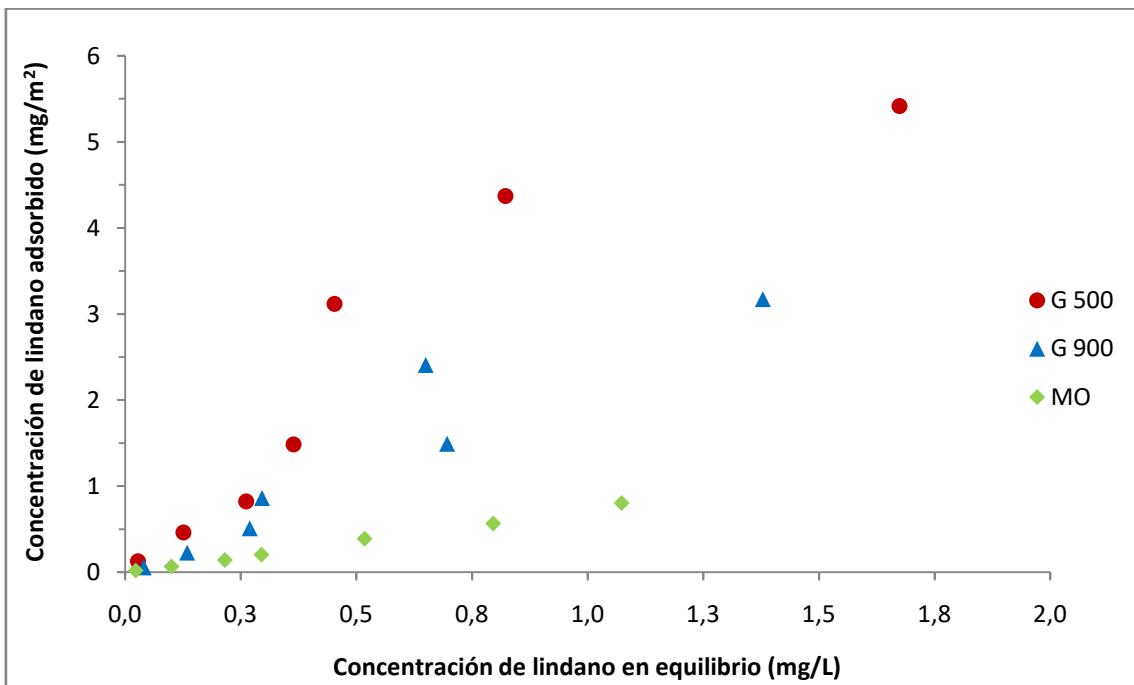


Figura 4.29. Adsorción de lindano por unidad de superficie para los ensayos a 50°C con G 500, G 900 y MO.

Las isotermas obtenidas a una misma temperatura se representan en la misma Figura, para poder comparar los resultados de adsorción con cada adsorbente a cada temperatura. Así, la Figura 4.27 muestra los resultados a 30°C, la Figura 4.28 muestra los resultados de adsorción a 40°C y la Figura 4.29 muestra los resultados de adsorción a 50°C.

En términos de concentración de lindano adsorbido por unidad de masa (C_L^S), las diferencias entre los 3 adsorbentes son pequeñas. Sin embargo, al expresar la adsorción en función del área superficial, se observa claramente en las Figuras 4.27, 4.28 y 4.29, que la mayor adsorción superficial se produce con el G 500 y la menor se produce con el MO a las 3 temperaturas.

En el ensayo de adsorción más favorable para los 3 adsorbentes (Temperatura = 50°C), la mayor adsorción superficial con el adsorbente G 500 es de $5,4 \text{ mg/m}^2$, para el G 900 es de $3,2 \text{ mg/m}^2$, y para el MO es de $0,8 \text{ mg/m}^2$.

Por tanto, el adsorbente cuya superficie presenta una mayor capacidad de adsorción de lindano es el G 500, seguido por el G 900 y por último, el MO.

4.3. Modelización de las isotermas

4.3.1. Ajuste lineal de los modelos

Las 9 isotermas obtenidas se ajustan por regresión lineal, según los modelos de Langmuir (Langmuir, 1916), Freundlich (Freundlich, 1926) y Temkin (Temkin, M.J., Pyzhev, 1940). En las Tablas 4.4, 4.5 y 4.6 se presentan los parámetros calculados para cada isoterna según cada modelo. La bondad de los ajustes lineales se determina en base al coeficiente de determinación, R^2 .

En la Tabla 4.4 se muestran los ajustes obtenidos para el material G 500. En base al R^2 , los modelos de Langmuir y Freundlich ajustan adecuadamente los datos de las 3 isotermas, con valores de R^2 por encima de 0,95 (>0,99 para Langmuir), mientras que el modelo de Temkin no obtiene tan buen ajuste.

En el caso de los ajustes para la adsorción con G 900, mostrados en la Tabla 4.5, los modelos de Freundlich y Temkin dan un buen ajuste para la isoterna a 30°C, mientras que los datos de esta isoterna no ajustan al modelo de Langmuir, pues se obtienen valores negativos de k_L^l y $C_{L,max}$, que no tienen sentido físico. Para la isoterna a 40°C se obtienen buenos ajustes con los modelos de Langmuir y Freundlich; y para isoterna a 50°C sólo el modelo de Freundlich ajusta adecuadamente.

En la Tabla 4.6 se muestran los ajustes para las isotermas con MO, las cuales, al igual que lo que sucede con el G 500, se ajustan con un R^2 por encima de 0,95 con los modelos de Langmuir y Freundlich, siendo peor el ajuste con el modelo de Temkin.

Resumiendo, el modelo de Freundlich proporciona un buen ajuste lineal de las 9 isotermas obtenidas, el modelo de Langmuir también ajusta aparentemente bien, excepto para las isotermas a 30°C y 50 °C con G 900, y el modelo de Temkin solamente produce un buen ajuste de la isoterna a 30°C con G 900.

G 500	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich			Modelo de Temkin		
	k_L^L (L * mg ⁻¹)	$C_{L,max}$ (mg * g ⁻¹)	R ²	k_L^F (L * mg ⁻¹)	n	R ²	k_L^T (L * mg ⁻¹)	$\frac{b_T}{(J * mol^{-1})}$ mg * g ⁻¹	R ²
30°C	0,8981	22,1327	0,994	10,2601	1,2887	0,963	12,6211	478,6	0,767
40°C	0,1299	161,9109	0,999	19,0142	1,0426	0,991	12,2351	291,5	0,804
50°C	0,4428	80,8488	0,994	33,9387	0,9993	0,956	17,2592	236,2	0,783

Tabla 4.4. Parámetros de los modelos de Langmuir, Freundlich y Temkin para el ajuste lineal de las isotermas de adsorción a 30°C, 40°C y 50°C con el adsorbente G 500.

G 900	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich			Modelo de Temkin		
	k_L^L (L * mg ⁻¹)	$C_{L,max}$ (mg * g ⁻¹)	R ²	k_L^F (L * mg ⁻¹)	n	R ²	k_L^T (L * mg ⁻¹)	$\frac{b_T}{(J * mol^{-1})}$ mg * g ⁻¹	R ²
30°C	-	-	-	11,2816	1,1762	0,944	11,8183	435,9	0,940
40°C	5,4461	9,6349	0,983	13,1893	1,3947	0,912	22,6303	438,6	0,604
50°C	-	-	-	43,9343	0,8335	0,971	13,3646	185,0	0,782

Tabla 4.5. Parámetros de los modelos de Langmuir, Freundlich y Temkin para el ajuste lineal de las isotermas de adsorción a 30°C, 40°C y 50°C con el adsorbente G 900.

MO	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich			Modelo de Temkin		
	k_L^L (L * mg ⁻¹)	$C_{L,max}$ (mg * g ⁻¹)	R ²	k_L^F (L * mg ⁻¹)	n	R ²	k_L^T (L * mg ⁻¹)	$\frac{b_T}{(J * mol^{-1})}$ mg * g ⁻¹	R ²
30°C	0,0858	81,3302	0,995	6,7027	1,0107	0,986	6,8107	464,8	0,753
40°C	5,6858	8,3949	0,960	14,1053	1,2717	0,984	22,4470	433,2	0,713
50°C	0,3750	123,2274	0,998	44,5963	0,9877	0,997	20,6124	220,4	0,755

Tabla 4.6. Parámetros de los modelos de Langmuir, Freundlich y Temkin para el ajuste lineal de las isotermas de adsorción a 30°C, 40°C y 50°C con el adsorbente MO.

Los resultados de las Tablas 4.4, 4.5 y 4.6 corresponden a un ajuste lineal, que se verá completado posteriormente por un ajuste no lineal de cada isoterma y finalmente, se realiza un ajuste no lineal multivariable que ajusta las 3 isothermas obtenidas con cada adsorbente a la vez.

Respecto a las unidades del parámetro k_L^F del modelo de Freundlich que aparecen en las Tablas anteriores, se ha decidido optar por la simplificación de las mismas, que se obtiene cuando el parámetro n es próximo a 1, y que para $n = 1$ son:

$$\left(mg^{(1-\frac{1}{n})} * L^{\left(\frac{1}{n}\right)} * g^{-1} \right) = \left(mg^{(1-\frac{1}{1})} * L^{\left(\frac{1}{1}\right)} * g^{-1} \right) = L * g^{-1}$$

4.3.2. Ajuste no lineal de los modelos

Los parámetros de las 9 isothermas ajustadas según los modelos de Langmuir, Freundlich y Temkin se recalcularán mediante métodos numéricos para minimizar el SRC_r de los distintos ajustes, como se explica en el apartado 3.6.2. *Ajuste no lineal y discriminación de modelos*. Los parámetros de cada modelo se calculan con un intervalo de confianza del 95% según una distribución t de student inversa.

G 500

En base al criterio de menor SRC_r , se obtienen los parámetros de los 3 modelos para el ajuste no lineal de cada isoterma (30°C, 40°C y 50°C). Sin embargo, para los modelos de Langmuir y Temkin, los parámetros calculados son completamente diferentes de los valores obtenidos mediante el ajuste lineal, y además la confianza estadística de estos valores no es significativa, por lo que no se da validez a estos modelos.

El modelo de Freundlich sí obtiene unos ajustes no lineales adecuados para las 3 isothermas con el adsorbente G 500, que se presentan en la Tabla 4.7, junto con los parámetros de los ajustes lineales para poder comparar el efecto del ajuste no lineal sobre el modelo.

G 500		Modelo de Freundlich		
		k_L^F (L * mg ⁻¹)	n	SRC_r
Ajuste lineal	30°C	10,2601	1,2887	0,354
	40°C	19,0142	1,0426	0,095
	50°C	33,9387	0,9993	0,442
Ajuste no lineal	30°C	9,5051 ± 4,455	1,3106 ± 0,895	0,317
	40°C	18,5182 ± 3,686	1,0503 ± 0,343	0,092
	50°C	30,0602 ± 10,321	1,0277 ± 0,637	0,377

Tabla 4.7. Parámetros del modelo de Freundlich para el ajuste lineal y no lineal de las isothermas de adsorción con el adsorbente G 500.

Al realizar el ajuste no lineal, en las 3 isotermas disminuye ligeramente el SRC_r , lo cual supone una mejora respecto al ajuste lineal. Asimismo, los valores de k_L^F y n tras el ajuste no lineal permanecen en el mismo rango que antes de dicho ajuste, lo que no sucede al aplicar los modelos de Langmuir y Temkin.

En cuanto a los valores obtenidos para los parámetros del modelo de Freundlich, se observa que k_L^F aumenta conforme aumenta la temperatura de la isoterma. k_L^F es la constante de equilibrio de adsorción, por lo que un valor mayor indica una mayor adsorción en el equilibrio (Worch, 2012). Así, los valores que aparecen en la Tabla 4.7 coinciden los datos presentados en la Figura 4.21, correspondiendo la mayor k_L^F a la isoterma a 50°C y la menor k_L^F a la isoterma a 30°C. Respecto al parámetro n , toma valores cercanos a la unidad en las 3 isotermas lo que indica la proximidad de las isotermas a una forma lineal. Los valores de n son mayores que 1, dando a las isotermas una forma ligeramente convexa, siendo la isoterma más convexa la de 30°C, lo que coincide con los resultados reflejados en la Figura 4.21.

G 900

Al igual que sucede con las isotermas con G 500, los ajustes no lineales con los modelos de Langmuir y Temkin para las isotermas con el adsorbente G 900 no son válidos.

Realizando el ajuste no lineal con el modelo de Freundlich sí que se obtienen buenos ajustes para las 3 isotermas con el adsorbente G 500. En la Tabla 4.8 se muestran los resultados del ajuste no lineal junto con los del ajuste lineal realizado anteriormente para comparar el efecto del ajuste no lineal sobre el modelo.

G 900		Modelo de Freundlich		
		k_L^F (L * mg ⁻¹)	n	SRC_r
Ajuste lineal	30°C	11,2816	1,1762	0,522
	40°C	13,1893	1,3947	1,278
	50°C	43,9343	0,8335	0,309
Ajuste no lineal	30°C	10,229 ± 5,300	1,1648 ± 0,641	0,444
	40°C	13,614 ± 5,286	0,959 ± 0,417	0,873
	50°C	40,012 ± 11,375	0,851 ± 0,485	0,273

Tabla 4.8. Parámetros del modelo de Freundlich para el ajuste lineal y no lineal de las isoterma de adsorción con el adsorbente G 900.

Tras el ajuste no lineal, en las 3 isotermas disminuye ligeramente el SRC_r , y los parámetros k_L^F y n permanecen en el mismo rango que los del ajuste lineal. La mayor variación relativa entre el ajuste lineal y no lineal se produce para el parámetro n de la isoterma a 40°C, que coincide con la mayor disminución de SRC_r .

En cuanto a la constante de equilibrio k_L^F , aumenta conforme aumenta la temperatura de las isotermas, lo que indica una mayor adsorción a mayor temperatura, coincidiendo con los datos de la Figura 4.22. Asimismo, se observa que la diferencia del valor de k_L^F entre 30°C y 40°C es inferior a la diferencia de k_L^F entre 40°C y 50°C, lo que supone que la adsorción a 50°C es muy superior a la adsorción a 40°C y a 30°C, las cuales no distan mucho entre sí.

El parámetro n , toma valores cercanos a la unidad, con tendencia a la convexidad para isoterma a 30°C ($n > 1$) y la concavidad para las isotermas a 40°C y 50°C ($n < 1$).

MO

Para el adsorbente MO, los ajustes no lineales con los modelos de Langmuir y Temkin tampoco son válidos, por lo que éstos se descartan.

El modelo de Freundlich sí que ajusta adecuadamente y obtiene parámetros significativos para las 3 isotermas con MO, que se muestran en la Tabla 4.9. Especialmente bueno resulta el ajuste del modelo de Freundlich para la isoterma a 50°C con MO, pues da lugar al menor SRC_r , y los intervalos de confianza más pequeños para k_F^L y n de todos los resultados obtenidos para cualquier adsorbente.

MO		Modelo de Freundlich		
		k_F^L (L * mg ⁻¹)	n	SRC_r
Ajuste lineal	30°C	6,7027	1,0107	0,161
	40°C	14,1053	1,2717	0,200
	50°C	44,5963	0,9877	0,025
Ajuste no lineal	30°C	6,4765 ± 3,017	1,0171 ± 0,439	0,153
	40°C	13,8361 ± 3,739	1,2409 ± 0,463	0,183
	50°C	44,5278 ± 2,474	0,9850 ± 0,120	0,025

Tabla 4.9. Parámetros del modelo de Freundlich para el ajuste lineal y no lineal de las isoterma de adsorción con el adsorbente MO.

Respecto a los parámetros del modelo, k_F^L aumenta con la temperatura, coincidiendo con los resultados de la Figura 4.23, donde la mayor adsorción se produce a 50°C y la menor, a 30°C. n queda próxima a la unidad, siendo ligeramente mayor a 1 para las isotermas a 30°C y 40°C (convexas) y ligeramente inferior a 1 para la isoterma a 50°C (cóncava).

Se obtiene por tanto que el modelo que mejor ajusta por regresión no lineal para las isotermas de adsorción a 30°C, 40°C y 50°C con los adsorbentes G 500, G 900 y MO es el modelo de Freundlich. Además, los valores del parámetro n cercanos a la unidad en todas las isotermas indican que éstas tienen una forma próxima a la

linealidad. Debido a la imposibilidad de aumentar la concentración de lindano en disolución por estar ya próxima a su límite de solubilidad en agua, no se llegan a obtener isotermas que se estabilicen claramente en torno a un límite máximo de adsorción.

Respecto a los modelos de Langmuir y Temkin, cabe señalar que los parámetros obtenidos carecen de sentido físico, por lo que no son modelos válidos para ajustar las isotermas obtenidas.

4.3.3. Comparativa de la capacidad de adsorción de los adsorbentes

En base a los parámetros del ajuste no lineal del modelo de adsorción de Freundlich, se puede comparar la capacidad de adsorción de los 3 adsorbentes utilizados. En la Tabla 4.10 se resumen estos parámetros para cada adsorbente a 30°C, 40°C y 50°C.

Temperatura	G 500		G 900		MO	
	k_L^F (L * mg ⁻¹)	n	k_L^F (L * mg ⁻¹)	n	k_L^F (L * mg ⁻¹)	n
30°C	9,505 ± 4,45	1,164 ± 0,64	10,229 ± 5,30	1,310 ± 0,89	6,476 ± 3,01	1,017 ± 0,43
40°C	18,518 ± 3,68	0,959 ± 0,41	13,614 ± 5,28	1,050 ± 0,34	13,836 ± 3,73	1,240 ± 0,46
50°C	30,060 ± 10,32	0,851 ± 0,48	40,012 ± 11,37	1,027 ± 0,63	44,527 ± 2,47	0,985 ± 0,12

Tabla 4.10. Parámetros del modelo de Freundlich para el ajuste no lineal de las isotermas de adsorción con los adsorbentes G 500, G 900 y MO.

Teniendo en cuenta que los valores de n son cercanos a 1 y similares entre sí para las distintas isotermas (los intervalos de confianza obtenidos son relativamente amplios), la comparación de la capacidad de adsorción de los distintos adsorbentes se lleva a cabo mediante la comparación directa de las distintas constantes de equilibrio k_L^F obtenidas mediante ajuste no lineal. Los resultados en base a este criterio se relacionan asimismo con las Figuras 4.24, 4.25 y 4.26.

Así, para la adsorción a 30°C, con los adsorbentes G 500 y G 900 se obtiene un valor similar de k_L^F y claramente superior al de la adsorción con MO, lo cual coincide con la Figura 4.24.

Para la adsorción a 40°C, la mayor k_L^F se obtiene para el adsorbente G 500, siendo similares y ligeramente inferiores las k_L^F con los adsorbentes G 900 y MO, lo cual concuerda con la Figura 4.25.

Para la adsorción a 50°C, la mayor k_L^F se obtiene para el adsorbente MO, a continuación para el G 900 y por último para el G 500. En el análisis cualitativo de la

Figura 4.26 no se distinguía una mayor adsorción con MO que con G 900, que sí se encuentra mediante la comparación de los valores de k_L^F .

4.3.4. Parámetros termodinámicos de adsorción

Ajuste lineal de los parámetros

Siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 3.6.3. *Cálculo de los parámetros termodinámicos de adsorción*, se calculan la variación de la energía libre de Gibbs (ΔG), la variación de la entalpía (ΔH) y la variación de la entropía (ΔS) en el proceso de adsorción de lindano con cada uno de los 3 adsorbentes, lo que permite caracterizar termodinámicamente la adsorción. En la Tabla 4.11 se muestran los valores de ΔG calculados para cada adsorbente a cada temperatura, obtenidos aplicando la ecuación (25). A partir de los datos de ΔG correspondientes a 3 temperaturas distintas, se calculan por ajuste lineal las ΔH y ΔS características de la adsorción con cada adsorbente.

T (°C)	G 500		
	ΔG (J/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol * K)
30	-5675,8	46,83	173,40
40	-7601,4		
50	-9143,8		
T (°C)	G 900		
	ΔG (J/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol * K)
30	-5860,8	55,91	202,57
40	-6798,5		
50	-9912,1		
T (°C)	MO		
	ΔG (J/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol * K)
30	-4708,8	78,72	274,54
40	-6840,6		
50	-10199,5		

Tabla 4.11. Variación de la energía libre de Gibbs, variación de la entalpía y variación de la entropía de adsorción, calculadas por ajuste lineal, con los adsorbentes G 500, G 900 y MO a 30°C, 40°C y 50°C

El cambio en la energía libre de Gibbs ΔG indica el grado de espontaneidad del proceso. Los ΔG calculados son negativos en todos los casos, lo que indica que la adsorción de lindano mediante los materiales G 500, G 900 y MO es un proceso espontáneo en el intervalo de temperaturas entre 30 y 50 °C, con mayor

espontaneidad a mayor temperatura. Los valores de ΔG resultan lógicos, pues si ΔG fuera mayor que 0 la adsorción en las condiciones estudiadas no tendría lugar.

En cuanto a la variación de la entropía de adsorción ΔS y la variación de la entalpía de adsorción ΔH , para los 3 adsorbentes se obtienen valores positivos. Esto implica que la adsorción de lindano utilizando los 3 adsorbentes estudiados es un proceso endotérmico ($\Delta H > 0$) y en el que aumenta la entropía ($\Delta S > 0$), y que por tanto, se vea favorecida por un aumento de temperatura, coincidiendo con resultados anteriores.

Estos resultados ($\Delta H > 0$ y $\Delta S > 0$) pueden parecer discordantes, y de hecho tradicionalmente parte de la bibliografía (Kammerer et al., 2011; Worch, 2012) ha considerado que la adsorción debe ser estrictamente exotérmica y reducir la entropía. La justificación de este planteamiento es que al adsorberse un compuesto disminuyen sus grados de libertad, pues pasa de estar libre en la fase acuosa a parcialmente fijado sobre la superficie del sólido, por lo que la entropía debe disminuir. Además, en todo proceso espontáneo la variación de la energía libre de Gibbs ΔG debe ser negativa, por lo que para cumplir con la fórmula (24) ΔH debe ser negativo (Thomas, 1961).

Sin embargo, este planteamiento no es generalizable, y diversos autores han obtenido ensayos de adsorción endotérmicos y con aumento de entropía, tanto de lindano como de otros compuestos similares, sobre diversos adsorbentes:

- Peng et al. reportaron adsorción endotérmica de 1,2-diclorobenceno (compuesto organoclorado) sobre nanotubos de carbono (X. Peng et al., 2003).
- Fontecha Cámara et al. reportaron la adsorción endotérmica de diuron (herbicida organoclorado) sobre fibras de carbón activo. Consideran que el aumento de la temperatura provocaba la deshidratación de diuron, lo cual favorecía su adsorción a mayor temperatura (Fontecha-Cámara, López-Ramón, Álvarez-Merino, & Moreno-Castilla, 2006).
- Mills and Biggar reportaron adsorción endotérmica de β -HCH y γ -HCH (lindano) en diferentes tipos de suelos, sobre una arcilla montmorillonita y sobre sílice cristalina (Mills & Biggar, 1969).
- Spencer et al. reportaron adsorción endotérmica de lindano en suelos (Spencer & Cliath, 1970). Consideran que el aumento de temperatura favorece el desplazamiento de agua adsorbida, que se desorbe, permitiendo una mayor adsorción de lindano.

La adsorción con MO es la más endotérmica (mayor ΔH) y con mayor aumento de entropía, mientras que la adsorción menos endotérmica y con menor aumento de entropía se produce con el adsorbente G 500.

Ajuste no lineal multivariable

Siguiendo el procedimiento explicado en el apartado 3.6.3. *Cálculo de los parámetros termodinámicos de adsorción*, se ajustan por regresión no lineal multivariable los valores de ΔH , ΔS y T_{ref} , minimizando el SRC_r de los valores de concentración de lindano en el sólido C_L^S para los datos de las 3 isotermas obtenidas con cada adsorbente a la vez.

En la Tabla 4.12 se muestran los resultados de ΔH , ΔS y T_{ref} del ajuste no lineal multivariable:

	G 500	G 900	MO
ΔH (kJ/mol)	$45,56 \pm 11,3$	$63,40 \pm 16,5$	$80,78 \pm 12,7$
ΔS (J/mol * K)	$170,00 \pm 35,53$	$226,41 \pm 51,8$	$281,16 \pm 39,9$
T_{ref}	$238,93 \pm 50,3$	$265,49 \pm 65,4$	$279,47 \pm 45,3$
SRC_r	5,278	9,711	1,188
SRC	276,374	401,733	155,784

Tabla 4.12. Variación de variación de entalpía y variación de entropía de adsorción, calculadas por ajuste no lineal, con los adsorbentes G 500, G 900 y MO.

Comparando la Tabla 4.11 y la Tabla 4.12, se observa que los valores de ΔH y ΔS son muy similares antes y después del ajuste no lineal. En la Tabla 4.12 se muestran también el SRC_r y SRC que se obtienen por el modelado para el ajuste de los 21 puntos experimentales (7 puntos por isoterma) para cada adsorbente. Los valores de SRC_r son bajos, lo que indica el buen ajuste de los parámetros termodinámicos obtenidos.

Finalmente, en las Figuras 4.30 a 4.38 se representan los valores experimentales de las isotermas de adsorción junto con las predicciones del modelado final utilizando los parámetros termodinámicos de adsorción.

En cada isoterma, se representa la predicción del modelo juntos con los límites superior e inferior para el valor de C_L^S contemplados en un intervalo de confianza del 95%. Los datos experimentales se representan mediante una dispersión de puntos, la predicción del modelo mediante una línea punteada roja y los límites superior e inferior del modelo mediante líneas punteadas de color morado y verde respectivamente.

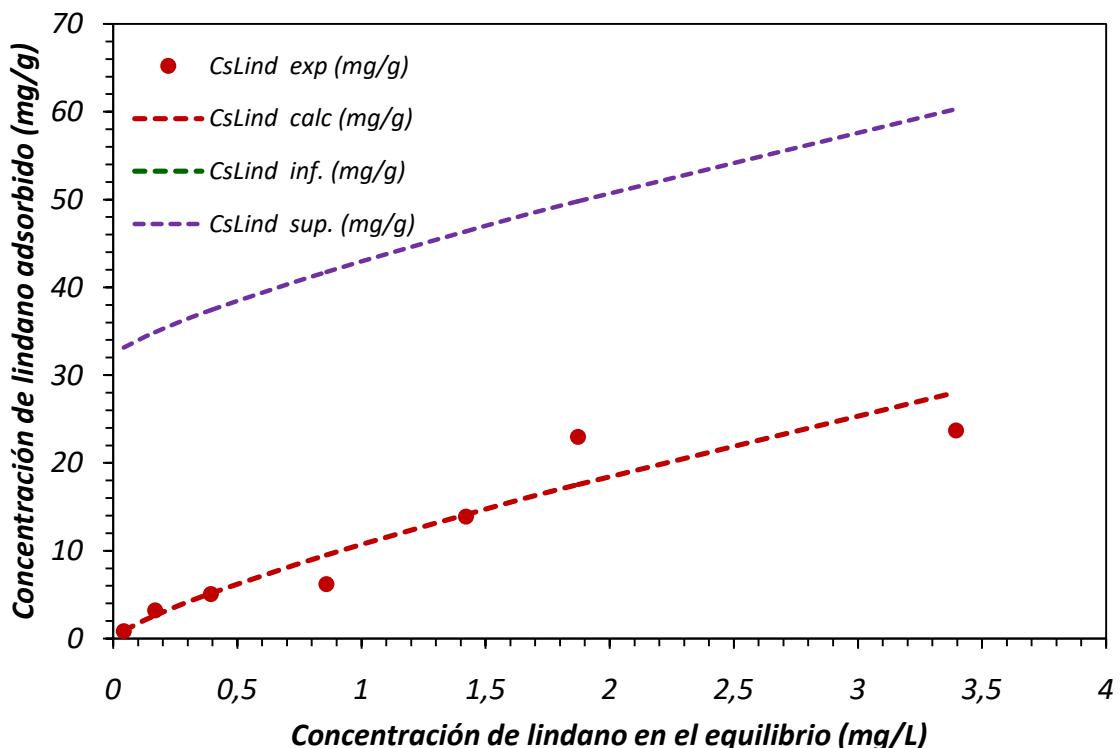


Figura 4.30. Ajuste de la isoterma de adsorción de lindano a 30°C con G 500 mediante el modelo de Freundlich y los parámetros termodinámicos.

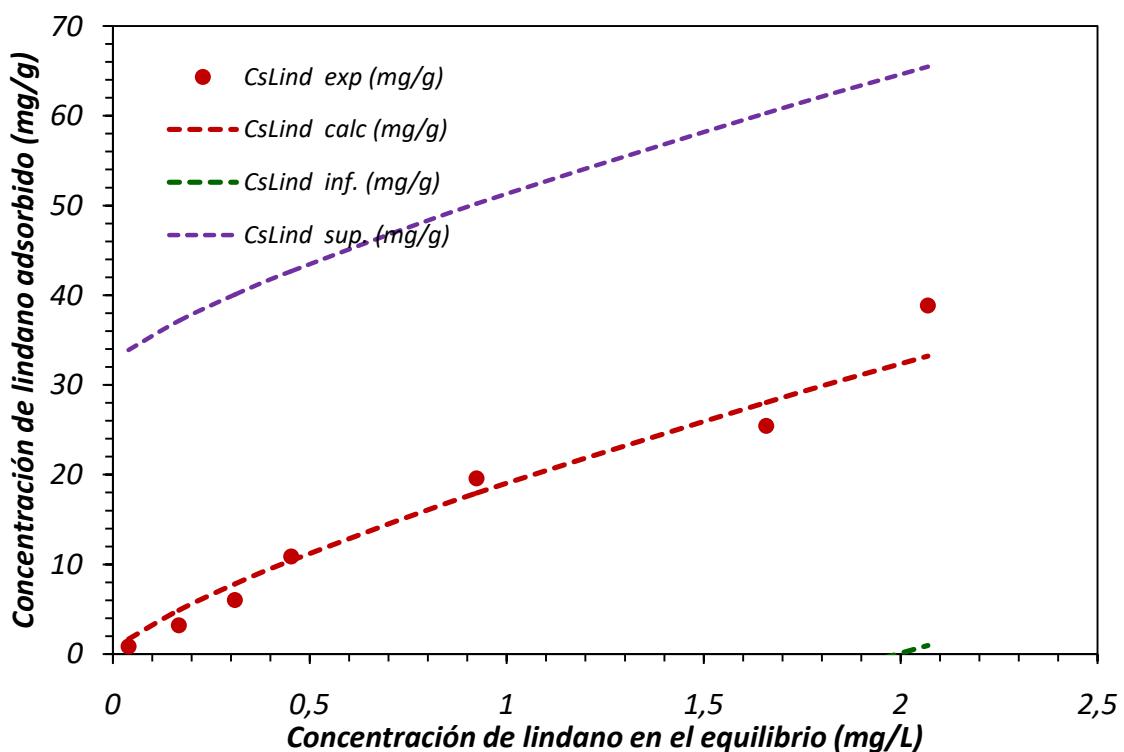


Figura 4.31. Ajuste de la isoterma de adsorción de lindano a 40°C con G 500 mediante el modelo de Freundlich y los parámetros termodinámicos.

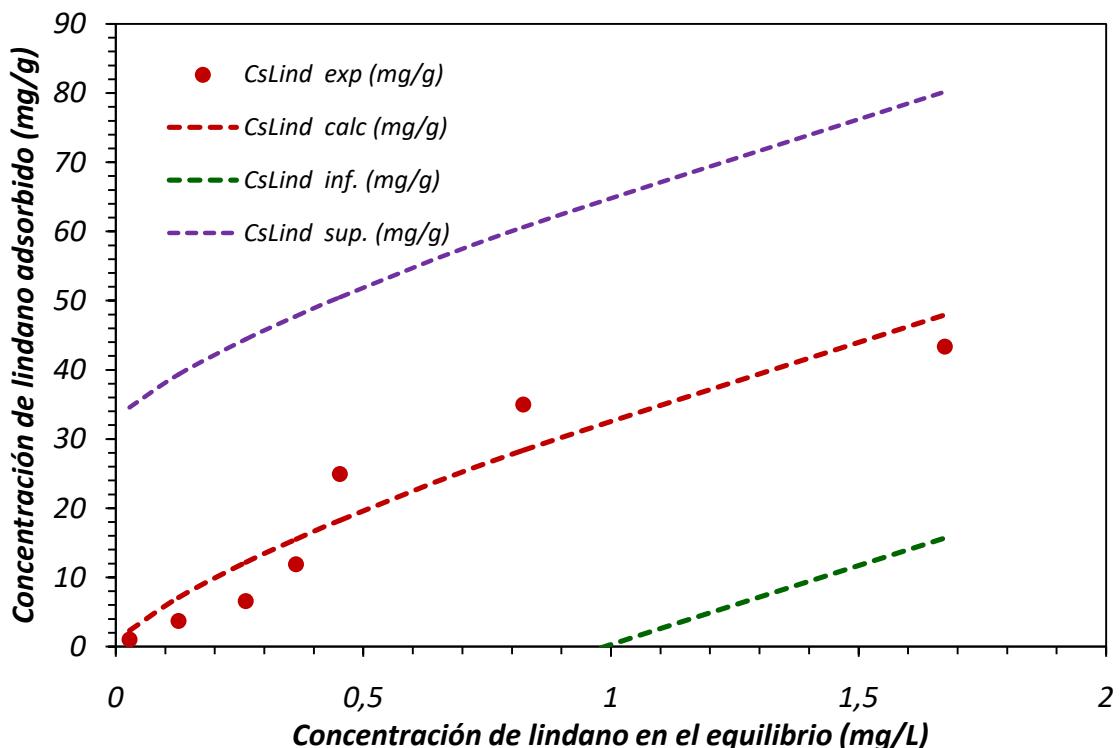


Figura 4.32. Ajuste de la isoterma de adsorción de lindano a 50°C con G 500 mediante el modelo de Freundlich y los parámetros termodinámicos.

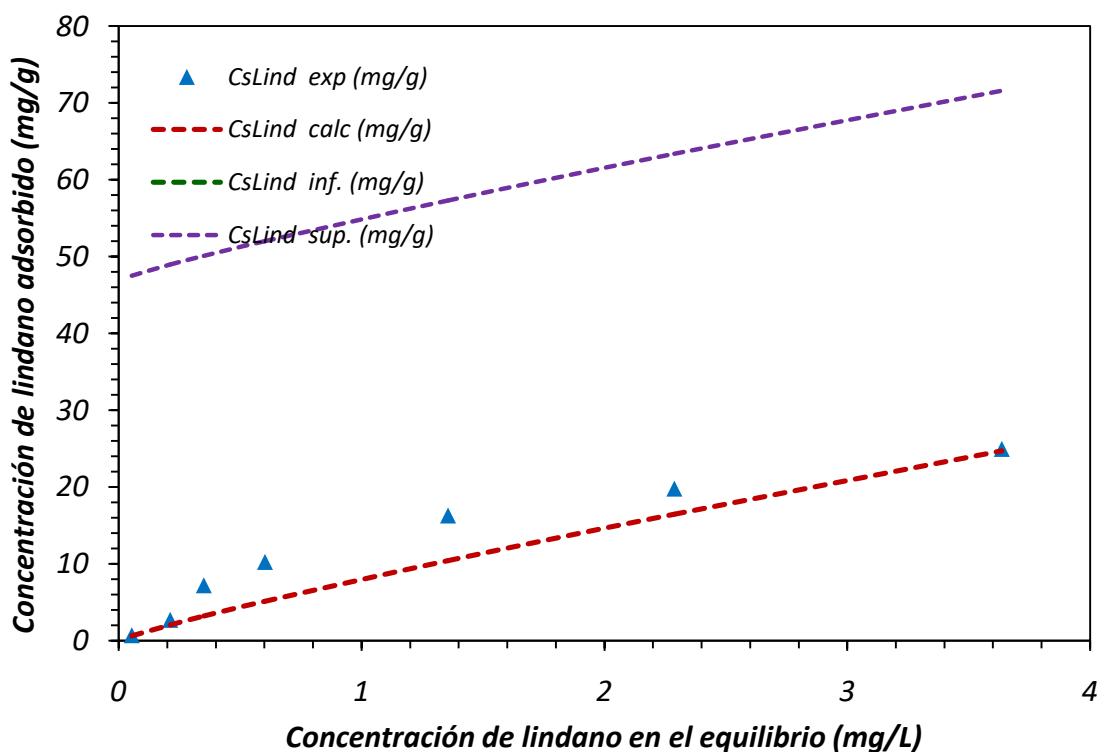


Figura 4.33. Ajuste de la isoterma de adsorción de lindano a 30°C con G 900 mediante el modelo de Freundlich y los parámetros termodinámicos.

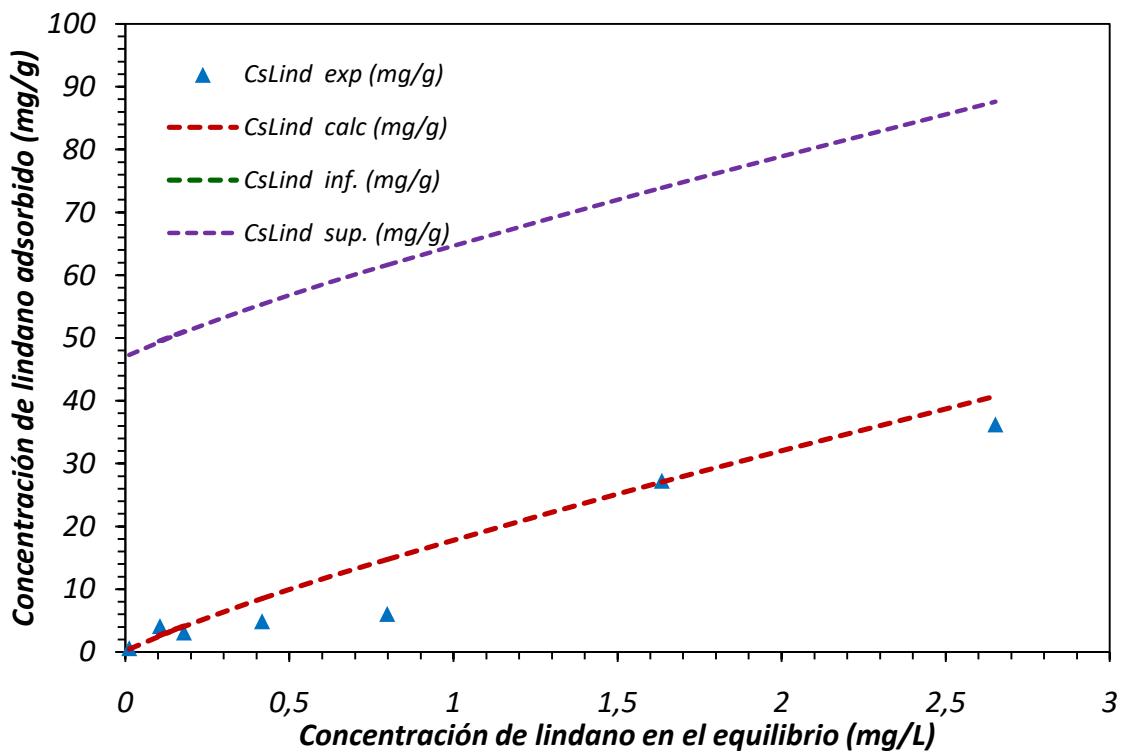


Figura 4.34. Ajuste de la isoterma de adsorción de lindano a 40°C con G 900 mediante el modelo de Freundlich y los parámetros termodinámicos.

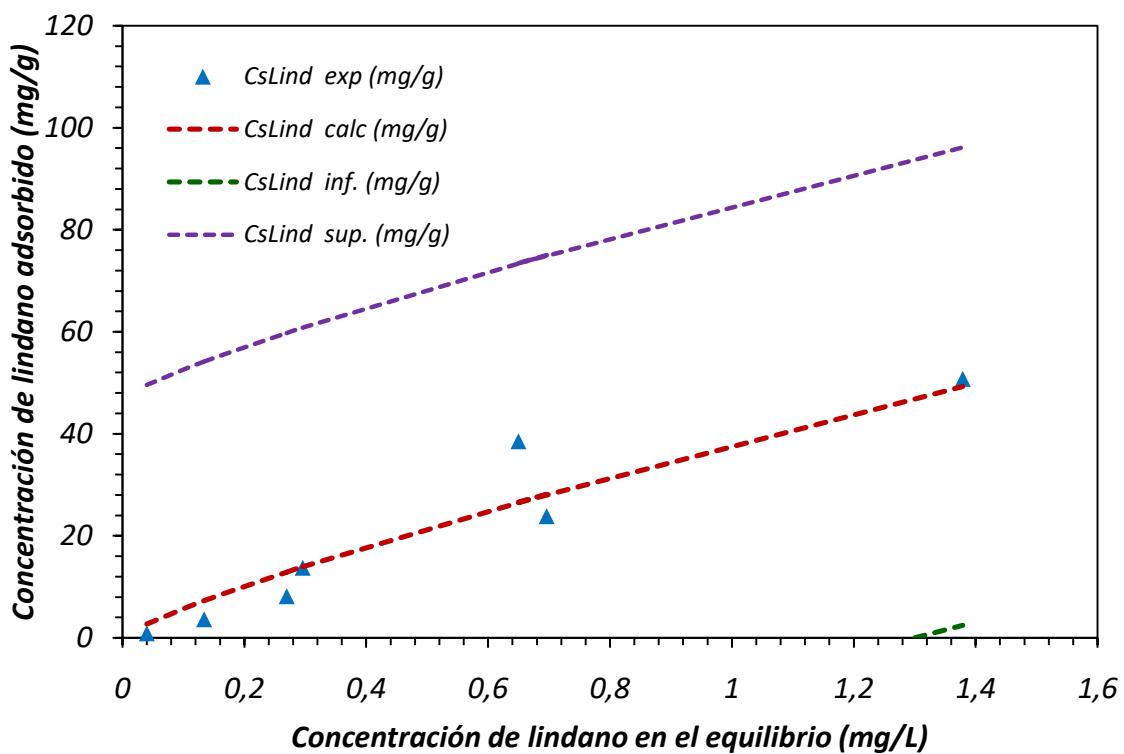


Figura 4.35. Ajuste de la isoterma de adsorción de lindano a 50°C con G 900 mediante el modelo de Freundlich y los parámetros termodinámicos.

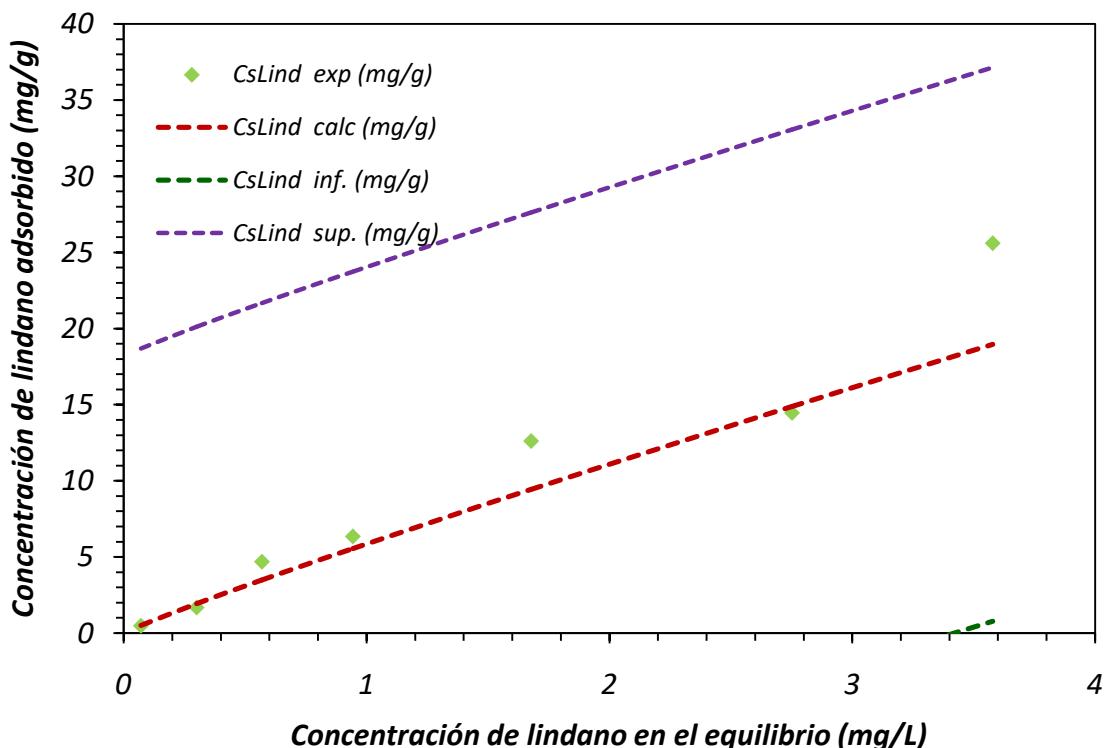


Figura 4.36. Ajuste de la isoterma de adsorción de lindano a 30°C con MO mediante el modelo de Freundlich y los parámetros termodinámicos.

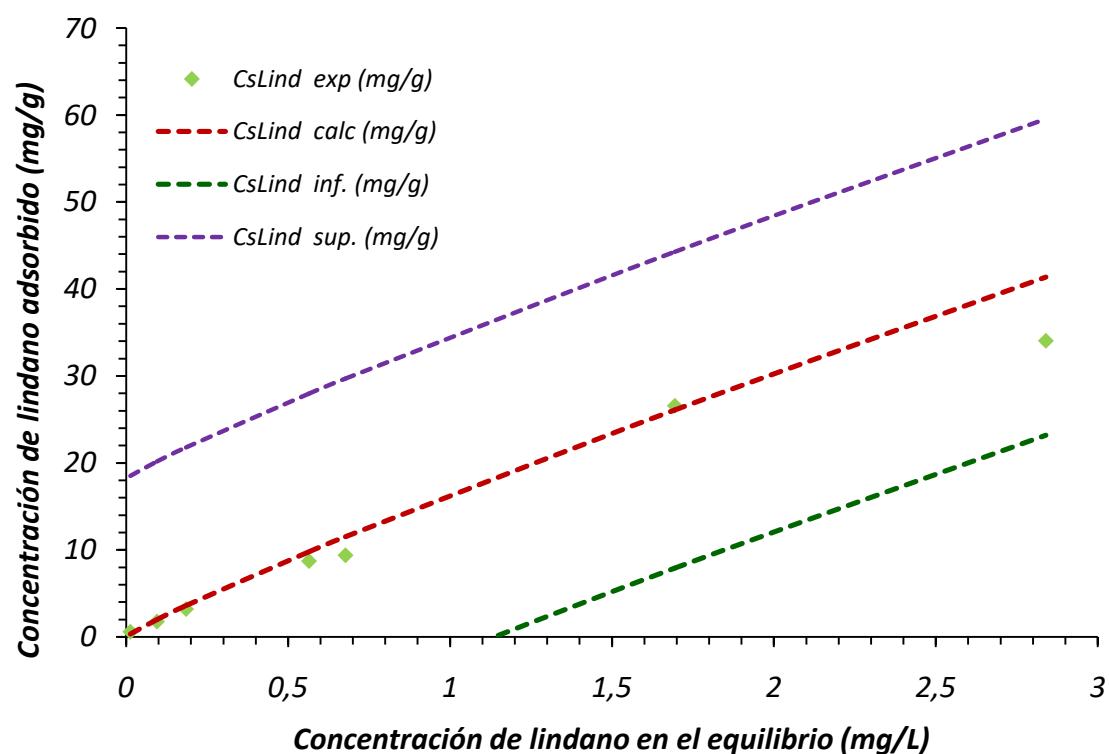


Figura 4.37. Ajuste de la isoterma de adsorción de lindano a 40°C con MO mediante el modelo de Freundlich y los parámetros termodinámicos.

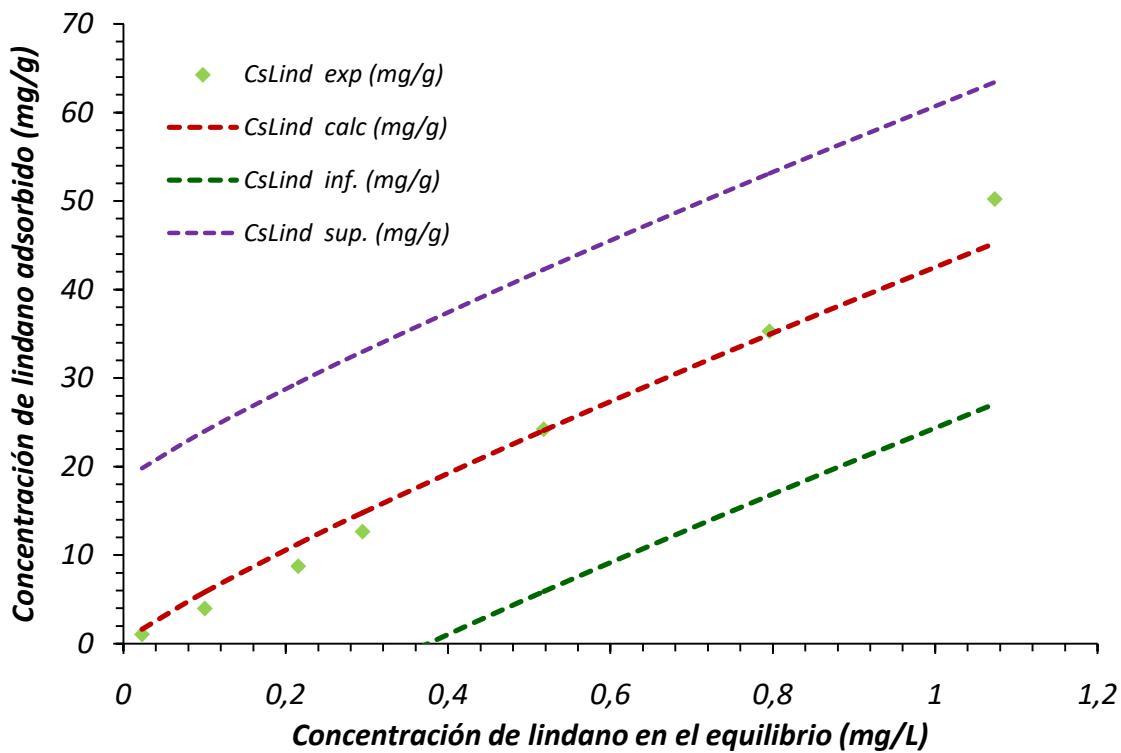


Figura 4.38. Ajuste de la isoterma de adsorción de lindano a 50°C con MO mediante el modelo de Freundlich y los parámetros termodinámicos.

Para las 9 isotermas se observa una buena correspondencia entre el modelo y los datos experimentales. Los datos que mejor ajustan con el modelo son los obtenidos en la isoterma a 50°C para G 500 y en las isotermas a 40°C y 50°C para MO.

5. CONCLUSIONES

A partir de los ensayos llevados a cabo y los resultados obtenidos mediante análisis de los mismos, se extraen las siguientes conclusiones finales:

- La caracterización de los adsorbentes utilizados muestra que se trata de grafitos expandidos, con un contenido mayoritario de carbono y con alta área superficial, de 8 m^2 para el G 500, de 16 m^2 para el G 900 y de $62,5\text{ m}^2$ para el MO.
- En base a los ensayos preliminares a la obtención de las isotermas de adsorción, se determina que:
 - El pH óptimo para la adsorción de lindano con los 3 adsorbentes está comprendido en el intervalo entre 5 - 8,5, en el que no se aprecian diferencias significativas.
 - La mayor adsorción específica se consigue con concentración de adsorbente de 0,07 g/L.
- En base a las isotermas de adsorción obtenidas para cada adsorbente, los 3 materiales muestran buena capacidad de adsorción de lindano, siendo la máxima adsorción específica obtenida con cada adsorbente de:
 - G 500: 43,4 mg/g.
 - G 900: 50,8 mg/g.
 - MO: 50,2 mg/g.
- La adsorción de lindano se ve favorecida por el aumento de la temperatura, produciéndose los 3 adsorbentes la mayor adsorción a 50°C, luego a 40°C y último a 30°C. Se calculan los parámetros termodinámicos de adsorción, que indican que la adsorción es espontánea y endotérmica, con mayor espontaneidad cuanto mayor es la temperatura.
- El adsorbente cuya superficie presenta mayor capacidad de adsorción de lindano es el G 500, seguido por el G 900 y, por último el MO. En el ensayo de adsorción más favorable para los 3 adsorbentes (Temperatura = 50°C), la mayor adsorción superficial obtenida con cada adsorbente fue :
 - G 500: 5,4 mg/m².
 - G 900: 3,2 mg/m².
 - MO: 0,8 mg/m².
- El modelo de isoterma de adsorción que mejor ajusta los datos experimentales es el modelo de Freundlich, para las isotermas obtenidas con los 3 adsorbentes a las 3 temperaturas estudiadas.
- La capacidad de adsorción específica de los 3 materiales adsorbentes es similar, siendo el adsorbente MO el que mayor cantidad de lindano adsorbe a 50°C, el G 500 el que mayor cantidad adsorbe a 40°C, y el G 500 y G 900 los más adsorben a 30°C.
- Por tanto, a nivel de laboratorio, los grafitos expandidos son materiales prometedores y de bajo coste para la adsorción de lindano disuelto en agua, y se pueden plantear como una alternativa interesante al uso tradicional de carbón activo para la descontaminación de lindano presente en corrientes acuosas.

BIBLIOGRAFÍA

- Aguirre Yagüe, F. (2015). *Síntesis y caracterización de capas conductoras de Oxido de grafeno (GO): propiedades vibracionales bajo condiciones extremas de presión y temperatura*. Universidad de Cantabria.
- Ansón Casaus, A. (2005). *Nanotubos de carbono: estructura porosa y sus implicaciones en el campo de la energía*. Instituto de Carboquímica (CSIC) - Universidad de Zaragoza.
- Asbury Carbons. (2018a). Expandable Flake Graphite | Asbury Carbons. Retrieved June 7, 2018, from <http://asbury.com/technical-presentations-papers/materials-in-depth/expandable-flake-graphite/>
- Asbury Carbons. (2018b). Expandable Graphite - Product Guide. Retrieved April 25, 2018, from <https://asbury.com/materials/graphite/>
- Atkins, P., & De Paula, J. (2009). *Physical Chemistry* (9th ed.). Oxford (UK): Oxford University Press.
- Biggar, J. W., & Riggs, R. L. (1974). Apparent solubility of organochlorine insecticides in water at various temperatures. *Hilgardia*, 42(10), 383–391.
- Bottani, E. J., & Tascón, J. M. D. (Eds.). (2008). *Adsorption by Carbons: Novel Carbon Adsorbents* (1st ed.). Amsterdam (Holanda): Elsevier.
- Breivik, K., Pacyna, J. M., & Münch, J. (1999). Use of α-, β- and γ-hexachlorocyclohexane in Europe, 1970-1996. *Science of the Total Environment*, 239(1–3), 151–163. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(99\)00291-0](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(99)00291-0)
- Brundle, C. R., Charles A. Evans, J., & Shaun, W. (1992). *Encyclopedia of Materials Characterization*. (Butterworth-Heinemann, Ed.), *Materials Characterization Series*.
- Cabal Álvarez, M. B. (2009). *Depuración de efluentes contaminados por hidrocarburos aromáticos policíclicos mediante carbones activados: Evaluación del proceso de adsorción*. Universidad de Oviedo.
- Calvar Santamaría, Á. (2013). *Determinación de β-agonistas mediante dilución isotópica y GC-MS*. Universidad de Oviedo.
- Calvelo Pereira, R. (2008). *Estudio del comportamiento del hexaclorociclohexano en el sistema suelo-planta para su aplicación en técnicas de fitocorrección*. Universidad de Santiago de Compostela.
- Carballo Suárez, L. M. (2002). *Introducción a la catálisis heterogénea*. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia.
- Castelló Torre, L. (2017). *Diseño de un sistema de adsorción para la eliminación de colorantes presentes en disolución acuosa*. Universidad Politécnica de Valencia.

- Cazaña Perez, F. (2016). *Síntesis y aplicaciones de nuevos materiales carbonosos: Carbón biomórfico y Grafeno*. Universidad de Zaragoza.
- Chang, R. (2010). *Química*. (R. Álvarez Manzo, S. Ponce López, & R. Zugazagoitia Herranz, Eds.) (10th ed.). McGraw-Hill.
- Comunidad Económica Europea. (1979). Directiva (79/117/CEE) del Consejo, de 21 de diciembre de 1978, relativa a la prohibición de salida al mercado y de utilización de productos fitosanitarios que contengan determinadas sustancias activas. *Diario Oficial de Las Comunidades Europeas*, 03/15, 126–130.
- Comunidad Económica Europea. (1984). Directiva (84/491 /CEE) del Consejo, de 9 de octubre de 1984, relativa a los valores límite y a los objetivos de calidad para los vertidos de hexaclorociclohexano, 15/05, 59–65.
- Coulson, J. M., & Richardson, J. F. (2002). *Chemical engineering*. (J. F. Richardson & J. H. Harker, Eds.), *Chemical Engineering* (5th ed., Vol. 2. Partcl). Oxford (UK): Butterworth-Heinemann. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(60\)80030-9](https://doi.org/10.1016/0009-2509(60)80030-9)
- Crespo González, N., Pan-Montojo González, F., Rega Piñeiro, J., & Luis Casas, J. (2001). HCH-polluted soils in highly populated areas in “O Porriño” (Galicia, Northwest Spain). *6th HCH and Pesticides Forum Book*, 175–180.
- Dada, A. O., Olekan, A. P., Olatunya, A. A., & Dada, O. (2012). Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn 2+ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk. *IOSR Journal of Applied Chemistry*, 3(1), 38–45. <https://doi.org/10.9790/5736-0313845>
- Dick, J. (2014). *Phytoremediation of Lindane in Transgenic Arabidopsis thaliana Expressing a Bacterial HCH-dehydrochlorinase (LinA) Protein*. University of Sheffield.
- El-Kady, A. A., Carleer, R., Yperman, J., & Farah, J. Y. (2013). Optimum conditions for adsorption of lindane by activated carbon derived from date stones. *World Applied Sciences Journal*, 27(2), 269–279. <https://doi.org/10.5829/idosi.wasj.2013.27.02.8197>
- Fernández, J., Arjol, M. A., & Cacho, C. (2013). POP-contaminated sites from HCH production in Sabiñánigo, Spain. *Environmental Science and Pollution Research*. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-1433-8>
- Fernández, J., Arjol, M. A., Cacho, C., & Regol, Y. (2011). HCH contamination in the Sabiñánigo's environment (Spain). *11th HCH and Pesticides Forum Book*, 117–121.
- Figueroa, D., Moreno, A., & Hormaza, A. (2015). Equilibrio, termodinámica y modelos cinéticos en la adsorción de Rojo 40 sobre tuza de maíz. *Revista Ingenierías Universidad de Medellín*, 14(26), 105–120.
- Fontecha-Cámarra, M. A., López-Ramón, M. V., Álvarez-Merino, M. A., & Moreno-Castilla, C. (2006). About the endothermic nature of the adsorption of the herbicide diuron from aqueous solutions on activated carbon fiber. *Carbon*,

44(11), 2335–2338. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.05.031>

Freundlich, H. M. . (1926). New conception in colloidal chemistry, colloid and capillary chemistry. *Methuen*, 45(44). <https://doi.org/10.3390/ijerph9030970>

Galán del Álamo, J. (2013). *Preparación y síntesis de materiales adsorbentes para la eliminación de contaminantes en efluentes acuosos*. Universidad Complutense de Madrid.

GK- Graphit Kropfmühl. (2018a). EXPANDABLE GRAPHITE - Technical data. Retrieved April 25, 2018, from https://www.gk-graphite.com/fileadmin/user_upload/Expandable_Graphite.pdf

GK- Graphit Kropfmühl. (2018b). Retrieved April 29, 2018, from <https://www.gk-graphite.com/en/home/>

Gobierno de Aragón. (2016). Plan estratégico de lucha integral contra la contaminación de los residuos generados por la fabricación de lindano en Aragón.

Gonzalez, C., & Cuchi, J. A. (2016). El lindano en el ría Gállego: simulación hidrodinámica de su evolución a lo largo del cauce. *Lucas Mallada*, 18, 227–245.

Gupta, V. K., Jain, C. K., Ali, I., Chandra, S., & Agarwal, S. (2002). Removal of lindane and malathion from wastewater using bagasse fly ash - A sugar industry waste. *Water Research*, 36(10), 2483–2490. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00474-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00474-2)

Hauzenberger, I. (2004). Technical Review Report on Lindane. *Reports on Substances Scheduled for Re-Assessments Under the UNECE POPs Protocol*, 1–38.

Hubschmann, H.-J. (2015). *Handbook of GC-MS Fundamentals and Applications* (Tercera). Singapore: Wiley-VCH.

Iagua. (2016, February). Los niveles de lindano en el río Gállego, por debajo del nivel de detección. Retrieved from <https://www.iagua.es/noticias/espana/gobierno-aragon/16/02/19/niveles-lindano-rio-gallego-debajo-nivel-deteccion>

International Centre Of Diffraction Data. (2015). Retrieved from <http://www.icdd.com/>

Kammerer, J., Carle, R., & Kammerer, D. R. (2011). Adsorption and ion exchange: Basic principles and their application in food processing. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59(1), 22–42. <https://doi.org/10.1021/jf1032203>

Kouras, A., Zouboulis, A., Samara, C., & Kouimtzis, T. (1998). Removal of pesticides from aqueous solutions by combined physicochemical processes - The behaviour of lindane. *Environmental Pollution*, 103(2–3), 193–202. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(98\)00124-9](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(98)00124-9)

Lacruz, B., Cuchí, J. A., & Fernández-Ascán, J. (2016). Manejo de residuos en Sabiñánigo (Huesca) y sus efectos en el río Gállego en el período final de 2014. *Lucas Mallada*, 18, 179–192.

- Langmuir, I. (1916). The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. *J. Am. Chem. Soc.*, 38, 2221–2295. <https://doi.org/10.1021/ja02268a002>
- Li, Y. F. (1999). Global technical hexachlorocyclohexane usage. *Science of the Total Environment*, 232, 121–158.
- Li, Y. F. (1999, August 1). Global technical hexachlorocyclohexane usage and its contamination consequences in the environment: From 1948 to 1997. *Science of the Total Environment*. Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(99\)00114-X](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(99)00114-X)
- Li, Y. F., Scholtz, M. T., & Van Heyst, B. J. (2003). Global gridded emission inventories of β-hexachlorocyclohexane. *Environmental Science and Technology*, 37(16), 3493–3498. <https://doi.org/10.1021/es034157d>
- Liao, N., Li, Y., Shan, J., Zhu, T., Sang, S., & Jia, D. (2018). Improved oxidation resistance of expanded graphite through nano SiC coating. *Ceramics International*, 44(3), 3319–3325. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.11.110>
- Liu, Y., & Liu, Y. J. (2008). Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. *Separation and Purification Technology*, 61(3), 229–242. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.10.002>
- Martínez Rodriguez, E. (2005). Errores frecuentes en la interpretación del coeficiente de determinación lineal. *Anuario Jurídico y Económico Escurialense*, 38, 315–332.
- Mestanza Mateos, M. (2012). *Estudio De Materiales Adsorbentes Para El Tratamiento De Aguas Contaminadas Con Colorantes*. Universidad Complutense de Madrid.
- Mills, A. C., & Biggar, J. W. (1969). Solubility-Temperature Effect on the Adsorption of Gamma- and Beta-BHC from Aqueous and Hexane Solutions by Soil Materials. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 33, 210–216. <https://doi.org/10.2136/sssaj1969.03615995003300020016x>
- Pau Gamarra, J. (1994). *Equilibrio de Adsorción de Mezclas Gaseosas en Tamices Moleculares*. Universidad Complutense de Madrid.
- Peng, T., Liu, B., Gao, X., Luo, L., & Sun, H. (2018). Preparation, quantitative surface analysis, intercalation characteristics and industrial implications of low temperature expandable graphite. *Applied Surface Science*, 444, 800–810. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.03.089>
- Peng, X., Li, Y., Luan, Z., Di, Z., Wang, H., Tian, B., & Jia, Z. (2003). Adsorption of 1,2-dichlorobenzene from water to carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 376(1–2), 154–158. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(03\)00960-6](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(03)00960-6)
- Perez Tomas, L. V. (2017). *Estudio de la capacidad de adsorción de las arcillas organofílicas en la remoción de nitrofenoles y clorofenoles*. Universidad Pontificia Católica del Perú.
- Perry, R. H., & Green, D. W. (Eds.). (2008). *Perry's Chemical Engineers' Handbook*.

Perry's Chemical Engineers' Handbook (8th ed.). McGraw-Hill.

Richardson, L. T., & Miller, D. M. (1960). Fungitoxicity Of Chlorinated Hydrocarbon Insecticides In Relation To Water Solubility And Vapor Pressure. *Canadian Journal of Botany*, 38(2), 163–175. <https://doi.org/10.1139/b60-015>

Salam, J. A., & Das, N. (2012). Remediation of lindano from environment - an overview. *International Journal of Advanced Biological Research*, 2(1), 9–15.

Sánchez Torres, E. (2016). *Estudio de la cinética fermentativa de Saccharomyces cerevisiae, en presencia de lindano, en un proceso de fermentación discontinuo (batch)*.

Sang, S., Petrovic, S., & Cuddeford, V. (1999). *Lindane - a review of toxicity and environmental fate*. World Wildlife Fund Canada.

Secretaría del Convenio de Estocolmo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes. (2009). Convenio de Estocolmo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes (COP).

Sing, K. (2001). The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 187–188(188), 3–9. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(01\)00612-4](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(01)00612-4)

Spencer, W. F., & Cliath, M. M. (1970). Desorption of Lindane from Soil as Related to Vapor Density. *Soil Science Society of America Proceedings*, 34(4), 574–578. <https://doi.org/10.2136/sssaj1970.03615995003400040012x>

STOP Lindano. (2018a). Desmantelamiento Inquinosa - StopLindano. Retrieved April 3, 2018, from <http://www.stoplindano.es/blog/actuacion/desmantelamiento-inquinosa/#header>

STOP Lindano. (2018b). Sistemas de depuración HCH archivos - StopLindano. Retrieved April 8, 2018, from <http://www.stoplindano.es/blog/category/sistemas-de-depuracion-hch/>

Tascón, J. M. D. (Ed.). (2012). *Novel Carbon Adsorbents* (1st ed.). Oxford (UK): Elsevier.

Temkin, M.J., Pyzhev, V. (1940). Recent modifications to Langmuir isotherms. *Acta Physiochim. URSS*, 12, 217–222. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.12.093>

Thomas, J. M. (1961). The existence of endothermic adsorption. *Journal of Chemical Education*, 38(3), 138. <https://doi.org/10.1021/ed038p138>

United Nations Economic Commission for Europe. (1998). Protocol to the 1979 convention on long-range transboundary air pollution on persistent organic pollutants.

Vega, M., Romano, D., & Uotila, E. (2016). *El lindano (contaminante orgánico persistente) en la UE. Comisión de Peticiones del Parlamento Europeo*.

Vijgen, J. (2006). The Legacy of Lindane HCH Isomer Production Main Report A Global

Overview of Residue Management, Formulation and Disposal.

- Vijgen, J., Abhilash, P. C., Li, Y. F., Lal, R., Forter, M., Torres, J., ... Weber, R. (2010). Hexachlorocyclohexane (HCH) as new Stockholm Convention POPs-a global perspective on the management of Lindane and its waste isomers. *Environmental Science and Pollution Research*. <https://doi.org/10.1007/s11356-010-0417-9>
- Vijgen, J., Yi, L. F., Forter, M., Weber, R., & Lal, R. (2005). The legacy of lindane and technical HCH production. *Organohalogen Compounds*, 68, 899–904.
- Worch, E. (2012). *Adsorption technology in water treatment: Fundamentals, processes, and modeling* (1st ed.). Dresden (Germany): De Gruyter. <https://doi.org/10.1515/9783110240238>
- World Health Organization. (1991). *Lindane (Gamma-HCH) health and safety guide. IPCS international programme on chemical safety*.
- Xu, C., Jiao, C., Yao, R., Lin, A., & Jiao, W. (2018). Adsorption and regeneration of expanded graphite modified by CTAB-KBr/H₃PO₄for marine oil pollution. *Environmental Pollution*, 233, 194–200. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.10.026>
- Xu, C., Wang, H., Yang, W., Ma, L., & Lin, A. (2017). Expanded Graphite Modified by CTAB-KBr/H₃PO₄ for Highly Efficient Adsorption of Dyes. *Journal of Polymers and the Environment*, 26(3), 1206–1217. <https://doi.org/10.1007/s10924-017-1019-0>
- Young, E., & Banks, C. J. (1998). The Removal of Lindane from Aqueous Solution using a Fungal Biosorbent: The Influence of pH, Temperature, Biomass Concentration, and Culture Age. *Environmental Technology*, 19(6), 619–625. <https://doi.org/10.1080/09593331908616718>