



**Universidad**  
Zaragoza



**Escuela Universitaria  
de Ingeniería Técnica  
Industrial de Zaragoza**

## PROYECTO FIN DE CARRERA

***Producción de materiales compuestos, carbón activado/TiO<sub>2</sub>, para su uso como fotocatalizadores en la reducción de emisiones evaporativas.***



*Autor: Víctor Mercado Arnal*

*Especialidad: Química Industrial*

*Directores ICB: Dr. José Manuel López Sebastián*

*Dr. Tomás García Martínez*

*Directora EUITIZ: Dra. María Jesús Blesa Moreno*

*Convocatoria: Septiembre de 2011*

# INSTITUTO DE CARBOQUÍMICA



***Producción de materiales compuestos, carbón activado/TiO<sub>2</sub>, para su uso como fotocatalizadores en la reducción de emisiones evaporativas.***

## MEMORIA

Realizada en el Grupo de Investigaciones Medioambientales (GIM) del Departamento de Energía y Medio ambiente del Instituto de Carboquímica (ICB) bajo la dirección de

Dr. José Manuel López Sebastián y Dr. Tomás García Martínez

La directora de Proyecto en el Centro Universitario:

M<sup>a</sup> Jesús Blesa Moreno

Los directores de Proyecto en el ICB-CSIC:

J. Manuel López Sebastián T. García Martínez

## **Agradecimientos**

*En primer lugar, quiero agradecer a la profesora Dña. M<sup>a</sup> Jesús Blesa Moreno la oportunidad que me ha dado para realizar este proyecto.*

*Al Dr. D. José Manuel López Sebastián y al Dr. D. Tomás García Martínez, directores de mi proyecto, por el tiempo que me han dedicado y todas las ideas y consejos que me han prestado.*

*Al personal del Instituto de Carboquímica por hacerme agradable la estancia en el centro y por proporcionarme el equipo necesario para la realización del proyecto.*

*Y a mis padres y a mi hermana que siempre han estado apoyándome.*

# ÍNDICE

## Resumen

<b>1. Objetivos .....</b>	<b>1</b>
<b>2. Introducción.....</b>	<b>2</b>
2.1. Emisiones evaporativas .....	4
2.2. Implicaciones medioambientales.....	8
2.3. Solución propuesta .....	12
<b>3. Fundamentos teóricos .....</b>	<b>13</b>
3.1. Producción de carbón activado .....	13
3.1.1. Proceso de activación .....	15
3.1.2. Aplicaciones.....	17
3.1.3. Propiedades texturales .....	20
3.1.4. Química superficial de los carbones activados.....	25
3.2. Adsorción en lecho fijo .....	27
3.3. Fotocatálisis heterogénea en carbones activados .....	29
<b>4. Experimental.....</b>	<b>33</b>
4.1. Materias primas y reactivos.....	33
4.2. Fisisorción de N <sub>2</sub> .....	34
4.3. Oxidación de los carbones activos.....	35
4.4. Desorción térmica programada .....	36
4.5. Impregnación con TiO <sub>2</sub> .....	37
4.6. Sistema de prueba de las emisiones evaporativas .....	39
4.6.1. Instalación experimental.....	39
4.6.2. Composición de las mezclas simuladas .....	41
4.6.3. Análisis de las emisiones evaporativas.....	43
4.6.4. Procedimiento .....	45
<b>5. Resultados y discusión .....</b>	<b>46</b>
5.1. Caracterización de los carbones activados de partida .....	46
5.2. Oxidación de los carbones activados .....	49
5.2.1. Variación de las propiedades texturales .....	49
5.2.2. Variación de la Química Superficial.....	53

5.3. Deposición de TiO <sub>2</sub> en los carbones activados.....	57
5.3.1. Variación de las propiedades texturales .....	57
5.4. Resultados en el sistema de emisiones evaporativas .....	61
5.4.1. Efecto de la oxidación, del photocatalizador y de la presencia de etanol .....	61
5.4.2. Estabilidad con el número de ciclos adsorción/desorción .....	65
<b>6. Conclusiones y trabajo futuro.....</b>	<b>68</b>
<b>7. Nomenclatura .....</b>	<b>70</b>
<b>8. Bibliografía.....</b>	<b>72</b>

# Resumen

El trabajo presentado en esta memoria aborda el problema tecnológico del aumento de las emisiones evaporativas debido a la incorporación de nuevos biocombustibles como el etanol. Actualmente, el 40% de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles no metano (COVNM) provienen del sector del transporte y de estás, el 20% son atribuidas a las pérdidas evaporativas desde el tanque de combustible. Por otra parte, para reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> debidas al tráfico, 20 % del total, se ha propuesto, por ejemplo, incorporar biocombustibles que reduzcan dichas emisiones. Sin embargo, el aumento de las emisiones evaporativas que originan estos combustibles más ligeros hace necesario el desarrollo de nuevos sistemas para su control.

En proyecto se han dado los primeros pasos para realizar una modificación en el sistema de control de emisiones evaporativas, sustituyendo el carbón activado por un nuevo material compuesto formado por un carbón activado y un photocatalizador (TiO<sub>2</sub>). El nuevo sistema añade a la capacidad de adsorción de los sistemas actuales, un proceso de oxidación photocatalítica para su regeneración.

Para ello se han preparado diversos materiales compuestos a partir de carbonos activados comerciales a los que se les ha realizado un proceso de oxidación con ácido nítrico para variar sus propiedades texturales y química superficial. Posteriormente se ha depositado el TiO<sub>2</sub> como agente fotoactivo utilizando el método de sol-gel. Estos materiales han sido caracterizados y probados en un sistema experimental de reducción de emisiones evaporativas provenientes de mezclas etanol/gasolina.

Los materiales compuestos regenerados con aire y luz UV presentan una mayor eficacia en la disminución de las emisiones evaporativas en mezclas gasolina/etanol manteniéndola constante durante un mayor número de ciclos y probando que son unos materiales aptos para el desarrollo de los nuevos sistemas cáñister que se plantean como trabajo a realizar en posteriores etapas de investigación.

### 1. Objetivos

Este proyecto fin de carrera tiene como objetivo la preparación de materiales compuestos carbón activado/TiO<sub>2</sub> y su estudio preliminar como photocatalizadores en procesos de reducción de las emisiones evaporativas provenientes de los vehículos operados con mezclas gasolina/bioetanol. Este objetivo principal se puede dividir en dos sub-apartados fundamentales:

- Preparación del material compuesto, para lo cual se plantea la modificación de las propiedades texturales y de química superficial de 2 carbones activados comerciales de partida más la deposición de TiO<sub>2</sub> como agente fotoactivo.
- Realizar los primeros estudios de eficiencia del nuevo material compuesto en un sistema experimental de reducción de emisiones evaporativas provenientes de mezclas etanol/gasolina.

Este proyecto forma parte de otro de mayor entidad y duración en el que se aplicarán los conocimientos adquiridos durante la realización de este trabajo para ampliar los materiales adsorbentes de partida, distintas formas de depositar el photocatalizador así como el diseño y optimización del nuevo cánister.

## 2. Introducción

El crecimiento económico experimentado por la sociedad actual está ligado a un crecimiento en la actividad industrial y comercial que conlleva un aumento de la demanda y de la transformación de recursos y que ha desembocado en un incremento de las emisiones y residuos generados. Para mantener la actividad económica es necesario un complejo y vasto sistema de transporte tanto de materias primas y productos como de personas. Estos sistemas de transporte individual o colectivo también tienen su repercusión en el aumento de emisiones.

El término “emisión” se refiere a una amplia gama de agentes contaminantes, desde sustancias químicas a ruido y radiaciones. En esta memoria nos centramos en concreto en las emisiones provenientes del transporte que son eminentemente atmosféricas, es decir, aquellas que se liberan directamente a la atmósfera. En general, las principales fuentes de emisión de contaminantes atmosféricos son de origen natural; como incendios forestales, erupciones volcánicas, etc.; y antropogénicas como los procesos de generación de energía para el transporte y la industria.

Los contaminantes atmosféricos se pueden clasificar como:

- Contaminantes primarios: o emitidos directamente por la fuente, como aerosoles, óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno, hidrocarburos, monóxido y dióxido de carbono y otros menos frecuentes como halógenos y sus derivados ( $\text{Cl}_2$ , HF, HCl, haluros,...), arsénico y sus derivados, ciertos compuestos orgánicos, metales pesados como Pb, Hg, Cu, Zn, etc. y partículas minerales (asbesto y amianto).

- Contaminantes secundarios: se forman por reacción de los primarios con los componentes naturales de la atmósfera, existiendo una gran familia de sustancias producidas por reacciones fotoquímicas. Comprende al

ozono, aldehídos, cetonas, ácidos, peróxido de hidrógeno, nitrato de peroxyacetilo, radicales libres y otras sustancias de diverso origen como sulfatos (provenientes de los SOx) y nitratos (provenientes de los NOx).

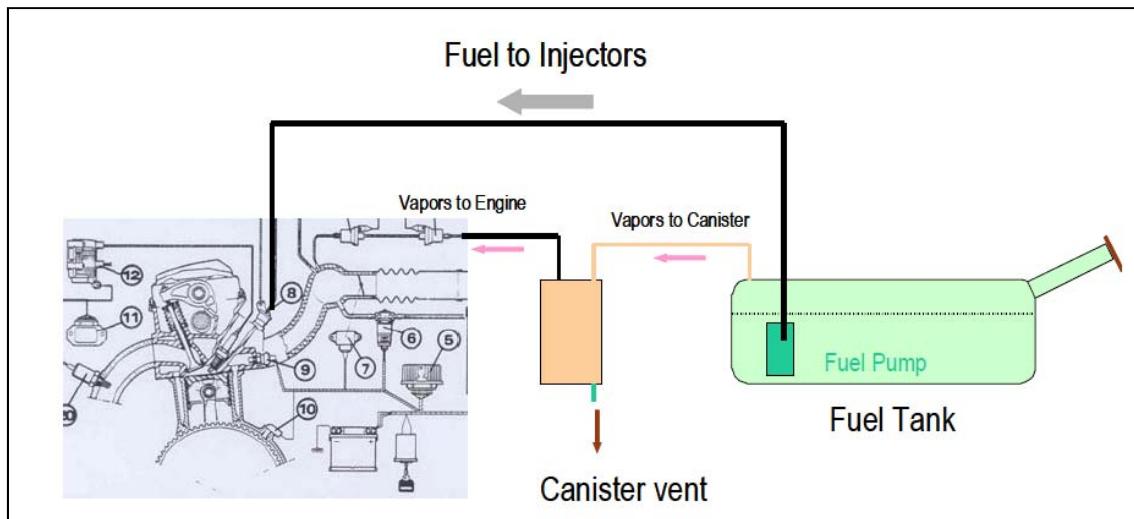
Una de las principales fuentes de emisión de contaminación atmosférica es la originada por el transporte que es la que estudiaremos fundamentalmente en este trabajo. Estas emisiones están normalizadas por el reglamento Euro 5 y Euro 6 (reglamento N°715/2007) en el que se establecen los valores límites de diferentes contaminantes atmosféricos para las emisiones producidas por los vehículos de diferentes categorías. Este reglamento es aplicable desde el 3 de enero de 2009 y en él se hace una clara distinción entre los valores límites de emisión de diferentes contaminantes durante un ciclo normal de conducción, los valores límites de emisión de hidrocarburos y CO en los gases de escape durante el arranque en frío y las emisiones evaporativas. Los dos primeros escenarios de emisiones (conducción y arranque en frío) están relacionados con los procesos de combustión en el motor del combustible, mientras que el tercer escenario (emisiones evaporativas) no implica procesos de combustión. Las emisiones evaporativas son el tema principal de este proyecto y van a ser desarrolladas en más profundidad a continuación.

### 2.1. Emisiones evaporativas

Las emisiones evaporativas de un vehículo se pueden definir, de una manera muy genérica, como todos los Compuestos Orgánicos Volátiles (COV) emitidos por el propio vehículo y que no deriven de la combustión del combustible. Para la mayoría de los vehículos de gasolina las emisiones evaporativas se deben a una pérdida de hidrocarburos del sistema de combustible, más concretamente, las mayores contribuciones a las emisiones evaporativas provienen de la evaporación del combustible desde el tanque de combustible y a la permeabilidad a través de las mangueras de combustible, tanque de combustible, conectores, etc.

Los COV también puede provenir de los materiales utilizados para la fabricación de vehículos como los plásticos, acabados interiores o de los fluidos del sistema (por ejemplo detergente del parabrisas), estas emisiones son por lo general muy bajas en los coches modernos y en cualquier caso no dependen de la calidad del combustible. Por último, una fuente importante de emisiones de COV es la operación de reabastecimiento de combustible cuando el tanque está abierto y la gasolina es bombeada en él. Las emisiones de reabastecimiento están reguladas en los EE.UU., y los vehículos deben controlarlas usando un cánister de carbón. En Europa las emisiones de reabastecimiento de combustible se controlan en la estación de servicio a través de los sistemas "Stage 2" que derivan los vapores al fondo del tanque de combustible subterráneo.

La legislación europea actual establece un límite para las emisiones de evaporación de 2,0 gramos / prueba y define el procedimiento para medirlas. Hay una legislación similar en EE.UU. y Japón. Para cumplir con la normativa de emisiones liberadas, los vehículos modernos se basan en un sistema de control de emisiones que consiste en un cánister de carbón activado, que absorbe los vapores del combustible y evita su liberación a la atmósfera.



**Figura 2.1.** Esquema típico de un sistema de control de emisiones evaporativas.

Cuando el vehículo está estacionado y el motor se apaga, el filtro de carbón activo retiene los vapores de la gasolina producidos en el tanque por evaporación. Cuando el vehículo está en marcha, en ciertas condiciones de operación, parte del aire de combustión es aspirado a través del cáñister dentro del motor, de modo que el carbón activado se purga y los vapores del combustible se queman en el motor.

En general, un filtro de carbón activado va a retener los hidrocarburos de manera muy eficiente, hasta que se satura y se produce la ruptura de este. La "capacidad de trabajo de gasolina" (GWC) de un cáñister se define como la cantidad de vapor que puede absorber en condiciones normales de uso antes de que se produzca la ruptura. En el campo de la automoción, la ruptura se define generalmente como el punto en el cual 2,0 gramos de hidrocarburos han sido emitidos por el cáñister o cuando el total de concentración de hidrocarburos llega a 5000 ppm. Cuando se alcanza el punto de ruptura, el cáñister ya no puede retener todos los hidrocarburos, por lo que algunos pasan a través del recipiente mediante un mecanismo de difusión y se liberan en el aire. Eventualmente, el carbón se satura completamente y no puede absorber más hidrocarburos. Por lo general, existe un gradiente de concentración de hidrocarburos en el lecho de carbón: una mayor

concentración en la parte más próxima al tanque, y más baja hacia la abertura del cáñister. Los hidrocarburos adsorbidos, en especial los más ligeros, tienden a difundirse a partir de las áreas de alta concentración a las de baja concentración. De esta manera, los hidrocarburos ligeros pueden llegar al puerto de salida del cáñister y escapar del mismo. Estas emisiones son llamadas "emisiones por sangrado".

En el caso de un vehículo equipado con un cáñister de carbón moderno en buen estado, se pueden identificar tres fuentes principales de emisiones relacionadas con la evaporación de combustible:

- Pérdidas por respiración: se deben a los vapores del combustible que escapan desde el tanque a través de su abertura. El depósito de combustible, por diseño, se ventila a la atmósfera a través de una válvula de alivio de presión, de modo que en el tanque la presión se mantiene ligeramente por encima de la atmosférica. En los vehículos modernos el tanque se purga a la atmósfera a través de un filtro de carbón activado que absorbe y almacena los hidrocarburos previniendo las emisiones a la atmósfera, tal como muestra la figura 2.1. Las pérdidas por respiración se ven influidas por una serie de factores, sobre todo por la volatilidad del combustible, la temperatura y el diseño del sistema de combustible, y además, por el tamaño y el diseño del cáñister. La concentración residual de los hidrocarburos después de purgar el cáñister también afecta a este tipo de emisiones. La rotura del cáñister se producirá con mayor facilidad cuando la concentración de hidrocarburos residuales aumenta, ya que esto reduce la capacidad de trabajo del cáñister. Las moléculas polares como el etanol (o agua) o los hidrocarburos más pesados son generalmente más difíciles de depurar del carbón. Se ha demostrado que la afinidad de carbón activo para vapores de etanol es mayor que el de olefinas e hidrocarburos alifáticos [1]. Por lo tanto, es posible que la propensión del etanol a estar retenido en el carbón activado [2], junto con su carácter higroscópico pueda disminuir la capacidad de trabajo de los cáñisters utilizados para el control de las emisiones evaporativas y como resultado acabar en un aumento de las emisiones diurnas.

- Permeabilidad del combustible: Los hidrocarburos también se escapan del sistema de combustible del vehículo por la permeabilidad a través del plástico y goma de componentes, como por ejemplo, las mangueras, sellos, y en los vehículos con el depósito no metálico, el depósito de combustible. La permeabilidad no se produce a través de una abertura, las moléculas de combustible penetran las paredes de los diferentes componentes y finalmente encuentran su camino hacia el exterior. La permeabilidad del combustible es importante sólo para el plástico o elastómeros. La tasa de permeabilidad del combustible depende del material utilizado para el sistema de combustible y en la química de las especies contenidas en la gasolina, en particular, alcoholes como el metanol y el etanol puede aumentar significativamente la velocidad de permeabilidad.

- Pérdidas en funcionamiento: Las pérdidas se producen durante la conducción normal del vehículo e incluyen tanto la permeabilidad del combustible como las pérdidas por respiración del cánister de carbón. Estas emisiones no están reguladas actualmente en Europa.

Además de estas 2 principales fuentes de emisiones evaporativas existen otras como pérdidas directas de combustible por deterioro de las conducciones o del tanque (corrosión, rotura...) y las anteriormente mencionadas emisiones durante el proceso de repostaje.

## 2.2. Implicaciones medioambientales

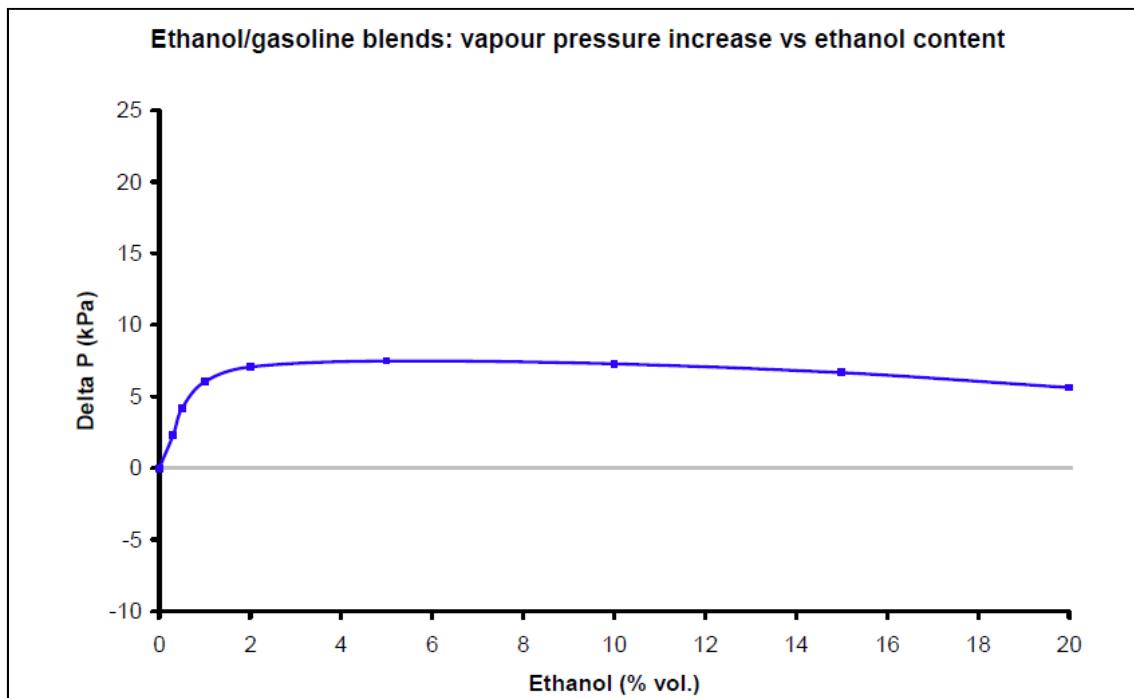
Los compuestos orgánicos volátiles no metano (COVNM) no solamente generan un problema a nivel local, en cuanto a la calidad del aire de nuestras ciudades, sino que estas emisiones también contribuyen en gran medida a problemas ambientales de tipo global, como son el calentamiento del planeta, la acidificación del medio, la destrucción de la capa de ozono estratosférica y la formación de ozono en la troposfera a través de reacciones fotoquímicas con otros constituyentes como  $O_x$ ,  $HO_x$  and  $NO_x$  [3]. Con el fin de reducir estas emisiones contaminantes y por tanto sus efectos perjudiciales se desarrolló la Directiva 2001/81/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 23/10/2001 [4] que fija los techos máximos de emisión para las emisiones totales de los gases  $SO_2$ ,  $NO_x$ , COVNM y  $NH_3$  que deben cumplirse por todos los Estados Miembros de la Unión Europea a partir del año 2010. Valores, que en el caso concreto de los COVNM, hacen referencia a las emisiones de estos contaminantes producidas por los sectores del transporte y la industria y que se sitúan en un valor máximo de 662 Kt/año, haciendo necesaria una reducción del orden del 50% sobre los niveles actuales de emisión de estos compuestos. Emisiones que en un 40% provienen del sector del transporte y donde un 20% son atribuidas a las pérdidas evaporativas desde el tanque de combustible.

Además, desde un punto de vista tanto ambiental como económico, conviene destacar la necesidad que existe de incorporar los nuevos combustibles a nuestro parque móvil, no solamente debido a que el petróleo es una fuente de energía no renovable, sino también porque esta incorporación llevaría a una reducción de emisiones netas de  $CO_2$  y su consecuente efecto sobre el cambio climático. En este sentido, no cabe ninguna duda que las emisiones de  $CO_2$  generadas en el sector de transporte son muy importantes (alrededor de un 20% del total) y que hasta el momento las tecnologías existentes para reducir este tipo de emisiones son muy limitadas, restringiéndose a la mejora de la eficiencia de los motores, la utilización de motores híbridos y la incorporación de biocombustibles. Lamentablemente, en

el estado actual de las tecnologías, aunque el bioetanol se pudiera producir de una forma más sostenible, el aumento que se origina en las emisiones evaporativas desde el tanque de combustible en los vehículos modernos cuando se incorporan los biocombustibles [5] hace que su posible incorporación en proporciones mayores al 5% actual, tenga que ser valorada con sumo cuidado [6].

El efecto que presenta sobre las emisiones totales (evaporativas y en los gases de escape) la incorporación de bioetanol en las gasolinas ha sido estudiado en profundidad en los últimos años [7]. En estos estudios se ha observado que la mezcla con un contenido en etanol del 10%, E10, puede generar en el tubo de escape menores emisiones de hidrocarburos totales y de monóxido de carbono (CO) que la gasolina. En contraste, en diversas ciudades se han encontrado incrementos significativos en los valores de inmisión en la atmósfera de ciertos compuestos muy peligrosos, como son el formaldehído y el acetaldehído [8]. La mayoría de estos estudios han llegado a atribuir estos niveles al poco control ambiental que se ejerce sobre las pérdidas evaporativas [9].

La cantidad de emisiones evaporativas depende principalmente de la temperatura ambiente y la volatilidad del combustible. Un parámetro clave para saber la volatilidad del combustible es la presión de vapor DVPE (Dry Vapour Pressure Equivalent), que se mide a 37,8 °C. Un valor alto de la DVPE significa que una mayor cantidad de la gasolina se evaporará a esa temperatura. Cuando añadimos etanol a la gasolina se produce un aumento en el DVPE de la mezcla con respecto a la gasolina de partida, por lo que aumenta la cantidad de emisiones evaporativas. Este aumento ha sido estudiado por JRC, EUCAR y CONCAWE [5].



**Figura 2.2.** Incremento de presión frente al porcentaje de etanol en la gasolina.

Observando la gráfica, se puede ver como se produce un incremento del DVPE. Para pequeños porcentajes de etanol en la mezcla, alrededor del 2%, ya se ha producido un aumento considerable de la presión.

A partir de todo lo mencionado anteriormente, se puede concluir que está demostrado que las enormes ventajas que conllevaría desde un punto de vista medioambiental la incorporación de mayores proporciones de bioetanol, tales como la reducción de las emisiones de CO<sub>2</sub>, la reducción en la dependencia del consumo de combustibles derivados del petróleo y la mejora de las prestaciones del motor; siempre deberían ir acompañadas de la incorporación de un nuevo sistema de control de emisiones evaporativas.

Como ya se ha mencionado, en los vehículos actuales, las emisiones evaporativas están controladas mediante un cánister de carbón activado conectado en el depósito de gasolina y con salida a la atmósfera. El carbón activado se coloca en un lecho fijo adsorbiendo los COVNM y cuando se llega a saturar, se regenera para poder realizar más ciclos. Por lo tanto, es importante tener una buena capacidad de adsorción. El etanol, al igual que los

hidrocarburos pesados, se purga difícilmente del cáñister de carbón reduciendo su capacidad de trabajo y provocando una saturación más rápida para los ciclos posteriores. Debido a este inconveniente, se tendrá que buscar una solución para poder regenerar el carbón de estos compuestos que se quedan retenidos en el lecho y dificultan la posterior adsorción.

### 2.3. Solución propuesta

Ante este problema, se han sugerido, evaluado y aplicado una gran variedad de técnicas de regeneración. Estas técnicas se basan o bien en la desorción (por temperatura o por presión) o bien en la descomposición de los compuestos adsorbidos. Dentro de éstas últimas, es la oxidación fotocatalítica la que se puede considerar como una de las más interesantes desde un punto de vista científico-técnico, ya que es capaz de regenerar los carbones activados saturados y destruir los compuestos retenidos simultáneamente [10]. Además, la fotocatálisis heterogénea, a diferencia de otras técnicas, es capaz de llevar a cabo la regeneración de los carbones activados saturados en condiciones ambiente, este hecho es de gran importancia para la aplicación que se plantea en esta propuesta, tanto por motivos de seguridad (al no incrementarse la temperatura de los vapores) como por motivos de costes. La investigación dentro de la línea de la fotocatálisis heterogénea empezó en los años 70, si bien, ha sido en las últimas dos décadas, cuando su aplicación a la limpieza de gases contaminantes ha tomado una mayor importancia. En este sentido, aunque se han sintetizado numerosos y diferentes tipos de fotocatalizadores [11] que han demostrado su gran actividad fotocatalítica en la destrucción de compuestos orgánicos volátiles; es el óxido de titanio el fotocatalizador que ha recibido un mayor interés por parte de la comunidad científica, debido a su alta actividad, sus bajos costes y la ausencia de toxicidad [11]. Es por ello que en este proyecto hemos dado los primeros pasos para estudiar y desarrollar un “material compuesto” formado por un carbón activado y un fotocatalizador ( $TiO_2$ ) como futura solución al problema de las emisiones evaporativas en sistemas que usan mezclas de gasolina y etanol. Para profundizar en esta solución describiremos más a fondo los fundamentos teóricos implicados en esta tecnología.

## 3. Fundamentos teóricos

### 3.1. Producción de carbón activado

Los carbones activados son unos materiales carbonosos con una estructura porosa interna muy desarrollada y alta superficie específica. Según el material de partida y la técnica de activación empleada, se pueden obtener una amplia variedad de carbones activados con diferentes propiedades. La existencia del uso del carbón activado es muy antigua, ya los egipcios usaban madera de carbón para la reducción de minerales de cobre, zinc y estaño para la fabricación de bronce. Aunque es en la 1<sup>a</sup> Guerra Mundial donde se produce un mayor desarrollo del carbón activado, que se utilizaba en las máscaras de gas. Desde entonces se ha producido un gran desarrollo industrial y tecnológico.



**Figura 3.1.** Carbón activado en polvo y en forma de bloque.

El carbón activado es un material muy demandado debido a sus propiedades y a su bajo coste en comparación con otros materiales. Hay en el mundo más de 1500 patentes relacionadas con su producción [12] y se estima que el crecimiento de la demanda mundial anual sea del 5,2% hasta 2012, lo que suponen 1,2 millones de toneladas métricas en ese año [13]. Alrededor del 55% de la producción total es en forma de polvo, un 35% en forma granular y el resto se produce en forma de pellets o extruido.

Cualquier material carbonoso puede utilizarse como precursor para la obtención de carbones activos. Este precursor puede ser de origen vegetal (madera, coco, cáscara de nuez...) así como mineral (carbón, turba, lignito) y en general materiales orgánicos ricos en carbono [14]. Se selecciona la materia prima teniendo en cuenta diversos factores:

- Disponibilidad y coste
- Bajo contenido en materia inorgánica y azufre
- Propiedades del carbón activado que se quiere obtener
- Facilidad para ser activado

Otro aspecto importante es la densidad de la materia prima, que puede mejorar las propiedades mecánicas del carbón activado.

Precursor	Uso (%)
Madera	35
Carbón	28
Lignito	14
Coco	10
Turba	10
Otros	3

**Tabla 3.1.** Materias primas del carbón activado

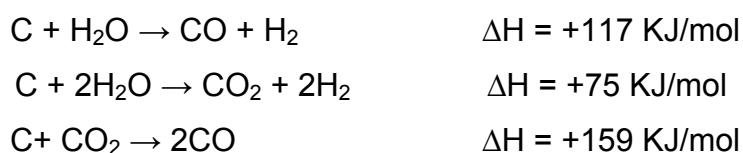
La materia prima se somete a un proceso de activación, que se basa en la generación de partículas altamente porosas con una enorme superficie de contacto en el interior de los gránulos o polvos del material, proporcionándole una alta capacidad de adsorción. Existen dos tecnologías básicas para lograr la activación del carbón.

### 3.1.1. Proceso de activación

#### 3.1.1.1. Activación física

En primer lugar se realiza un tratamiento previo de pirólisis, en el cual la materia prima se somete a una temperatura de unos 800°C en una atmósfera inerte. En los 100 °C iniciales se pierde gran parte de la humedad inicial, luego de 300 a 700 °C se produce la eliminación de volátiles y finalmente por encima de los 700 °C no se aprecia pérdida de peso. En el intervalo de 700-800 °C, se produce una carbonización donde se va a desarrollar una estructura aromática. Debido a la eliminación de pequeñas moléculas de la estructura original, los átomos de carbono residuales se agrupan en bloques de láminas aromáticas de una manera al azar. El orden de estas láminas es irregular, dejando sitios libres que pueden ser llenados por alquitrán o algún otro producto que se genere en la descomposición del carbón, dando lugar a lo que se conoce como carbón desorganizado. Este carbón desorganizado es el primero en reaccionar con los gases activantes. Para la activación física del carbón, se realiza un proceso de gasificación en un rango de temperaturas de 600-1000 °C, con el que se desarrolla la porosidad de este [14].

Los gases más utilizados son vapor de agua y dióxido de carbono. Estos gases se comportan como oxidantes suaves a las temperaturas de operación, eliminando átomos de carbono de la estructura interna del carbonizado de la siguiente forma:



Simultáneamente a estas reacciones, se producen reacciones secundarias en las que se forman complejos estables. Para evitar estas reacciones en la medida de lo posible, hay que controlar las condiciones de operación: velocidad de calentamiento, temperatura final, tiempo de residencia, etc. La porosidad que desarrolle el carbón dependerá entonces de las condiciones experimentales del proceso y también del agente activante empleado. El CO<sub>2</sub> desarrolla la microporosidad principalmente y el H<sub>2</sub>O desarrolla una porosidad más amplia (mesoporos).

### 3.1.1.2. Activación química

Es el segundo proceso para activar un carbón. Para desarrollar la porosidad en el carbón, la materia prima reacciona con agentes químicos en un rango de temperaturas de 500-900 °C. Los reactivos que más se usan son el cloruro de cinc y el ácido fosfórico. Las materias primas utilizadas para este proceso son normalmente material vegetal, siendo la madera el más común.

El proceso de activación con el cloruro de cinc fue el método más empleado de activación alrededor de 1970. El cloruro de cinc es añadido como disolución acuosa a la materia prima y se mezcla y amasa a baja temperatura, alrededor de 130 °C, sometiéndose después al proceso de carbonización. Las reacciones a baja temperatura ejercen una gran influencia sobre las propiedades del producto final. Opcionalmente, la mezcla puede ser extruida tras el proceso de carbonización a una temperatura entre 600 y 850 °C. La economía del proceso depende en gran medida de la eficiencia en la recuperación del cloruro de cinc. Se estima una recuperación una recuperación de solo un 80-85%. Debido a esta baja recuperación, a problemas de corrosión y a desventajas medioambientales, el uso de cloruro de cinc fue decreciendo en favor del ácido fosfórico.

En el proceso del ácido fosfórico, la temperatura de activación es relativamente baja, alrededor de 400-500 °C, y los volátiles que se pierden son pocos. El ácido fosfórico puede ser recuperado a altas concentraciones mediante una extracción en varias etapas. Norit usa ácido fosfórico para

producir carbones activados a partir de madera en una fábrica de Escocia. Esta planta tiene un sistema de recuperación eficiente que es uno de las unidades operativas más importantes en el proceso.

Con ambos métodos de activación química, la idea es que las reacciones principales estén involucradas en el ataque de la estructura carbonosa de la materia prima. El agua es eliminada y los entrecruzamientos y la aromatización se provocan durante la carbonización. El efecto de los entrecruzamientos es enlazar de otra manera los productos volátiles en la estructura antes de alcanzar las temperaturas de pirolisis, con un consecuente incremento en la productividad del carbón y reducción de la formación de alquitranes.

La promoción de los entrecruzamientos está relacionada de alguna manera con el desarrollo de una estructura porosa amplia, sin la necesidad posterior de activar el carbón con vapor de agua o CO<sub>2</sub>. Este impide la contracción del carbón durante el tratamiento térmico y ayuda a desarrollar el sistema microporoso. Otro aspecto de este proceso es que mientras muchos de los aditivos químicos son eliminados del producto final por lixiviación para recuperarlos y reciclarlos antes de que el producto sea secado, algunos de los agentes químicos se incorporan dentro del carbón, que en cierta medida, modifican sus propiedades adsorbentes.

### 3.1.2. Aplicaciones

Al tener los carbones activados una excelente capacidad de adsorción, se utilizan en una gran variedad de procesos industriales. Dentro de estos procesos se distinguen las aplicaciones en fase líquida y las aplicaciones en fase gas.

### 3.1.2.1. Aplicaciones en fase líquida

Alrededor del 80% del carbón activado producido se utiliza para este tipo de aplicaciones. Dentro de estas aplicaciones destacan:

- Tratamiento de aguas: es uno de sus mayores usos. Durante más de 50 años se han usado carbones activados en polvo para tratar el suministro de agua pública para la eliminación de los compuestos que afectan negativamente a su sabor y olor, debido a la presencia de compuestos orgánicos naturales. La adición del carbón a la etapa de floculación durante el proceso de tratamiento también ayuda a resolver problemas como el crecimiento de algas.

- Decolorante: se utiliza para la eliminación del color del azúcar y algunos alimentos. También se utiliza en el aceite para eliminar componentes que afecten de forma negativa a su color, sabor o aroma.

- Además de estos usos, los carbones activados se usan en otras aplicaciones como la purificación de productos químicos, farmacéuticos y comidas (por ejemplo la descafeinización del café). También usos medicinales tales como el tratamiento de toxinas en el sistema digestivo y en aparatos de diálisis para purificar la sangre de los pacientes que sufren afecciones del riñón o envenenamiento.

### 3.1.2.2. Aplicaciones en fase gas

En este tipo de aplicaciones se usa el 20% restante del carbón activado producido. Las aplicaciones de este tipo están relacionadas con la recuperación de solventes provenientes de compuestos orgánicos que afectan de forma negativa la salud, el medioambiente o bien son extremadamente explosivos. Destacan las siguientes aplicaciones:

- Filtros protectores: Durante la I Guerra Mundial, los alemanes utilizaron gas de cloro contra las fuerzas aliadas, que rápidamente desarrollaron un medio de protección para no inhalar estos gases tóxicos en forma de mascarillas de gas que contenían carbón activado granulado. Hoy en día el uso de las mascarillas se ha desarrollado y también ha sido adoptado por la industria para proteger a los trabajadores contra vapores peligrosos y gases que se pueden producir en ciertos procesos.

- Purificación de gases: como la recuperación y purificación del metano o también para la adsorción de vapores tóxicos de mercurio de los combustibles fósiles al producirse su combustión.

- Control de emisiones evaporativas: el carbón activado se usa como adsorbente en los vehículos para prevenir la emisión de volátiles del petróleo durante el estacionamiento. El carbón se contiene en un cánister entre el depósito y el carburador. Los vapores son desorbidos con aire fresco que entra por el colector de admisión. Un beneficio secundario de esto es la conservación de la gasolina en este proceso.

- Catálisis medioambiental: como el carbón tiene una gran área superficial y actividad superficial, es un buen material para usarse como catalizador. También como soporte catalítico por tener un carácter inerte, estructura estable y porque se puede recuperar el catalizador quemando el carbón. Un ejemplo de este uso sería la catálisis en procesos de reducción de  $\text{NO}_x$  provenientes del amoniaco.

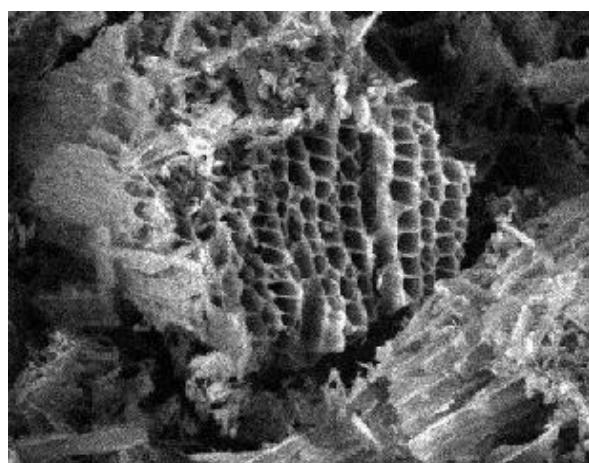
- Otras aplicaciones del carbón activado son la limpieza en seco, fabricación de pinturas, adhesivos, polímeros y explosivos o también la extracción de aceite de las semillas.

### 3.1.3. Propiedades texturales

El carbón activado se caracteriza por tener una superficie específica alta, alrededor de 500 a 1500 m<sup>2</sup>/g pudiendo aun ser mayor (se han llegado a producir carbones con una superficie de 3000 m<sup>2</sup>/g), con una infinita cantidad de poros muy finos. Estos poros poseen una distribución de tamaño que determinará el comportamiento del carbón activado. Según el diámetro de los poros, se clasifican en:

- Microporos: cuando el diámetro de poro es menor de 2 nanómetros.
- Mesoporos: si el diámetro de poro está entre 2 y 50 nanómetros.
- Macroporos: presentan un diámetro de poro mayor de 50 nanómetros.

La mayor parte de la adsorción se produce en los microporos, pero los mesoporos y macroporos influyen en gran medida, ya que el adsorbato accede por ellos en primer lugar para llegar a los microporos. El carbón activado, al igual que el grafito, contiene unidades estructurales constituidas por capas paralelas de átomos de carbono ordenados en hexágonos regulares (capas aromáticas). Pero a diferencia del grafito, estas capas se orientan al azar de forma desorganizada, produciendo la existencia de los microporos. Otro aspecto a tener en cuenta es el tamaño de las partículas del carbón activado. Cuanto más fino es este tamaño, mejor es el acceso al área superficial y se obtendrá una mayor cinética de adsorción.



**Figura 3.2.** Microporos de un carbón activado vistos con microscopio electrónico.

La fisisorción de N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> se consideran métodos estándar para la determinación de la distribución de tamaños de poro (DTP) y la superficie específica de un sólido, basándose en el hecho de que la presión a la que el gas condensa en los poros está directamente relacionada con el tamaño de dicho poro. La técnica se basa en el registro secuencial, a temperatura constante, de la cantidad de gas que se adsorbe en el sólido según se aumenta la presión parcial de dicho gas en la atmósfera que rodea a la muestra, obteniéndose así las isotermas de adsorción.

### 3.1.3.1. Isotermas de adsorción

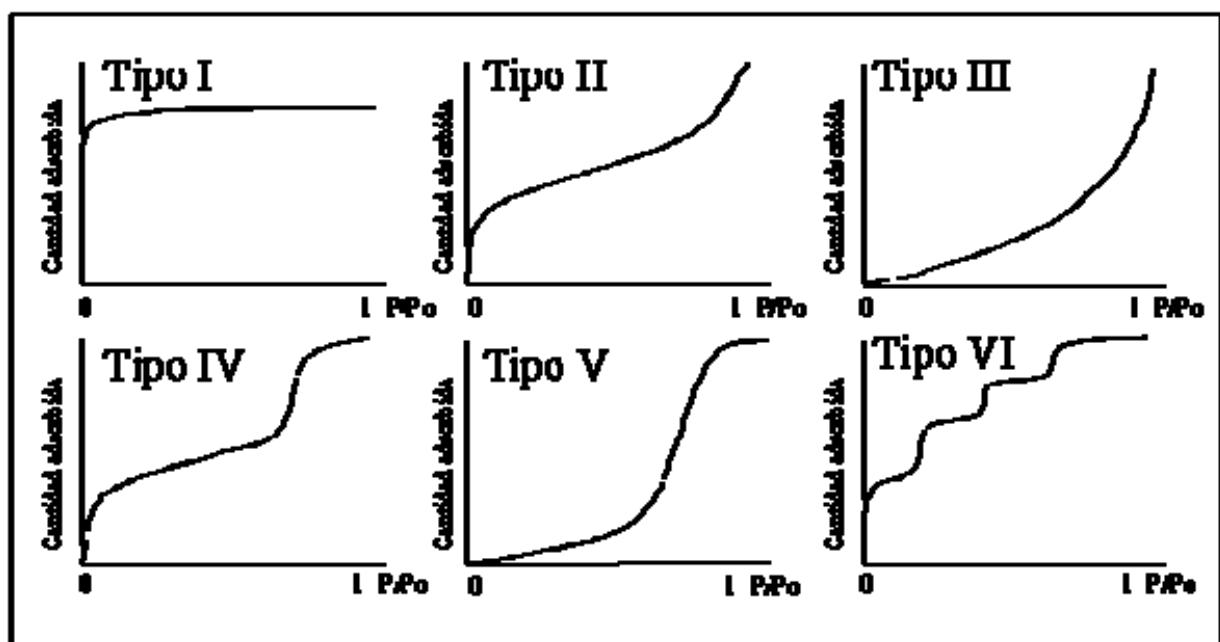
Se entiende por isoterma de adsorción la relación de equilibrio que existe entre la concentración de adsorbato en la fase fluida y la concentración en la partícula de adsorbente a una temperatura determinada. En el caso de los gases, la concentración viene dada como fracción molar o presión parcial, y la concentración de adsorbato sobre el sólido como masa o volumen adsorbido por unidad de masa de adsorbente original. Existen distintos tipos de isotermas en función de las propiedades que presenta el material. Se distinguen seis tipos:

- Tipo I: La isoterma tipo I se caracteriza porque la adsorción se produce a presiones relativas bajas y es la que muestran los sólidos microporosos.
- Tipo II: La isoterma tipo II es característica de sólidos macroporosos o no porosos, tales como negros de carbón.
- Tipo III: La isoterma tipo III ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja. Este tipo de isoterma se ha observado en adsorción de agua en negros de carbón grafitizados.

- Tipo IV: La isoterma tipo IV es característica de sólidos mesoporosos. Presenta un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas.

-Tipo V: La isoterma tipo V, al igual que la isoterma tipo III es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero se diferencia de la anterior en que el tramo final no es asintótico.

-Tipo VI: La isoterma tipo VI es poco frecuente. Este tipo de adsorción en escalones ocurre sólo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme. Este tipo de isoterma se ha observado en la adsorción de gases nobles en carbón grafitizado.



**Figura 3.3.** Representación esquemática de los seis tipos de isothermas de adsorción.

### 3.1.3.2. Superficie BET

Una vez que se han obtenido las isotermas, se pueden obtener diferentes parámetros característicos del sólido, tales como la superficie específica. Uno de los métodos comúnmente utilizados para la determinación de la superficie específica de sólidos porosos es el método BET (Brunauer, Emmett y Teller) [15]. Se aplica a los datos obtenidos en la isoterma y permite una primera caracterización de sólidos porosos a partir del cálculo de la capacidad de adsorción en la monocapa,  $w_m$ :

$$\frac{p}{w(p-p_0)} = \frac{1}{w_m c} + \frac{c-1}{w_m c} * \frac{p}{p_0} \quad \text{Ecuación 3.1.}$$

donde  $p_0$  es la presión de saturación (Pa),  $p$  es la presión parcial del gas N<sub>2</sub> (Pa),  $w$  es la cantidad de N<sub>2</sub> adsorbida para cada presión relativa  $P/P_0$  (gramos/gramos de adsorbente),  $w_m$  es la capacidad de adsorción de la monocapa (gramos/gramos de adsorbente) y  $c$  es la constante de la Ecuación de BET, la cual está relacionada exponencialmente con el calor de adsorción de la primera monocapa. La Ecuación BET utiliza este valor para dar una estimación de la superficie,  $S_{BET}$ :

$$S_{BET} = \frac{w_m}{PM_s} * N_a * a_m \quad \text{Ecuación 3.2.}$$

donde  $PM_s$  es el peso molecular del adsorbato (g/mol),  $N_a$  es el número de Avogadro (moléculas/mol),  $a_m$  es el área ocupada por una molécula de adsorbato en la monocapa (nm<sup>2</sup>). Para el N<sub>2</sub>,  $a_m = 0.162$  nm<sup>2</sup> [16].

### 3.1.3.3. Volumen de poros

El volumen total de poros,  $V_T$  (cm<sup>3</sup>/g), se obtiene a partir del volumen adsorbido a presión relativa próxima a la unidad. Se considera que tiene en

cuenta toda la porosidad del sólido y en el caso de N<sub>2</sub> se calcula a partir del volumen de N<sub>2</sub> gas, en condiciones estándar, y que el equilibrio en el interior del sólido se establece con el N<sub>2</sub> en estado líquido a –196 °C, con una densidad de 0,808 (g/cm<sup>3</sup>).

El cálculo del volumen de microporos V<sub>N2</sub> se puede obtener aplicando la ecuación de Dubinin-Radushkevich [17], a la isoterma. Esta ecuación se basa en la Teoría sobre Llenado del Volumen de Microporos (TVFM) desarrollada por Dubinin [18] en la que se indica que la adsorción en los microporos se produce mediante su llenado por condensación:

$$V_T = V_{N2} \exp \left[ - \left( \frac{A}{\beta * E_{0ads}} \right)^2 \right] \quad \text{Ecuación 3.3.}$$

donde V<sub>T</sub> es el volumen adsorbido a la temperatura T y presión relativa p<sub>0</sub>/p (cm<sup>3</sup>/g), V<sub>N2</sub> es el volumen total de microporos (cm<sup>3</sup>/g), E<sub>0ads</sub> es la energía característica de la adsorción, la cual está relacionada con el diámetro medio de la distribución de microporos, (J/mol),  $\beta$  es el coeficiente de afinidad, el cual es característico del adsorbato (para N<sub>2</sub> usualmente se toma un valor de  $\beta = 0,33$ ) [19] y, finalmente, un parámetro que se calcula como  $A = R*T*\ln(p_0/p)$  con R la constante de los gases ideales (J/molK) y T la temperatura (K).

### 3.3.1.4. Distribución de tamaños de microporos, Teoría de Función Densidad (Density Functional Theory, DFT).

A partir de la isoterma de adsorción de N<sub>2</sub> que se obtiene de la muestra, se puede hacer un estudio de la distribución de tamaños de microporos aplicando la Teoría de función densidad (Density Functional Theory, DFT). Esta teoría que desarrollaron C. Lastoskie y colaboradores [20] está basada en termodinámica estadística. Tiene en cuenta el hecho de que las moléculas adsorbidas en los poros se empaquetan de forma distinta según los potenciales de interacción existentes entre adsorbato-adsorbente y adsorbato-adsorbato.

Por lo tanto, las moléculas adsorbidas en poros muy pequeños no se pueden empaquetar de forma tan eficiente y su densidad molar varía dependiendo del diámetro de poro.

### **3.1.4. Química superficial de los carbones activados**

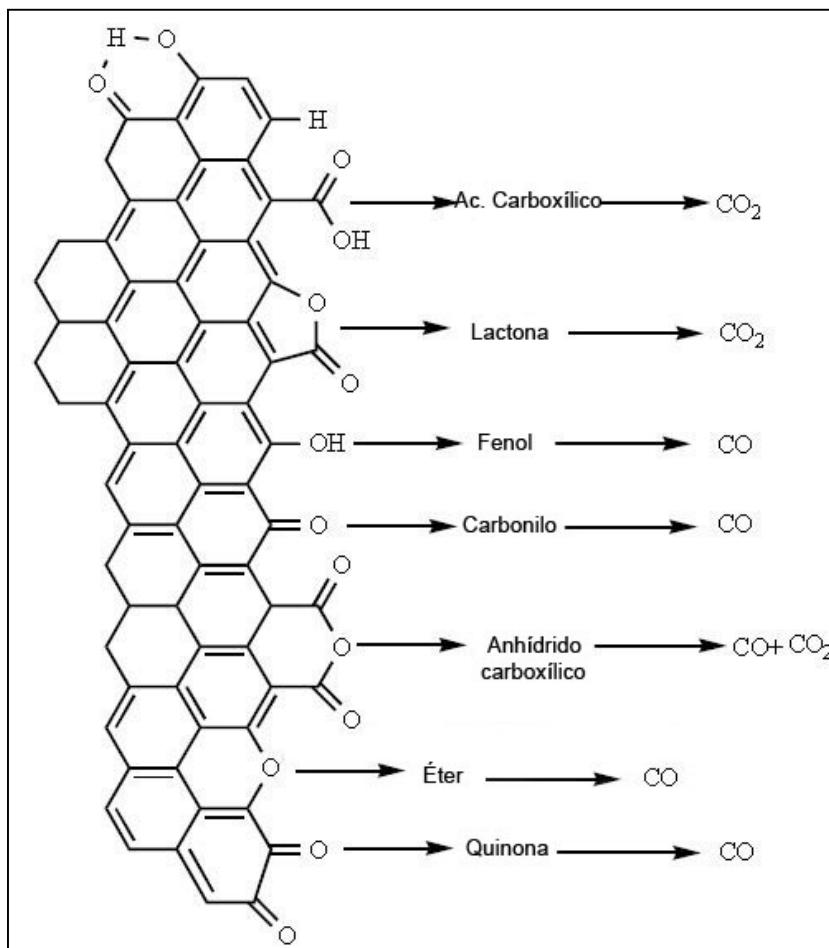
La capacidad de adsorción de un carbón activo depende principalmente de su estructura porosa: microporosidad, mesoporosidad y distribución de tamaño de poro. Sin embargo, la superficie química, especialmente los grupos oxigenados, también influye en la capacidad de adsorción y en sus aplicaciones como catalizador y soporte catalítico. El origen de los grupos superficiales viene determinado por el tipo de precursor, pirolisis, activación y postratamiento utilizados.

Para caracterizar los grupos oxigenados de la superficie del carbón activado se pueden utilizar varias técnicas complementarias entre sí: valoración ácido-base, espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR), espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) y desorción a temperatura programada (TPD). Esta última técnica ha sido la empleada en el desarrollo de este proyecto por lo que se detalla un poco más a continuación.

La desorción a temperatura programada (TPD) consiste en calentar una determinada cantidad de muestra a temperaturas altas (900-1000°C) en una atmósfera inerte y analizar la cantidad de CO y CO<sub>2</sub> producidos. A temperaturas mayores de 200 °C, el carbón libera CO y CO<sub>2</sub>, en mayor o en menor cantidad, según estén presentes en los grupos oxigenados.

En el TPD los grupos oxigenados se descomponen en CO y CO<sub>2</sub> a diferente temperatura, por lo que sabiendo las temperaturas de descomposición de cada grupo y la cantidad de gases que se liberan se puede caracterizar los grupos presentes y cuantificarlos. Los ácidos carboxílicos, las

lactonas, y peróxidos liberan  $\text{CO}_2$  mientras que los fenoles, los carbonilos y las quinonas liberan CO. Los anhídridos liberan CO y  $\text{CO}_2$  [21].



**Figura 3.4.** Grupos oxigenados superficiales y gases que liberan al descomponerse [21].

El primer grupo en descomponerse son los ácidos carboxílicos, a una temperatura de 200-250 °C. Después se descomponen las lactonas a 350-400 °C, los anhídridos a 400-450 °C, los peróxidos a 550-600 °C, los fenoles a 600-700 °C y finalmente los carbonilos y las quinonas a 800-900 °C. Por encima de 1000 °C, también se libera CO debido a la descomposición de pironas y cromenos, pero estos grupos son de menor importancia. La interpretación de los termogramas no es sencilla y tiene un carácter cualitativo ya que desorción no siempre se produce a temperaturas fijas, dependiendo en gran medida de la velocidad de calentamiento.

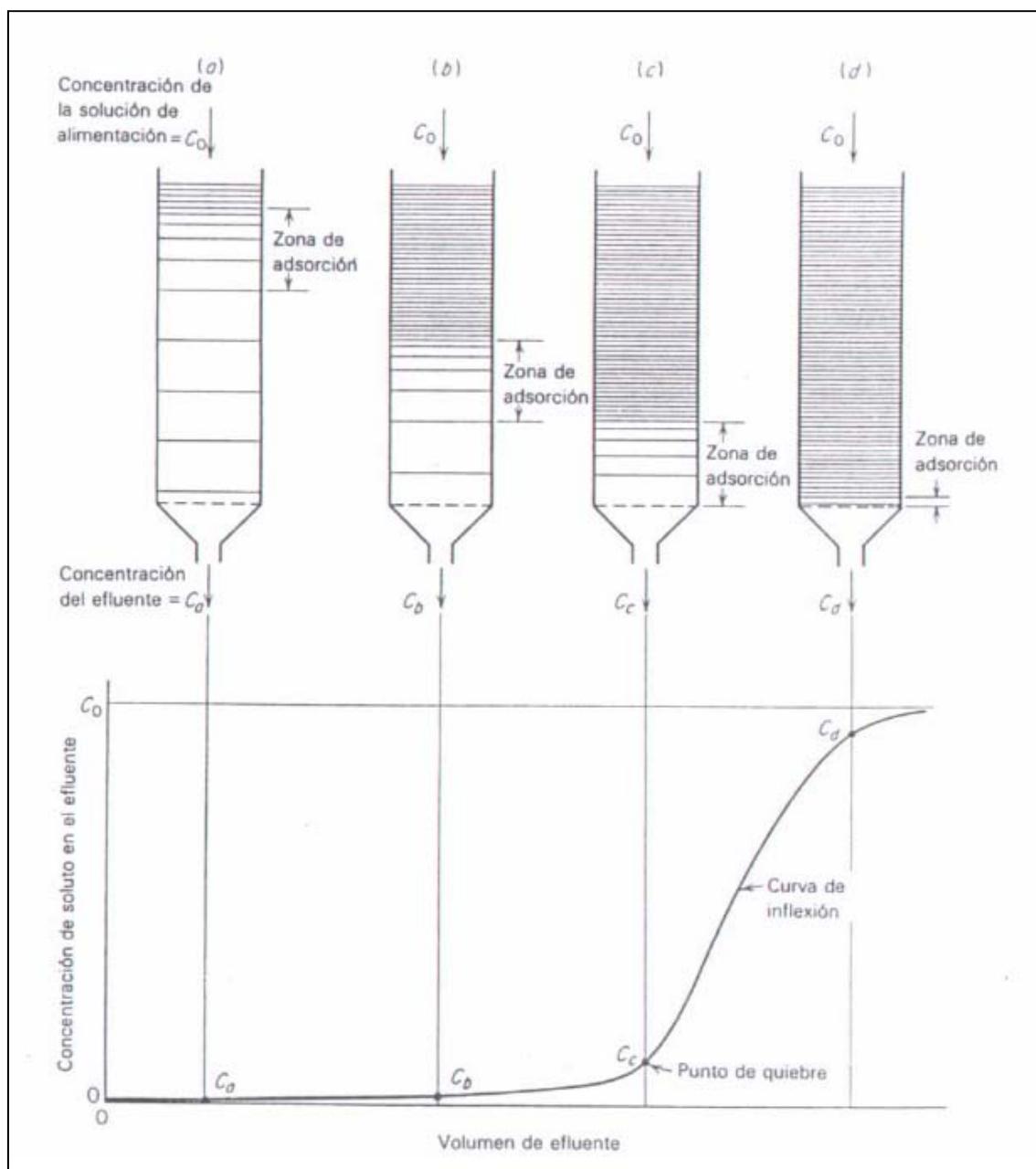
### 3.2. Adsorción en lecho fijo

El carbón adsorbe los vapores por fisisorción, es decir, que retendrá estos vapores mediante interacciones físicas sin modificar la estructura de estos. Las fuerzas que ligan las moléculas de vapor a la superficie del carbón provienen de interacciones dipolares, es decir fuerzas de Van der Waals o fuerzas de dispersión London. El proceso de adsorción de las emisiones evaporativas se realiza en un lecho fijo. En este caso, las partículas del carbón que actúa como adsorbente se colocan formando un lecho soportado sobre una matriz. La corriente gaseosa circula a través del lecho produciéndose así el proceso de adsorción.

En la adsorción en lecho fijo, las concentraciones en la fase fluida y en la fase sólida varían con el tiempo. Al principio la mayor parte de la transferencia de materia tiene lugar a la entrada del lecho, donde el flujo se pone en contacto con el adsorbente fresco. Pasado un tiempo, el sólido a la entrada del lecho se encuentra saturado, y la transferencia de materia se desplaza a lo largo del lecho alejándose de la entrada del flujo.

En la figura 3.5 se observa la evolución de la concentración del adsorbato en el flujo y el desplazamiento de la zona de adsorción en el lecho. Se parte de un flujo de concentración inicial  $C_0$ , que atraviesa el lecho de adsorbente libre de adsorbato inicialmente. Mientras continua el flujo, se va saturando el lecho y después de cierto tiempo, en el punto b, la mitad del lecho está saturado con el soluto, pero la concentración de adsorbato del flujo  $C_b$  es casi nula. En el punto c, el lecho se encuentra bastante saturado y la concentración de adsorbato en el flujo aumenta hasta un valor  $C_c$  bastante apreciable. Se dice que el sistema ha alcanzado el punto de ruptura. A partir de este momento la concentración de adsorbato en el flujo aumenta rápidamente hasta d, donde se alcanza una concentración similar a  $C_d$ . El tiempo de ruptura

del lecho variará en función de las condiciones del lecho; decreciendo este al decrecer la altura del lecho, al aumentar el tamaño de partícula del adsorbente, incrementando el flujo de fluido que atraviesa el lecho o bien con un flujo que posea una concentración mayor de adsorbato.



**Figura 3.5.** Curva de saturación de un lecho fijo.

### 3.3. Fotocatálisis heterogénea en carbones activados

Debido a la acumulación en los carbones activados del etanol y los hidrocarburos pesados presentes en la gasolina, se plantea la incorporación de un material fotocatalítico a las carbones, en concreto partículas de  $\text{TiO}_2$ . El sistema presentaría un proceso de adsorción similar al actual, con la diferencia de que al regenerar el lecho de carbón activado, las partículas de  $\text{TiO}_2$ , mediante un proceso de oxidación fotocatalítica de los compuestos, regenerarían completamente el lecho. Para el proceso de fotocatálisis es necesario la presencia de luz por lo que habrá que instalar una lámpara de luz ultravioleta en el cárter.

Hay características del carbón activado que son muy útiles a la hora de actuar como soporte catalítico, algunas de las cuales no las presentan otros soportes. De estas ventajas cabe destacar:

- El carbón es resistente a medios ácidos o básicos (no como otros soportes), por lo que puede ser empleado en ambientes corrosivos.
- La estructura del carbón es estable a altas temperaturas, minimizando la acumulación de la fase activa sobre su superficie.
- El área superficial elevada del carbón activado mejora la dispersión del catalizador en comparación con otros soportes.
- Los metales catalíticos costosos se pueden recuperar fácilmente quemando el carbón que actúa de soporte.
- Los carbones activados pueden ser preparados con un coste relativamente bajo en comparación con otros soportes (alúmina, sílice).

Aunque estas características hacen en principio del carbón activado un soporte catalítico adecuado, también presenta algunos inconvenientes:

- Las partículas de la fase activa colocadas en el soporte pueden causar problemas de accesibilidad a los microporos, limitando la efectividad de los microporos en el proceso de adsorción.
- Además, el carbón activado contiene cantidades importantes de cenizas (3-15% en peso) que pueden producir un envenenamiento del catalizador.
- La presencia de grupos oxigenados en la superficie del carbón es beneficiosa para la preparación, dispersión y actividad de la catálisis.

Sin embargo, si se considera que la principal virtud del carbón como soporte es su naturaleza inerte e interacción débil con el catalizador, la presencia de grupos oxigenados superficiales puede ser perjudicial.

La fotocatálisis es un proceso por el cual se oxidan los compuestos orgánicos con la ayuda de un fotocatalizador que realiza la oxidación mediante la absorción de luz. Tiene aplicaciones en el tratamiento de aguas y la purificación de gases. Es una buena alternativa para la regeneración del adsorbente que presenta varias ventajas:

- No se requiere un tratamiento posterior ya que los contaminantes orgánicos pueden ser mineralizados en productos que no son tóxicos como  $H_2O$ ,  $CO_2$  y ácidos minerales.
- La posibilidad de ser activada por energía solar puede suponer un bajo coste para este proceso.

- La regeneración de los adsorbentes saturados y destrucción de los compuestos orgánicos adsorbidos.

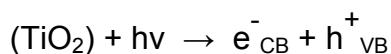
- Reducción de la pérdida de adsorbentes debido al desgaste que se produce por quemarlo en la regeneración térmica.

Existen abundantes materiales con propiedades fotocatalíticas. Presentan esta propiedad principalmente los óxidos metálicos semiconductores. Entre los disponibles, las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> han demostrado ser el más prometedor.

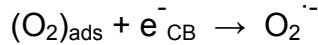
Presenta las ventajas de tener un bajo coste, no es tóxico, tiene una gran área superficial, sus propiedades se pueden ajustar mediante la reducción de su tamaño o por dopaje, no presenta pérdida de actividad fotocatalítica después de repetir varios ciclos, mayor efecto foto-inducido de las cargas de transporte y no se forma capa de agotamiento sobre la superficie.

Además, debido a la intensa investigación en la actividad fotocatalítica de TiO<sub>2</sub>, el mecanismo de purificación de los compuestos orgánicos es conocido [22]. Por lo general, consiste en lo siguiente:

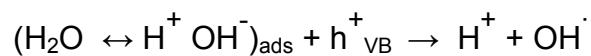
1. Absorción de fotones. El proceso fotocatalítico se inicia con la iluminación del TiO<sub>2</sub> con luz ultravioleta de energía superior al "band-gap" con el fin de lograr la excitación del sólido. Los band-gap para la forma anatasa y rutilo del TiO<sub>2</sub> son 3.2 y 3.0 eV, correspondientes a longitudes de onda de 385 y 410 nm, respectivamente, por lo que se necesita luz ultravioleta para la fotoexcitación. Dicha fotoexcitación origina pares electrón-hueco, algunos de los cuales migran hacia la superficie del semiconductor. El semiconductor presenta una banda de valencia (VB) llena de electrones y una banda de conducción (CB) que contiene estados energéticos vacíos:



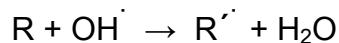
2. El oxígeno presente absorbe los electrones liberados y se reduce pasando su estando de oxidación de 0 a -0,5:



3. Neutralización de los grupos  $OH^-$  produciendo radicales hidroxilo  $OH^{\cdot}$ , que es un fuerte oxidante:



4. Oxidación de los componentes orgánicos mediante ataques de los radicales hidroxilo  $OH^{\cdot}$ :



5. Oxidación directa:



Este mecanismo de reacción fue estudiado inicialmente en fase acuosa ya que las principales aplicaciones del  $TiO_2$  como photocatalizador se centraban en la destrucción de compuestos orgánicos en agua. Sin embargo, varios estudios [23] [24] realizados sobre la purificación de corrientes gaseosas usando este mismo photocatalizador apuntan a que este mecanismo también es válido y que el aporte de los grupos OH se debe al agua presente en el aire y además también tiene gran importancia la polaridad de la superficie del photocatalizador (grupos OH presentes en la propia superficie).

## 4. Experimental

### 4.1. MATERIAS PRIMAS Y REACTIVOS

Para realizar este proyecto se utilizaron dos carbones activados de la casa comercial NORIT:

#### 1. Norit CNR 115

Norit CNR 115 es un carbón activado químicamente, producido a partir de una fuente de materia prima renovable a través de una versión patentada del proceso de activación con ácido fosfórico. Este carbón ha sido diseñado específicamente para la captura de vapores de gasolina en vehículos de combustible diesel. Norit CNR 115 presenta una actividad alta y una densidad media. Se produce en forma de pellets de 2 mm de diámetro para asegurar una baja caída de presión y el flujo uniforme requerido por el diseño de los cánister. Tiene una excelente durabilidad frente a la abrasión mecánica. A este carbón se le denominará durante el proyecto con el nombre de NORA.

#### 2. Norit CN 520

Norit CN 520 es un carbón granular activado químicamente, producido a partir de una fuente de materia prima renovable a través de una versión patentada del proceso de activación con ácido fosfórico. Ha sido diseñado específicamente para la captura de vapores de gasolina en vehículos operados con ese combustible. A este carbón se le denominará durante el proyecto con el nombre de NORB.

Todos los reactivos utilizados durante el proyecto son de alta pureza y grado analítico o superior.

## 4.2. Fisisorción de N<sub>2</sub>

La porosidad de los materiales carbonosos se estudió mediante la adsorción física de N<sub>2</sub> en un aparato Micromeritics ASAP 2020. El sistema de análisis cuenta con una etapa previa de desgasificación de la muestra. Para llevar a cabo el análisis, un peso conocido de muestra se introduce en un bulbo de vidrio especialmente diseñado para tal efecto y, posteriormente, se procede a su desgasificación. Este proceso consiste en la exposición de la muestra a calor, 150°C y vacío hasta que se pasa el test de desgasificación del aparato. En el ASAP 2000 el test supone que la presión en el interior del bulbo se mantenga por debajo de 10<sup>-3</sup> mmHg durante 1,5 minutos.

A continuación, se deja enfriar la muestra hasta la temperatura ambiente y se pesa para conocer cuál es el peso de muestra que se somete posteriormente al análisis. En la etapa de análisis, se realiza la fisisorción de N<sub>2</sub> a -196 °C. La obtención de las isotermas suministró información sobre la porosidad de la muestra. Para ello, el bulbo con la muestra desgasificada, se suspende del dispositivo destinado a tal efecto en el instrumento y se introduce en un baño de N<sub>2</sub> líquido a -196 °C. A continuación, se pone en funcionamiento el instrumento que recoge automáticamente los datos de adsorción en equilibrio para cada presión parcial y los almacena en un fichero que el programa crea en el ordenador.

Como ya se comentó en la sección 3.1.3, mediante la aplicación de diferentes métodos y teorías a las isotermas de adsorción se obtuvieron los valores para las siguientes propiedades texturales: superficie específica BET, volumen total de poros (V<sub>T</sub>) y volumen total de microporos (r<sub>poro</sub>< 2 nm, V<sub>N2</sub>).

### 4.3. Oxidación de los carbones activos

Para modificar la superficie química de los carbones de partida se realizó un proceso de oxidación con ácido nítrico [25].

Se parte de una disolución de  $\text{HNO}_3$  al 70 % y se utilizará para oxidar los carbones NORA y NORB con soluciones de distinta concentración: 2,10, 30 y 60 % de ácido nítrico respectivamente. Se diluirá la disolución de partida de  $\text{HNO}_3$  para conseguir la concentración de ácido deseada en cada caso, y se utiliza agua destilada como diluyente. Sabiendo que el volumen final de las disoluciones es de 100 ml, la concentración de la disolución inicial de  $\text{HNO}_3$  (70%) y la concentración que se desea; se puede determinar la cantidad de  $\text{HNO}_3$  inicial que es necesario y enrasarlo con agua hasta el volumen requerido.

- Disolución de  $\text{HNO}_3$  al 2%:

Con la concentración de ácido necesaria se podrá calcular el volumen de disolución al 70% que se utilizará:

$$V_{\text{inicialHNO}_3} = \frac{C_{\text{finalHNO}_3} * V_{\text{finaldisolución}}}{C_{\text{inicialHNO}_3}} = \frac{2\% * 100 \text{ ml}}{70\%} = 2,9 \text{ ml} \quad \text{a}$$

tomar de la disolución de  $\text{HNO}_3$  al 70 %. Este volumen se enrasará en una probeta graduada con agua destilada hasta los 100 ml. El agua reacciona de forma exotérmica con el ácido por lo que habrá que adicionar con cuidado.

La disolución de ácido nítrico se mezcla con 10 gramos de CA en un vaso de precipitados y en una campana extractora ya que si la disolución es concentrada (30,60 %) se liberan vapores nocivos.

Se mantiene en agitación a temperatura ambiente el CA con la solución de nítrico durante unas 3 horas. Pasado este tiempo se filtra a vacío el CA y se lava con agua destilada para eliminar restos de ácido que hayan quedado sin

reaccionar. Finalmente, el CA se lleva a la mufla a una temperatura de 100 °C para evaporar el agua y se guarda la muestra.

Los carbonos oxidados se denominarán en función del tipo de carbón usado y la concentración de nítrico empleado de la siguiente forma: NORA0, NORA2, NORA10, NORA30, NORA60, NORB0, NORB2, NORB10, NORB30 y NORB60.

### 4.4. Desorción térmica programada

Para este análisis, el material carbonoso se sometió a un calentamiento controlado en atmósfera inerte (Ar) para cuantificar la cantidad de gas CO y CO<sub>2</sub> desorbido en función de la temperatura.

Este análisis se realizó en una instalación experimental que consta de un reactor de acero en el que se introducen 0.1 g de muestra y se somete a un calentamiento progresivo desde 25 a 900 °C, a una velocidad de 20 °C/min.

Durante el análisis un flujo continuo de Ar de 30 ml/min es pasado por la muestra para arrastrar los gases desorbidos durante la reacción. Los gases, CO y CO<sub>2</sub>, se analizaron en continuo mediante un espectrómetro de masas OMNISTAR GSD301O2 que monitorizaba los fragmentos m/z 28 y 44 para CO y CO<sub>2</sub> respectivamente.

La cantidad total de grupos CO<sub>2</sub> desorbidos [21] se relacionó con la presencia de grupos ácidos sobre la superficie del adsorbente, mientras que los grupos CO se relacionaron con la presencia de grupos básicos, neutros y débilmente ácidos [21].

## 4.5. Impregnación con TiO<sub>2</sub>

Los carbones activados con óxido de titanio han sido preparados por vía húmeda con un método sol-gel usando como precursor tetrabutóxido de titanio, Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> [26]. Las soluciones para producir los photocatalizadores se prepararon de la siguiente forma. Se disuelven 8,51 ml de tetrabutóxido de titanio (TBT) y 2,6 ml de dietanolamina (DEA) en 65 ml de etanol y esta solución se agita vigorosamente durante 2 horas a temperatura ambiente.

Como el TBT y la DEA son compuestos muy viscosos, se cogerá el volumen deseado por peso, que se calculará a partir de la densidad de los compuestos:

- TBT: masa = densidad\*Volumen = 1,00 (g/ml) x 8,51 (ml) = 8,51 g
- DEA: masa = densidad\*Volumen = 1,09 (g/ml) x 2,60 (ml) = 2,83 g

Seguidamente se añade una mezcla de 0,9 ml de agua y 10 ml de etanol durante la agitación. El volumen final de la solución queda:

$$V_{\text{total}} = 8,51 + 2,60 + 65,0 + 0,90 + 10,0 = 87,0 \text{ ml}$$

A continuación se pesan 2 g del carbón activado que actuará como soporte del TiO<sub>2</sub> y se le añaden 10 ml de la solución creada. La nueva composición del carbón con la solución de titanio se mezcla mediante la inmersión de esta en ultrasonidos durante 10 minutos.

Después de esto la mezcla se calienta en una mufla en aire durante dos horas a 250 °C y finalmente se calcina a 300 °C con una corriente de nitrógeno durante otras dos horas, resultando así el carbón activado con TiO<sub>2</sub> depositado en su estructura. Se utilizó el mismo método de síntesis con los siguientes carbones: NORA0, NORA10, NORA60, NORB0, NORB10 y NORB60.

Para conocer la cantidad de  $\text{TiO}_2$  depositado sobre los carbones se realizó una fusión con peróxido de sodio para solubilizar el Ti y poder ser cuantificado posteriormente mediante espectroscopía de emisión atómica usando un ICP modelo JY 2000 Ultrace.

## 4.6. Sistema de prueba de las emisiones evaporativas

### 4.6.1. Instalación experimental

Una vez preparados y caracterizados los distintos carbones activados se probaron para adsorber emisiones evaporativas de la gasolina. A continuación se muestra el equipo empleado para este fin, describiendo los diferentes componentes.



**Figura 4.1.** Dispositivo experimental para estudiar las emisiones evaporativas.

Las partes más importantes que componen el sistema de estudio de emisiones evaporativas que se muestra en la Fig. 4.1 son las siguientes:

1. Depósito donde se introduce la gasolina. Se encuentra termostatizado para poder controlar la temperatura a 25 °C.
2. Septum para tomar muestras de la composición de las emisiones de la gasolina sin pasar por el lecho de carbón activado. La concentración de los distintos compuestos en esta zona es la que denominaremos concentración inicial  $C_0$
3. Llave que cierra o permite el paso del aire en el depósito y sirve para igualar presiones durante el proceso de carga de la gasolina.
4. Lecho donde se introducen los carbones activados y que simula el cánister usado en los vehículos. También se encuentra termostatizado a la misma temperatura que el depósito.
5. Llave que controla el paso de aire para desorber el carbón una vez que se ha saturado.
6. Lámparas ultravioleta para el proceso de regeneración de los adsorbentes por fotocatálisis. Se utilizaron 2 lámparas (Philips HPA 400S) colocadas en paralelo y cuya emisión está optimizada en el rango UV-A (400-320nm) con una potencia de 400W.
7. Septum para tomar muestras de las emisiones que se liberan conforme se va saturando el lecho de carbón activado.

### 4.6.2. Composición de las mezclas simuladas

Las gasolinas que se prepararon para probar el sistema de emisiones evaporativas son mezclas de compuestos modelo que simulan la composición de gasolinas reales. Para su formulación se partió del análisis de la composición de gasolinas reales realizado por el informe de CONCAWE [5]. En dicho informe se analizaron dos gasolinas A y B, siendo la gasolina A la representativa del estándar usado en zonas de climas cálidos y con una presión de vapor de 60 kPa, mientras que la gasolina B es un tipo de gasolina para regiones con condiciones árticas y tiene una presión de vapor de 70 kPa.

En dicho informe también se preparó una gasolina de cada tipo (A y B) a la que se añadió un 10% de etanol (A10E y B10E).

Las gasolinas son mezclas complejas de muchos hidrocarburos, por lo que para realizar las mezclas que usamos en nuestro proyecto se han elegido de entre los distintos grupos o familias de hidrocarburos (alcanos, cíclicos y aromáticos) un compuesto representativo (mayoritario) para cada grupo y se usa como concentración en la mezcla la de toda la familia de compuestos que representa. En el caso de los compuestos aromáticos se eligen tres representantes porque están presentes en la gasolina en mayor proporción. Así los compuestos modelo elegidos son el Isopentano para hidrocarburos lineales, el Ciclopentano para los hidrocarburos cíclicos y el Tolueno, Etilbenceno y m-Xileno para los hidrocarburos aromáticos. A estos compuestos hay que añadir el Etanol para el caso de las gasolinas con 10% de etanol.

Gasolina	A	B	A10E	B10E	A+B	A+B10E
Etanol	0,00	0,12	10,70	10,40	0,06	10,55
Isopentano	33,88	34,64	42,35	44,72	34,26	43,54
Ciclopentano	16,12	15,35	5,21	6,11	15,74	5,66
Tolueno	11,73	13,13	17,55	16,08	12,43	16,82
Etilbenceno	5,71	5,23	2,24	2,10	5,47	2,17
m-Xileno	32,62	31,57	21,94	20,58	32,10	21,26
<b>Suma</b>	<b>100,06</b>	<b>100,04</b>	<b>99,99</b>	<b>99,99</b>	<b>100,05</b>	<b>99,99</b>
<b>Etanol</b>	<b>0,00</b>	<b>0,12</b>	<b>10,70</b>	<b>10,40</b>	<b>0,06</b>	<b>10,55</b>
<b>Alcanos</b>	<b>33,88</b>	<b>34,64</b>	<b>42,35</b>	<b>44,72</b>	<b>34,26</b>	<b>43,54</b>
<b>Cílicos</b>	<b>16,12</b>	<b>15,35</b>	<b>5,21</b>	<b>6,11</b>	<b>15,74</b>	<b>5,66</b>
<b>Aromáticos</b>	<b>50,06</b>	<b>49,93</b>	<b>41,73</b>	<b>38,76</b>	<b>50,00</b>	<b>40,25</b>

**Tabla 4.1.** Composición (%m/m) de cada familia de compuestos y su representante en los distintos combustibles.

En concreto para el proyecto preparamos una mezcla A+B representativa de ambos tipos de gasolinas sin etanol más una mezcla A+B10E representativa de las 2 gasolinas con 10% de etanol. Preparamos un volumen final de 300 mililitros para cada gasolina, utilizando la correspondiente proporción de cada compuesto modelo que la compone. La presión de vapor DVPE (Dry Vapour Pressure Equivalent), que se mide a 37,8 °C, de las gasolinas reales A+B y A+B10E es de 64.6 y 71.2 kPa [5] respectivamente mientras que las de nuestras mezclas de compuestos modelos es de 62 y 70 kPa, lo que demuestra la validez del uso de hidrocarburos representativos para cada fracción.

Cantidad para preparar las mezclas (ml)		
	A+B	A+B10E
<b>Etanol</b>	0	32
<b>Isopentano</b>	103	131
<b>Ciclopentano</b>	47	17
<b>Tolueno</b>	37	50
<b>Etilbenceno</b>	16	7
<b>m - Xileno</b>	97	64
<b>Total</b>	300	300

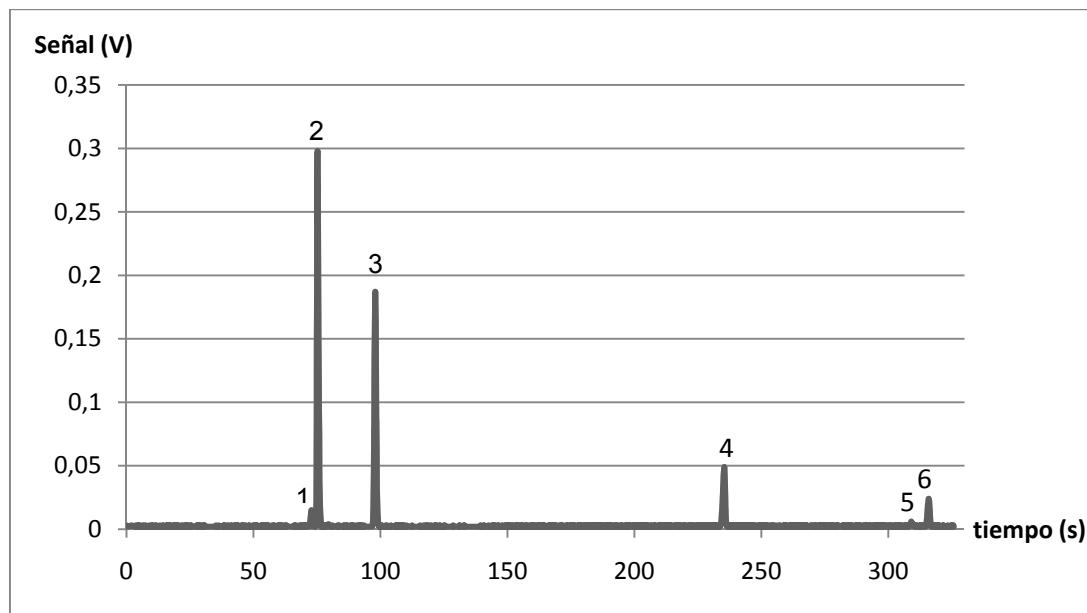
**Tabla 4.2.** Volúmenes de cada compuesto modelo tomados para preparar las mezclas de estudio.

#### 4.6.3. Análisis de las emisiones evaporativas

Para analizar la composición de los gases que se liberan de la gasolina se utiliza un cromatógrafo de gases Varian 3300. Se toma el volumen de muestra que se quiere analizar ( $100 \mu\text{l}$ ) con una microjeringuilla y se introduce en el inyector ( $200^\circ\text{C}$ ). El inyector trabaja en modo Split (1:50) para evitar la saturación de la columna y el detector. La muestra se transporta a través de la columna cromatográfica capilar (VF-5ms), de 30 metros de longitud y un diámetro de 0.25mm, mediante un gas portador (He) con un flujo de 2 ml/min.

El programa de temperatura utilizado en la columna consta de 2 tramos. En primer lugar se mantiene la temperatura a  $30^\circ\text{C}$  durante 2 min para posteriormente calentar hasta los  $200^\circ\text{C}$  con una rampa de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ . El detector utilizado es un detector de ionización en llama o FID y que trabaja a  $250^\circ\text{C}$ . La toma de datos se realiza mediante un ordenador conectado al cromatógrafo y que registra la variación de la señal (V) con el tiempo (s).

En la Fig.4.2 se presenta un cromatograma tipo de la fase gaseosa del depósito de gasolina una vez estabilizado a  $25^\circ\text{C}$



**Figura 4.2.** Cromatograma de la fase gaseosa de la gasolina A+B10E.

El cromatograma presenta seis picos que corresponden a los componentes modelo. Los primeros picos en salir son los compuestos más volátiles. Las áreas que hay debajo de cada pico son proporcionales con la concentración de cada compuesto en la mezcla.

De forma cualitativa cada pico corresponde a:

- Pico 1 → etanol
- Pico 2 → isopentano
- Pico 3 → ciclopentano
- Pico 4 → tolueno
- Pico 5 → etilbenceno
- Pico 6 → m-xileno

El tiempo de cada análisis es de aproximadamente 5 minutos y medio, alcanzándose una temperatura final de unos 100 °C, que es cuando se detecta el último pico.

### 4.6.4. Procedimiento

Cada experimento consta de varios pasos. A continuación se detalla la realización de un ciclo de adsorción/desorción:

1. Lo primero de todo es llenar el depósito con una de las gasolinas que se han preparado.

2. Luego hay que esperar a que la gasolina alcance el equilibrio entre la fase gas y la fase líquida. Para saber cuándo se alcanza este equilibrio se va tomando muestras de la fase gaseosa en el depósito y se mide la composición con el cromatógrafo de gases hasta alcanzar un valor estacionario.

3. Una vez que la gasolina está en equilibrio se inicia la saturación del carbón activado, que se coloca en el lecho y se conecta con el depósito. En el lecho se colocará la masa del carbón activado y se llenará el lecho con arena hasta los dos gramos. Este lecho estará soportado mediante un trozo de lana de vidrio.

4. A partir de aquí se medirá el tiempo hasta el cual el lecho de carbón se satura con los vapores de la gasolina, tomando muestras de la salida de los gases cada 10-20 minutos aproximadamente para saber cómo avanza la concentración de los gases de la gasolina.

5. Cuando el carbón está saturado se desconecta el lecho del depósito y se desorben los gases que ha retenido con una corriente de aire durante dos horas para regenerarlo. Si el carbón activado tiene  $TiO_2$  impregnado también se encenderán las luces ultravioleta durante la regeneración para que tenga lugar el proceso de fotocatálisis.

6. Ya regenerado el lecho de carbón se podrá proceder a la realización de más ciclos repitiendo los pasos mencionados anteriormente.

## 5. Resultados y discusión

### 5.1. Caracterización de los carbones activados de partida

En la Tabla 5.1, se muestran los resultados obtenidos a partir de las isotermas de adsorción de  $N_2$ : área superficial BET ( $S_{BET}$ ), volumen total de poros ( $V_T$ ), el volumen de microporos ( $V_{N2}$ ) según ecuación de Dubinin-Radushkevich (DR) y el volumen no-microporoso (mesoporos + macroporos) ( $V_{meso}$ ) calculado como la diferencia entre  $V_T$  y  $V_{N2}$  (métodos analíticos explicados en la Sección 3.1.3).

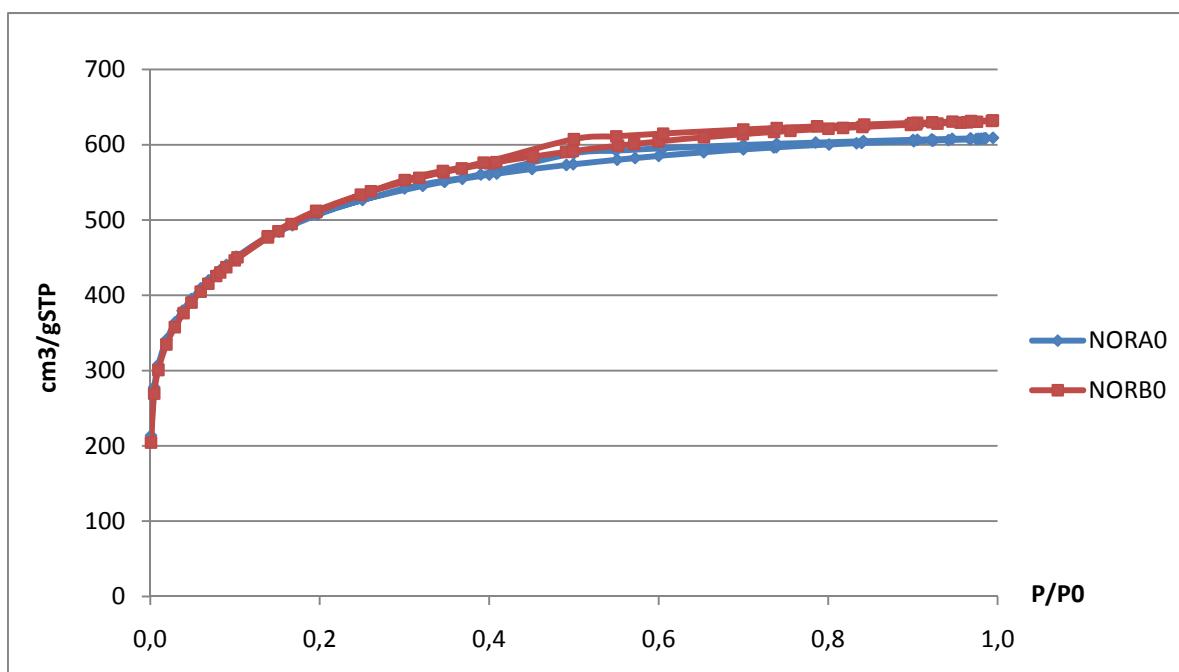
Carbón	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$V_T$ ( $cm^3/g$ )	$V_{meso}$ ( $cm^3/g$ )	$V_{N2}$ ( $cm^3/g$ )
<b>NORA0</b>	1528	0,942	0,168	0,775
<b>NORB0</b>	1589	0,977	0,220	0,757

**Tabla 5.1.** Superficie específica y volúmenes de los carbones comerciales.

Se observa que no existen diferencias significativas en las características texturales entre ambos materiales lo que parece corroborar que tanto el material de partida como el método de activación usados por la empresa NORIT son idénticos en ambos casos y sólo cambia la forma final de extrusión del carbón activado (pellets en el caso del NORA y granular en el caso del NORB). Son materiales con una alta superficie específica y predominancia de la microporosidad.

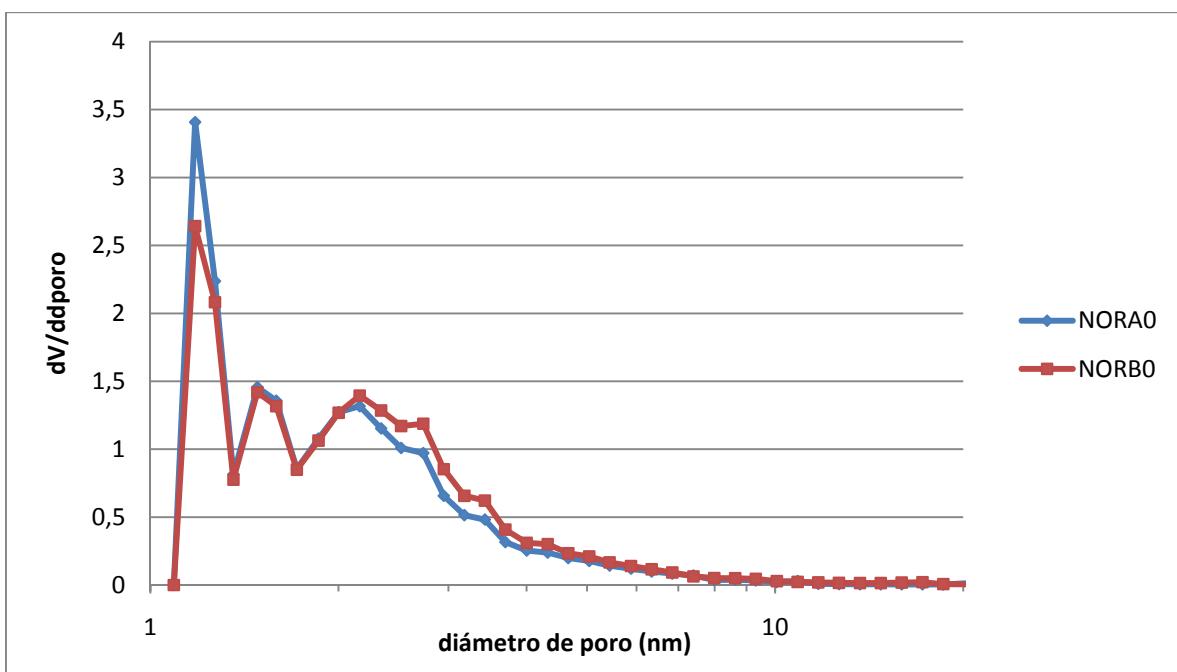
En la Fig. 1, se muestran las isotermas de adsorción de  $N_2$  para ambos carbones activados. Son **isotermas tipo I**, características de materiales **microporosos**, marcado por el aumento claro que se produce en la adsorción de  $N_2$  a bajas presiones relativas aunque también se aprecia un cierto grado de mesoporosidad, que viene definida por la presencia de una pendiente suave

ascendente en el plato de la isoterma, debido a la condensación en forma de multicapa del N<sub>2</sub> a presiones relativas medias, así como la presencia de una leve histéresis entre las ramas de adsorción y desorción de la isoterma.



**Figura 5.1.** Isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> de los carbones activados de partida.

Por lo que respecta a la distribución del tamaño de poros, en la Figura 5.2 se pueden observar dos máximos centrados en el rango de microporo a 1,2 y 1,5 nm respectivamente además de otro pico más ancho en el rango de mesoporosidad alrededor de 2,2 nm. Para ambos carbones tanto la forma de la distribución como los valores que alcanza son muy similares.



**Figura 5.2.** Distribución de tamaños de microporos de los carbones activados de partida obtenida con DFT aplicada a isoterma de  $N_2$ .

## 5.2. Oxidación de los carbones activados

Los carbones comerciales fueron sometidos a un proceso de oxidación con distintas concentraciones de ácido nítrico (Apartado 4.3) con el propósito de variar la química superficial de los mismos añadiendo grupos oxigenados que pudieran influir positivamente en la posterior deposición de  $\text{TiO}_2$  y en la actividad fotocatalítica del material compuesto (grupos OH en la superficie del carbón activado). A continuación se muestran los resultados obtenidos.

### 5.2.1. Variación de las propiedades texturales

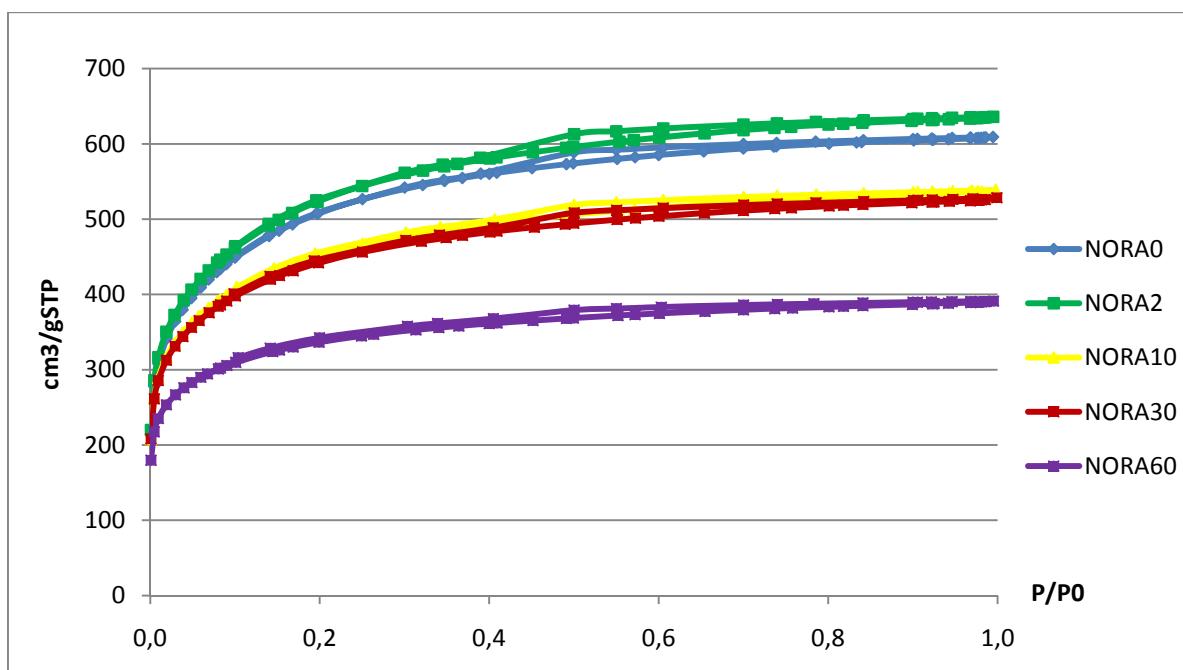
La tabla 5.2 muestra los resultados de la superficie BET y los distintos volúmenes de los carbones oxidados obtenidos de la misma forma que en los carbones de partida.

Carbón	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_T$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{meso}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{N}2}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
<b>NORA0</b>	1528	0,942	0,168	0,775
<b>NORA2</b>	1553	0,983	0,175	0,808
<b>NORA10</b>	1309	0,832	0,140	0,692
<b>NORA30</b>	1308	0,814	0,137	0,676
<b>NORA60</b>	961	0,605	0,085	0,520
<hr/>				
<b>NORB0</b>	1589	0,977	0,220	0,757
<b>NORB2</b>	1627	1,031	0,212	0,820
<b>NORB10</b>	1640	1,010	0,213	0,797
<b>NORB30</b>	1378	0,860	0,169	0,691
<b>NORB60</b>	1022	0,635	0,099	0,535

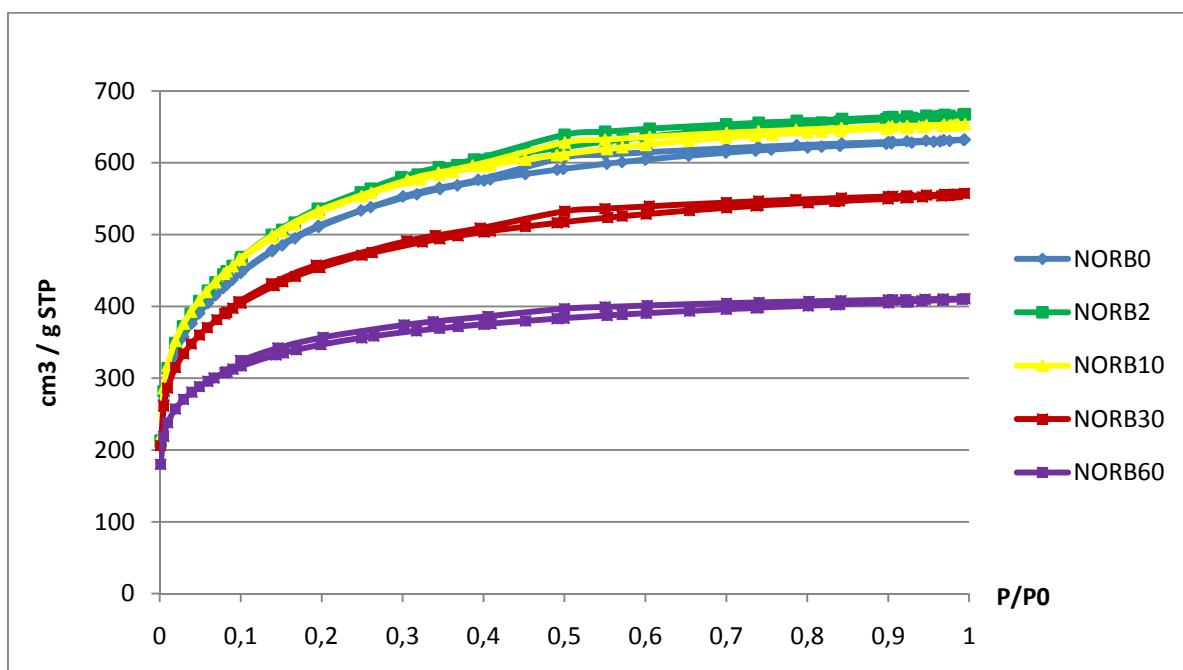
**Tabla 5.2.** Superficie específica y volúmenes de los carbones oxidados.

A concentraciones moderadas de ácido nítrico (al 2% para el NORA y hasta el 10% para el NORB), se observa un ligero aumento tanto en la superficie específica como en los volúmenes de poro de los carbones oxidados respecto a los de partida. Esto puede ser debido a que al inicio del proceso de oxidación se elimine parte del material que no permite el acceso a algunos poros. Cuando la concentración de ácido es mayor, en el caso del NORA a partir de un 10% y en el NORB un 30%, estos valores se ven reducidos ya que el proceso de oxidación está destruyendo superficie y colapsando poros. En todos los carbones se conserva el predominio de la microporosidad.

En las figuras 5.3 y 5.4 se pueden ver las distintas isotermas de adsorción de  $N_2$  de los carbones oxidados NORA y NORB respectivamente. En todos los casos las isotermas siguen siendo tipo I características de los materiales microporosos. El carbón NORA2 presenta una isoterma ligeramente superior y conforme la concentración de ácido va aumentando, NORA10, la isoterma de adsorción se reduce. Se mantiene igual cuando la concentración de nítrico es de un 30% y vuelve a descender de forma considerable con la concentración del 60%. Con los carbones NORB ocurre de forma similar que con los NORA, con la diferencia que el NORB oxidado con nítrico al 10%, presenta una isoterma superior al carbón de partida.

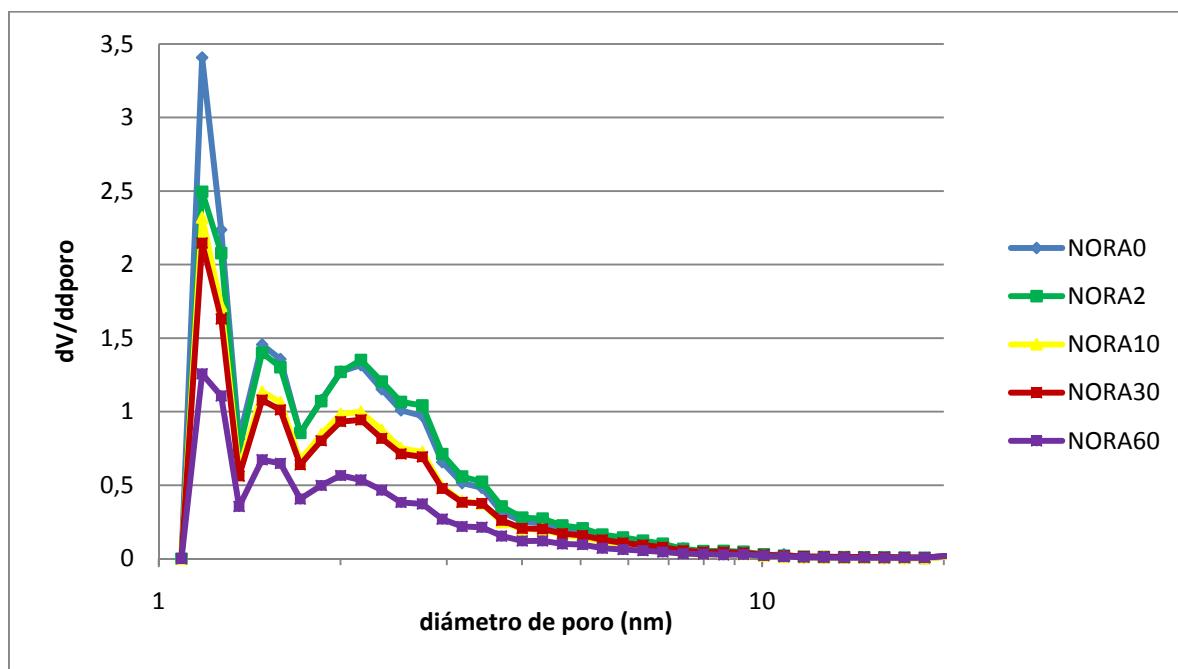


**Figura 5.3.** Isotermas de adsorción de  $\text{N}_2$  de los carbones oxidados NORA.

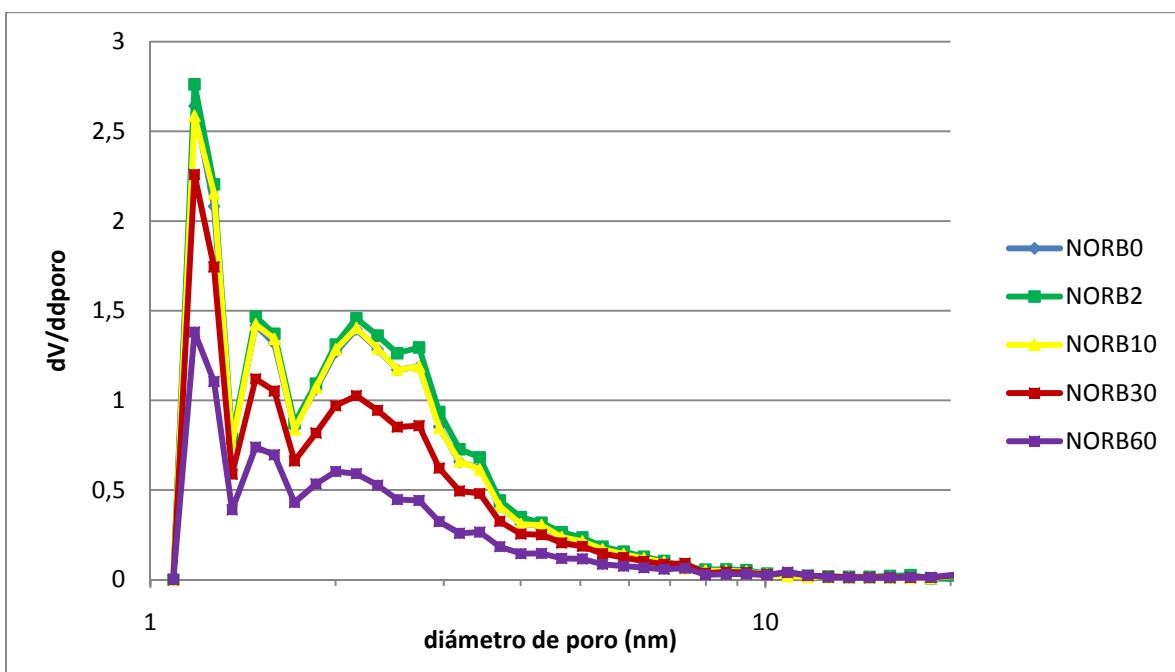


**Figura 5.4.** Isotermas de adsorción de  $\text{N}_2$  de los carbones oxidados NORB.

Respecto a la distribución de tamaño de poro de los carbones oxidados, se observa en las figuras 5.5 y 5.6 que los distintos carbones conservan una distribución similar manteniendo los máximos de distribución de los carbones de partida (1,2; 1,5; 2,2 nm). El carbón NORA2 tiene unos volúmenes similares a los del carbón inicial, aunque el primer máximo a 1,2 nm tiene un valor bastante más bajo. Conforme va aumentando la concentración de ácido se reducen los valores del volumen en las distribuciones de tamaño de poro. Con los carbones NORB, se produce un ligero aumento del volumen en el NORB2 y se mantienen unos valores similares en el NORB10 con respecto al carbón sin oxidar. A concentraciones mayores de ácido se reduce progresivamente el volumen en las distribuciones.



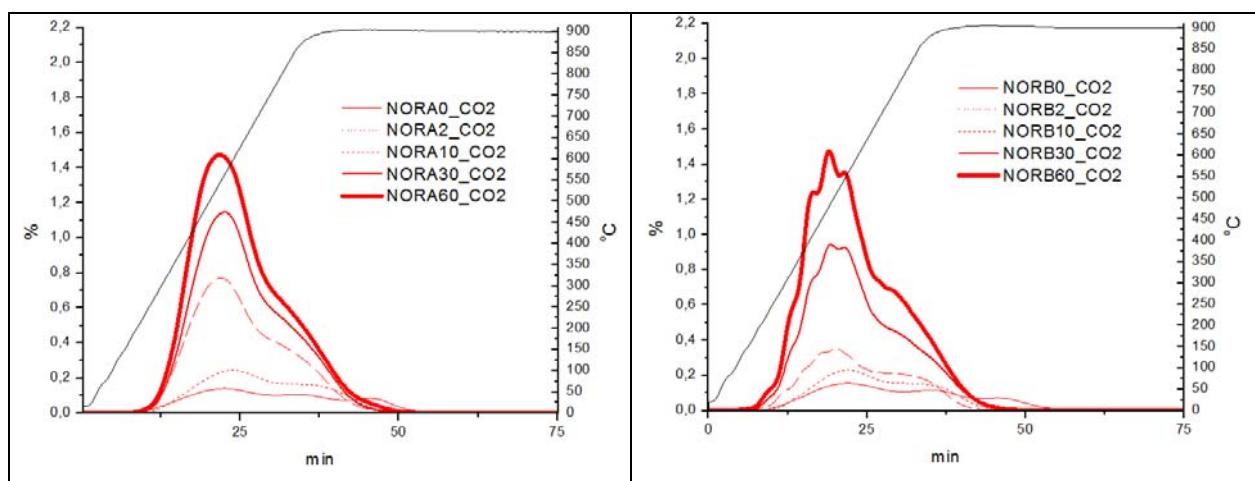
**Figura 5.5.** Distribución de tamaños de microporos de los carbones oxidados NORA obtenida con DFT aplicada a isoterma de N<sub>2</sub>.



**Figura 5.6.** Distribución de tamaños de microporos de los carbones oxidados NORB obtenida con DFT aplicada a isoterma de N<sub>2</sub>.

### 5.2.2. Variación de la Química Superficial

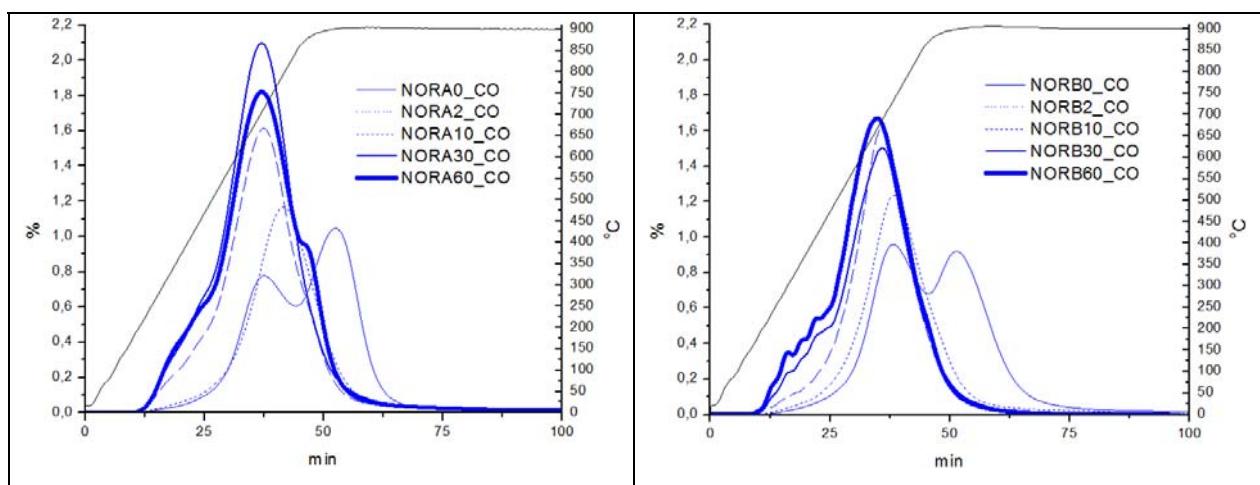
Para la caracterización de la superficie de los carbones oxidados se utiliza la desorción a temperatura programada (TPD), explicada anteriormente (Sección 4.4). En las figuras 5.7 y 5.8 se compara la cantidad de CO<sub>2</sub> y CO que liberan los carbones. Para comparar los grupos oxigenados de cada muestra se distinguen los picos presentes en cada TPD y según el rango de temperaturas en el que se producen se puede inferir el tipo de grupos oxigenados presentes en la superficie del carbón. Esta designación de grupos oxigenados mediante TPD es tentativa y sirve como primera aproximación, ya que para confirmar estos resultados sería necesario realizar otros análisis complementarios como FT-IR o valoraciones ácido-base.



**Figura 5.7.** CO<sub>2</sub> liberado por los carbones oxidados NORA (izquierda) y NORB (derecha).

El área bajo la curva está directamente relacionada con la cantidad de CO<sub>2</sub> que se libera. En el carbón NORA0 se forman tres picos y al oxidar el carbón se observa que desaparece el último pico y que los dos picos restantes van aumentando progresivamente de tamaño conforme aumenta la concentración de ácido empleado. Se liberan inicialmente los ácidos carboxílicos (200-250°C) y después las lactonas (350-400°C). El máximo de concentración se corresponde con la liberación de los anhídridos (400-450°C). Finalmente se produce la liberación de los peróxidos (550-600 °C).

En los carbones NORB ocurre de forma similar que los NORA, conforme se oxida más el carbón se producen más grupos oxigenados que liberan CO<sub>2</sub>. Con la diferencia que el NORB10, presenta una menor cantidad de grupos que el NORA10, que libera aproximadamente el doble. Esto puede ser debido al menor grado de oxidación del NORB10 comparado con el homólogo NORA10 y que se corrobora con los resultados de la caracterización textural mostrados en el apartado anterior (mayor superficie específica y volúmenes de poro).



**Figura 5.8.** CO liberado por los carbones oxidados NORA (izquierda) y NORB (derecha).

Los carbones liberan mayor cantidad de CO que de CO<sub>2</sub>. El carbón NORA0 tiene dos picos. Al oxidar el carbón desaparece el segundo pico y aumenta la cantidad total de grupos oxigenados, a excepción del NORA30 que libera una mayor cantidad que el NORA60. En primer lugar se liberan los anhídridos (400-450°C) y el máximo corresponde a la liberación los fenoles (600-700°C). Por último, se produce la descomposición de los carbonilos y las quinonas (800-900°C). Estos grupos están presentes en mayor cantidad en el carbón sin oxidar que en los oxidados.

Los grupos que liberan CO en los carbones NORB también aparecen de forma similar que en los NORA con algunas diferencias. El carbón sin oxidar presenta el primer pico algo mayor mientras que el segundo disminuye respecto al NORA0. Al igual que en los NORA oxidados, en los NORB también se reduce la cantidad de quinonas y carbonilos al oxidarse el carbón, y la cantidad de grupos anhidro y fenoles que se generan va aumentando conforme se oxida más.

La tabla 5.3 muestra un resumen de la cantidad total de CO<sub>2</sub>, CO y O<sub>total</sub> (calculado como 2 x CO<sub>2</sub> + 1 x CO) desorbido en los experimentos de TPD para cada carbón activado y se puede confirmar que las características de la química superficial de las 2 series de materiales es muy similar. También se observa como al aumentar la concentración del ácido nítrico aumentan los grupos oxigenados generados en la superficie de los carbones. Como se comentó en la sección 3.3, en la que se muestra el mecanismo de reacción implicado en el proceso de fotocatálisis mediante TiO<sub>2</sub>, estos grupos oxigenados (y principalmente los grupos OH) juegan un papel muy importante en la destrucción de compuestos orgánicos por lo que el aumento de la polaridad de la superficie de nuestros carbones activados tratados con ácido nítrico debería mejorar el rendimiento fotocatalítico de los mismos.

Carbón	CO <sub>2</sub> (mmol/g)	CO (mmol/g)	O <sub>total</sub> (mmol/g)
<b>NORA0</b>	0,503	3,138	4,145
<b>NORA2</b>	0,692	2,599	3,984
<b>NORA10</b>	1,714	3,929	7,357
<b>NORA30</b>	2,340	4,951	9,630
<b>NORA60</b>	3,053	4,838	10,944
<hr/>			
<b>NORB0</b>	0,514	3,248	4,276
<b>NORB2</b>	0,595	2,664	3,855
<b>NORB10</b>	0,812	3,177	4,801
<b>NORB30</b>	2,016	3,499	7,530
<b>NORB60</b>	3,026	4,115	10,168

**Tabla 5.3.** Cantidad de CO<sub>2</sub>, CO y O<sub>total</sub> liberados por cada carbón.

## 5.3. Deposición de TiO<sub>2</sub> en los carbones activados

Mediante análisis por ICP se calculó la cantidad de TiO<sub>2</sub> depositada en los carbones activados y todos los valores estuvieron en el rango de 9.69 % en masa con una variación del 10% (9.69 ± 0.97).

### 5.3.1. Variación de las propiedades texturales

En la tabla 5.7 se recogen los resultados de la superficie específica y los volúmenes de poro de los carbones activados con TiO<sub>2</sub>. Se escogieron los carbones originales y 2 grados de oxidación (10 y 60 %) para cada uno.

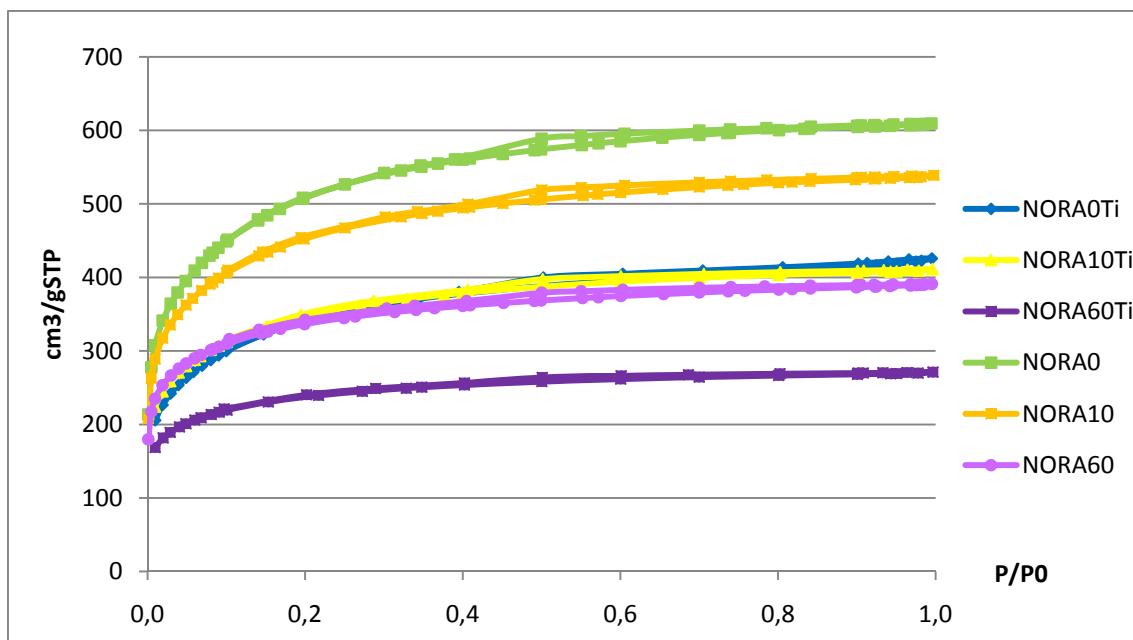
Carbón	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>T</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>meso</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>N2</sub> (cm <sup>3</sup> /g)
<b>NORA0Ti</b>	1039	0,659	0,107	0,552
<b>NORA10Ti</b>	1002	0,636	0,076	0,560
<b>NORA60Ti</b>	685	0,419	0,039	0,380
<hr/>				
<b>NORB0Ti</b>	637	0,413	0,059	0,354
<b>NORB10Ti</b>	1260	0,803	0,109	0,693
<b>NORB60Ti</b>	651	0,406	0,041	0,365

**Tabla 5.4.** Superficie específica y volúmenes de los carbones impregnados con TiO<sub>2</sub>.

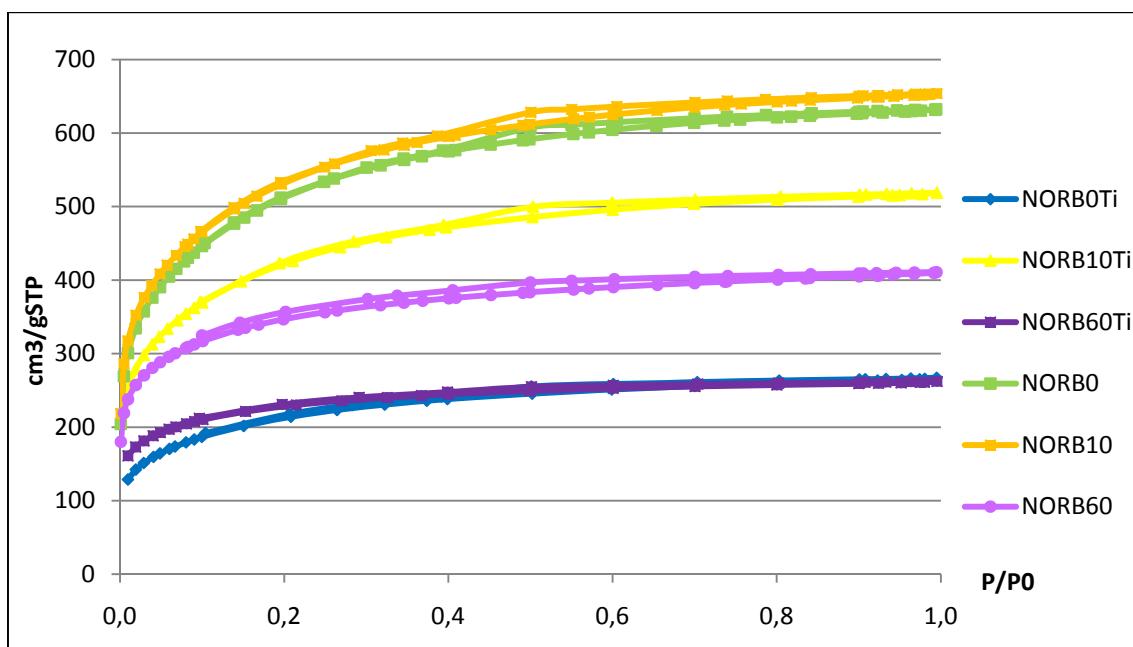
Se observa en todos los carbones una disminución de su superficie y volumen con respecto a los de partida, debido a las partículas de TiO<sub>2</sub> que taponan los poros de los carbones activados. Y también, aunque las temperaturas (250-300°C) a las que se someten los carbones durante el proceso de impregnación no son muy elevadas, dada la gran reactividad de este tipo de materiales, no se puede descartar una posible destrucción parcial

del material. En los carbones NORA se ha reducido considerablemente la superficie específica en el NORA teniendo ahora un valor de  $1039\text{ m}^2/\text{g}$  en el carbón de partida impregnado, mientras que sin impregnar tenía  $1528\text{ m}^2/\text{g}$  y del mismo modo ocurre con los carbones oxidados. En el NORB impregnado sin oxidar se observa una mayor pérdida de superficie que de  $1589\text{ m}^2/\text{g}$  desciende hasta  $637\text{ m}^2/\text{g}$ , menos de la mitad. El NORB10 es el carbón que ha conservado una mayor superficie específica y volumen después de ser impregnado.

Se comparan las isotermas de los carbones impregnados con óxido de titanio que se pueden ver en la figura 5.9 y 5.10. Se conserva el modelo de isoterma tipo I, característico de los sólidos microporosos y en todos los carbones se reduce el  $\text{N}_2$  adsorbido respecto a los carbones sin impregnar. El NORB10Ti presenta una mayor capacidad de adsorción de  $\text{N}_2$  entre los carbones impregnados, mientras que los carbones que han sido oxidados con altas concentraciones y el carbón comercial NORB presentan las isotermas más reducidas.

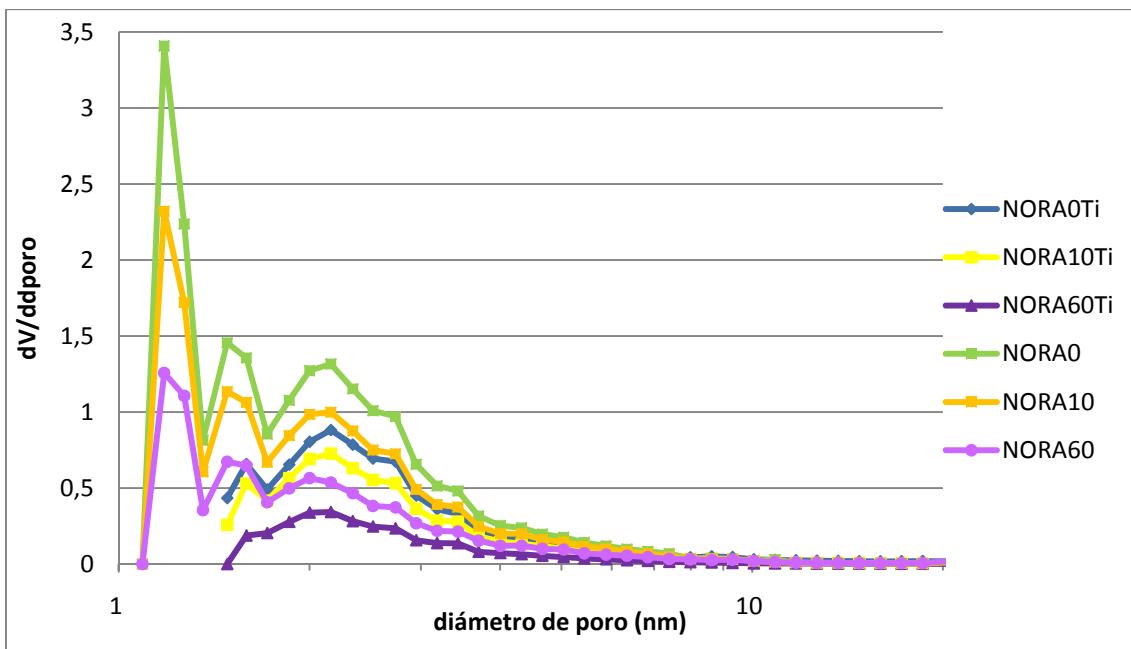


**Figura 5.9.** Isotermas de adsorción de  $\text{N}_2$  de los carbones NORA impregnados con  $\text{TiO}_2$  y de sus homólogos de partida.

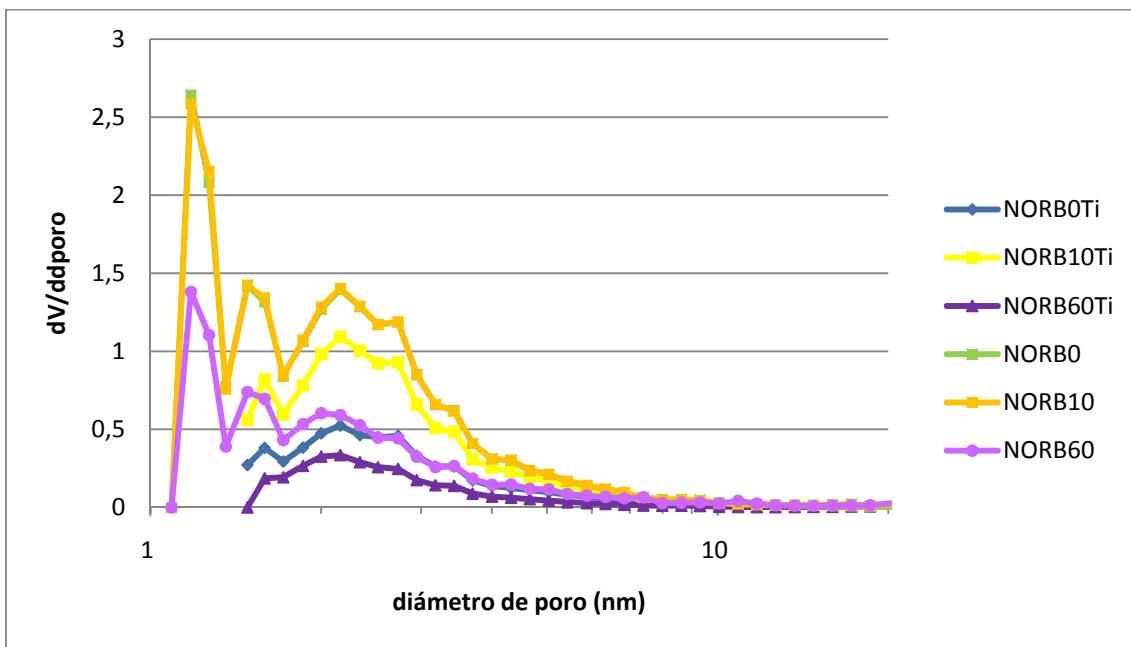


**Figura 5.10.** Isotermas de adsorción de  $\text{N}_2$  de los carbones NORB impregnados con  $\text{TiO}_2$  y de sus homólogos de partida.

Respecto a las distribuciones de tamaño de poro, en las figuras 5.11 y 5.12 se puede ver que los carbones impregnados de  $\text{TiO}_2$  han perdido microporosidad comparándolos con los carbones sin impregnar y presentan unos volúmenes menores. Se observa solo un pico en la zona microporosa, alrededor de los 1,6 nm. que en los carbones más oxidados desaparece. En la zona mesoporosa hay otro pico alrededor de los 2,2 nm.



**Figura 5.11.** Distribución de tamaños de microporos de los carbones impregnados y sin impregnar NORA obtenida con DFT aplicada a isoterma de  $\text{N}_2$ .



**Figura 5.12.** Distribución de tamaños de microporos de los carbones impregnados y sin impregnar NORB obtenida con DFT aplicada a isoterma de  $\text{N}_2$ .

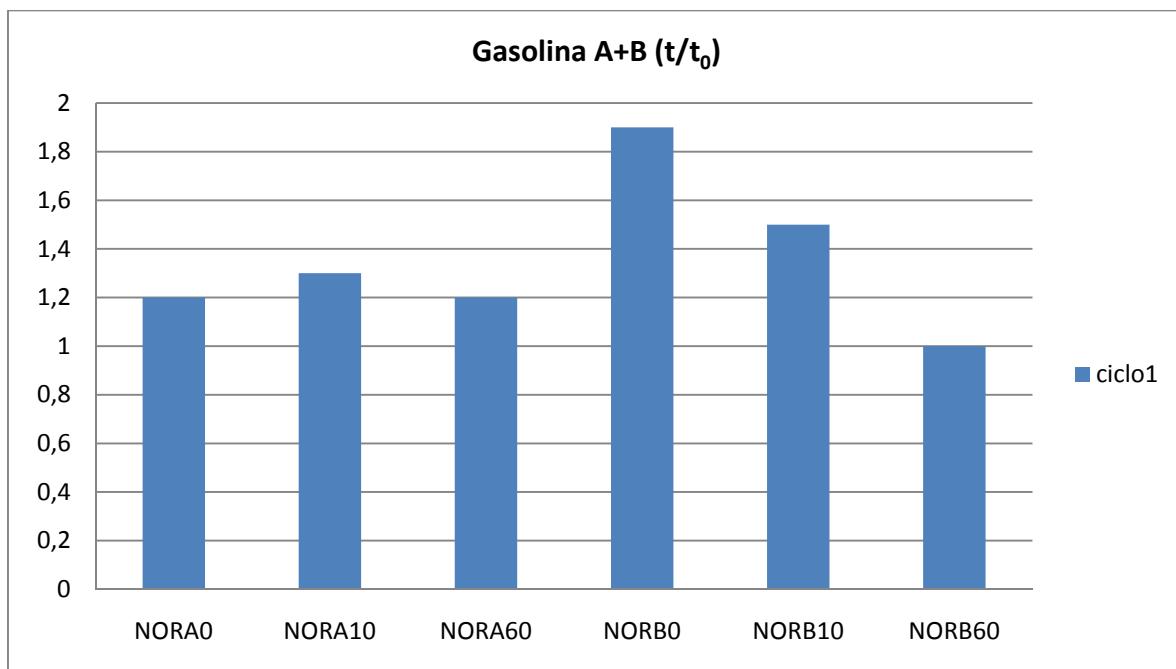
### 5.4. Resultados en el sistema de emisiones evaporativas

Se comprueba con las gasolinas la capacidad de adsorción de los carbones de partida, los que han sido oxidados con nítrico al 10 y al 60%, y los carbones mencionados anteriormente con  $\text{TiO}_2$  impregnado. En total se han usado 12 carbones activados distintos y en ausencia y presencia de un 10% de etanol. Se considera que el carbón está saturado cuando la concentración que se libera a través de él es igual o superior al 2% de la concentración inicial en el depósito del componente más volátil de la gasolina. En nuestro caso las gasolinas suponen una mezcla compleja de 5 compuestos modelo más el etanol y hemos usado como compuesto para seguir la capacidad de adsorción el isopentano. Se medirá el tiempo que le cuesta alcanzar este punto y a su vez se compara con un lecho de arena que nos servirá de blanco y cuyo tiempo será  $t_0$ . Para conseguir tiempos de experimento no demasiado largos y que permitieran realizar 1 o 2 ciclos al día el lecho de material adsorbente que se utilizó estaba compuesto por 0.2 g de carbón activado y 1.8 g de arena.

#### 5.4.1. Efecto de la oxidación, del fotocatalizador y de la presencia de etanol

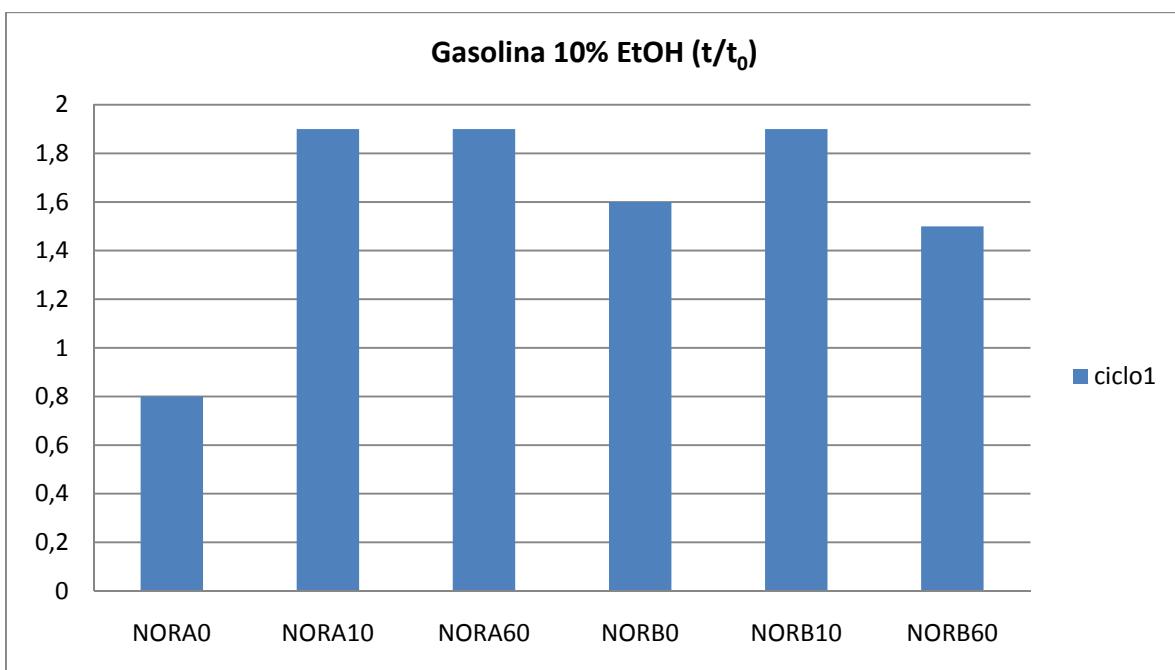
Si comparamos los carbones NORA en experimentos con gasolinas A+B, sin etanol, (figura 5.13) se observa que tienen una capacidad de adsorción similar, ligeramente mayor la del NORA10. Los carbones NORB presentan una capacidad de adsorción superior a los NORA excepto en el caso del NORB60 que es muy parecida a su homólogo NORA60. Esto puede ser debido a que durante el proceso de extrusión para formar los pellets (serie A) se usan aglomerantes que pueden cerrar la porosidad del carbón. Aunque esta porosidad sea accesible a moléculas pequeñas como el  $\text{N}_2$ , puede no serlo para moléculas mayores como las de los hidrocarburos. Por esta misma razón

NORB0 y NORB10 adsorben más (son granulares y no tienen aglomerantes) mientras que el ataque ácido al 60% ha podido destruir todo el aglomerante y la porosidad accesible en el NORA60 y NORB60 es muy similar y por lo tanto también su capacidad de adsorción.



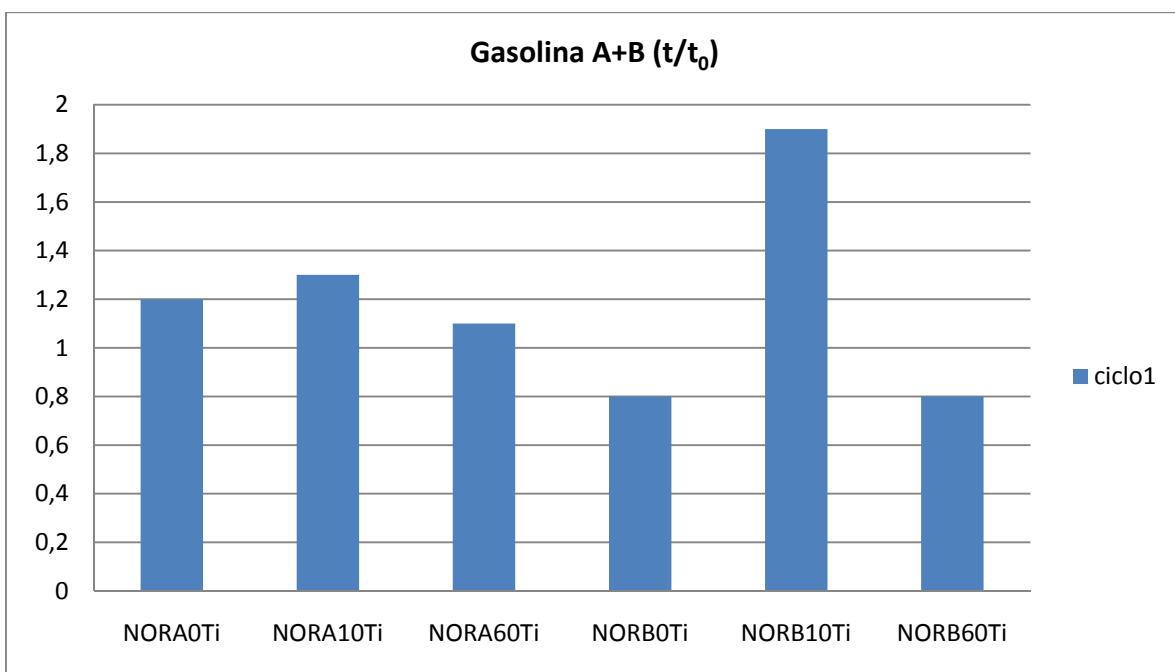
**Figura 5.13.** Relación de tiempos de los carbones NORA y NORB con gasolina sin etanol.

Cuando la gasolina contiene etanol, figura 5.14, observamos que los carbones activados originales (NORA0 y NORB0) disminuyen su capacidad de adsorción respecto al caso de la gasolina sin etanol mientras que los carbones oxidados de las mismas series mejoran su comportamiento notablemente. Esto podría ser debido a que la presencia de grupos oxigenados polares en la superficie de los carbones oxidados crea puntos preferenciales de adsorción del etanol dejando libres los puntos activos de la estructura interna para adsorber el resto de compuestos de la gasolina.



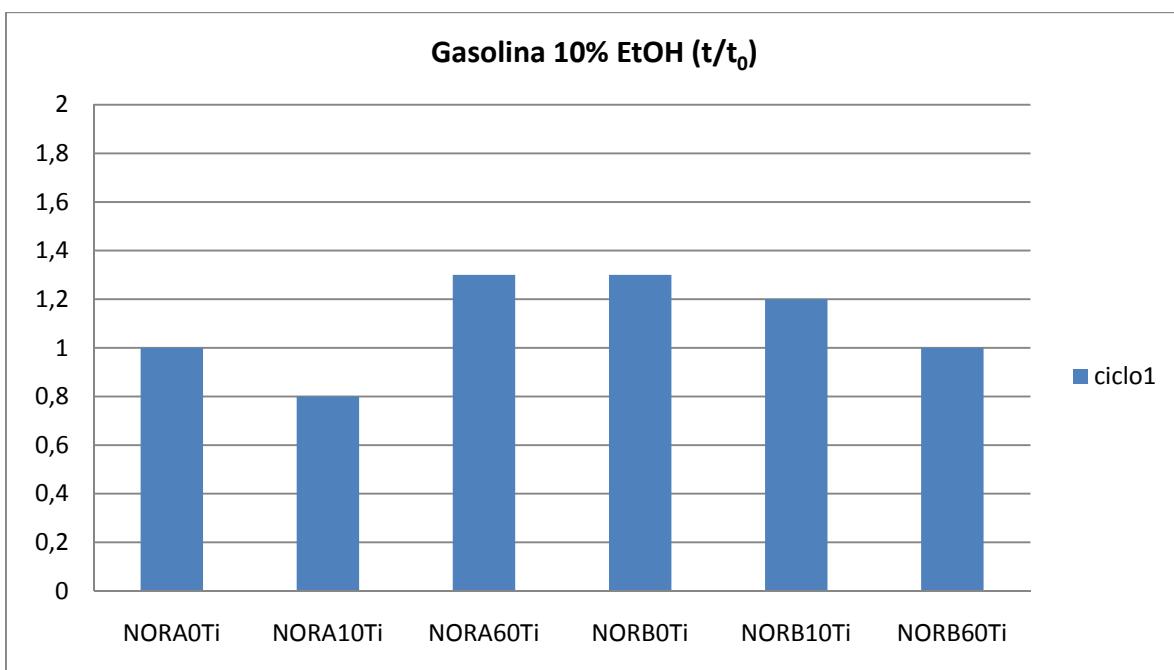
**Figura 5.14.** Relación de tiempos de los carbones NORA y NORB con gasolina con etanol.

En los carbones impregnados probados con la gasolina sin etanol, figura 5.15, se observa una disminución drástica en la capacidad de adsorción con respecto a sus homólogos sin  $TiO_2$ . Como comentamos anteriormente, este efecto es consecuencia directa de la pérdida de superficie y porosidad de los carbones durante el proceso de impregnación del  $TiO_2$ . El carbón NORB10Ti es el material que mejor capacidad de adsorción presenta y esto concuerda con que es el carbón que más área específica y volumen de poros conservó después de la deposición del photocatalizador (ver sección 5.3.1).



**Figura 5.15.** Relación de tiempos de los carbones NORA y NORB impregnados con  $\text{TiO}_2$  con gasolina sin etanol.

Si usamos gasolina con etanol para probar los carbones con  $\text{TiO}_2$  depositado, figura 5.16, no parece que mejoremos las prestaciones originales ni post-oxidación de los adsorbentes. Es decir, la mejora que obtuvimos al oxidar la superficie de los carbones y aumentar su polaridad (fig. 5.14) se pierde al depositar el  $\text{TiO}_2$  y empeorar las propiedades texturales de los materiales.



**Figura 5.16.** Relación de tiempos de los carbones NORA y NORB impregnados con  $\text{TiO}_2$  con gasolina con etanol.

Para poder comprobar la eficacia fotocatalítica y las mejoras en las propiedades de regeneración de los carbones activados con  $\text{TiO}_2$  depositado, es necesario realizar varios ciclos de adsorción/desorción acompañados de regeneración fotocatalítica del adsorbente.

#### 5.4.2. Estabilidad con el número de ciclos adsorción/desorción

A partir de los resultados obtenidos con los distintos carbones oxidados e impregnados, se elige el carbón en el que se observan mejores propiedades de adsorción, que es el NORB10Ti. Este carbón activado es utilizado en varios ciclos de adsorción/desorción para comprobar la capacidad de regeneración del mismo. Se realizan dos pruebas de 5 ciclos, regenerando en una prueba con aire después de acabar cada ciclo y en la otra con aire y luz ultravioleta para provocar la descomposición fotocatalítica de los compuestos (proceso explicado en la sección 3.3).

Se mide el tiempo que tarda en saturar el lecho de carbón en el primer ciclo y en los ciclos posteriores se calcula el rendimiento a partir de la relación de tiempo entre su tiempo de ruptura y el del primer ciclo, al que se le asocia un valor del 100% de rendimiento. En la tabla 5.5 se recogen los resultados de los ciclos regenerados con aire y en la tabla 5.6 los ciclos regenerados con aire y luz ultravioleta.

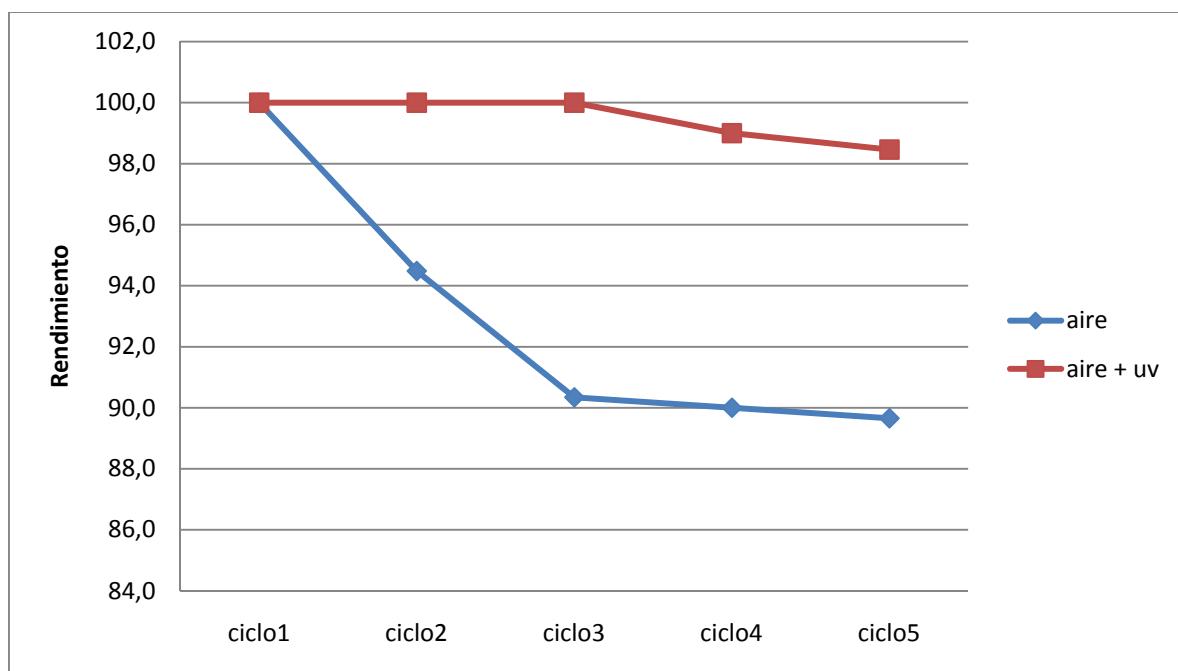
10% EtOH	0.5050 g CA		
NORB10Ti	$t_r$ (2% señal inicial)	desorción	rendimiento %
arena	46		
ciclo1	145	aire	100,0
ciclo2	137	aire	94,5
ciclo3	131	aire	90,3
ciclo4	135	aire	90,0
ciclo5	130	aire	89,7

**Tabla 5.5.** Ciclos de adsorción regenerando con aire.

10% EtOH	0.5075 g CA		
NORB10Ti	$t$ (2% señal inicial)	desorción	rendimiento %
arena	46		
ciclo1	130	aire + uv	100,0
ciclo2	130	aire + uv	100,0
ciclo3	130	aire + uv	100,0
ciclo4	114	aire + uv	99,0
ciclo5	128	aire + uv	98,5

**Tabla 5.6.** Ciclos de adsorción regenerando con aire y luz ultravioleta.

Los resultados obtenidos en los ciclos regenerados con aire y los regenerados con aire y luz ultravioleta se recogen en la figura 5.17. En los ciclos regenerados solo con aire se ve que el rendimiento del carbón baja de forma considerable en los ciclos 2 y 3 hasta un 90%, y en los dos ciclos posteriores la pérdida de rendimiento disminuye alcanzándose un valor ligeramente menor del 90%. En los ciclos regenerados con aire y luz ultravioleta no se observa ninguna pérdida de rendimiento hasta el cuarto y quinto ciclo, que se reduce ligeramente para establecerse en torno al 98%.



**Figura 5.17.** Rendimiento de los ciclos de adsorción con aire y con aire más luz ultravioleta.

Si bien, a priori, parecía que la deposición del  $\text{TiO}_2$  sobre el adsorbente perjudicaba la capacidad de trabajo de este último, la utilización conjunta del photocatalizador con la luz ultravioleta aumenta claramente la capacidad de regeneración del material compuesto (CA + photocatalizador) manteniendo un óptimo de adsorción durante un mayor número de ciclos, pese que hasta el momento no se ha realizado ningún intento por optimizar las condiciones de regeneración photocatalítica.

### 6. Conclusiones y trabajo futuro

Las principales conclusiones de este proyecto para mejorar el funcionamiento de los cánister actuales con vistas a reducir las emisiones evaporativas debidas a la introducción de biocombustibles como el etanol se pueden resumir en los siguientes puntos:

- Partiendo de materiales comerciales (Norit ©) y trabajando en su mejora de propiedades, la oxidación de la superficie del carbón activado con ácido nítrico ha sido de gran utilidad en el caso de preparar un material que vaya a ser usado no sólo como adsorbente sino también como soporte para un photocatalizador. Por una parte, la oxidación desarrolla grupos oxigenados en la superficie del carbón que posteriormente pueden jugar un papel clave en el mecanismo de la fotocatálisis de los hidrocarburos tanto favoreciendo la deposición del agua en monocapas sobre la superficie del material (el agua actúa como donor de grupos OH) como aportando los grupos OH generados en la superficie.
- La oxidación del carbón activado también aumenta la polaridad de su superficie lo cual favorece la adsorción de moléculas polares como el etanol dejando libres los centros activos interiores para las moléculas apolares (hidrocarburos). Además, esta polaridad de la superficie favorece la destrucción photocatalítica del etanol favoreciendo la regeneración del carbón activado.
- Tanto la oxidación del carbón activado como la posterior deposición del photocatalizador ( $TiO_2$ ) reducen la superficie específica así como la porosidad del adsorbente. Estos inconvenientes quedan superados por la eficacia de la regeneración photocatalítica con luz UV.

- Los materiales compuestos (carbón activado/fotocatalizador) regenerados con aire y luz UV presentan una mayor eficacia en la disminución de las emisiones evaporativas en mezclas gasolina/etanol manteniéndola constante durante un mayor número de ciclos.

A pesar de estas prometedoras conclusiones, todavía queda trabajo por desarrollar hasta llegar a la implantación de cánisters con esta tecnología y es por esto que las principales líneas de trabajo futuro las centraremos en:

- Optimizar el proceso de regeneración para realizar primero la desorción con aire para recuperar parte del combustible y posteriormente realizar la regeneración total del adsorbente con la luz UV.
- Dopar el fotocatalizador para conseguir que trabaje en el rango de la luz visible y así hacer más sencillo el posterior diseño del cánister.
- Diseño completo y funcional del nuevo cánister que incluya el material compuesto y las lámparas o fuente de luz necesarias para su regeneración.

## 7. Nomenclatura

A	Parámetro del cálculo del volumen de microporos (J/mol·K)
$a_m$	Área de la molécula de adsorbato en la monocapa (nm <sup>2</sup> )
c	Constante de la Ecuación de BET
$E_{0\text{ads}}$	Energía característica de la adsorción (J/mol)
$E_G$	Energía de banda (eV)
$h_v$	Energía de excitación (eV)
$N_a$	Número de Avogadro (moleculas/mol)
p	Presión parcial de N <sub>2</sub> (Pa)
$p_0$	Presión de saturación (Pa)
$PM_s$	Peso molecular del adsorbato (g/mol)
R	Constante de los gases ideales (J/mol·K)
$S_{\text{BET}}$	Superficie calculada por el método BET (m <sup>2</sup> /g)
T	Temperatura (K)
$t_0$	Tiempo de ruptura del lecho de arena (min)
$t_r$	Tiempo de ruptura del lecho de carbón (min)
$V_{\text{meso}}$	Volumen total de mesoporos (cm <sup>3</sup> /g)
$V_{\text{N}2}$	Volumen total de microporos (cm <sup>3</sup> /g)
$V_T$	Volumen total de poros (cm <sup>3</sup> /g)
$W_m$	Capacidad de adsorción por monocapa (g/g <sub>adsorbente</sub> )
$\beta$	Coeficiente de afinidad (Ec. De Dubinin Radushkevich)

### Siglas

BET	Brunauer, Emmett y Teller
CB	Banda de conducción
COV	Compuestos orgánicos volátiles
COVNM	Compuestos orgánicos volátiles no metano
DEA	Dietanolamina
DFT	Teoría Funcional de la Densidad
DR	Dubinin-Radushkevich
DTP	Distribución de tamaños de poro
DVPE	Presión de vapor equivalente
FID	Detector de ionización en llama
FT-IR	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier
GWC	Capacidad de trabajo de gasolina
ICP	Plasma de Acoplamiento Inductivo
TBT	Tetrabutóxido de titanio
TPD	Desorción a Temperatura Programada
TVFM	Teoría sobre Llenado del Volumen de Microporos
VB	Banda de valencia
XPS	Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos X

## 8. Bibliografía

- [1] Ames A. Grisanti, Ted R. Aulich, Curtis L. Knudson. **Gasoline Evaporative Emissions: Ethanol Effects on Vapor Control Canister Sorbent Performance.** SAE Technical Paper No. 952748.
- [2] **Air Quality Impacts of the Use of Ethanol in California Reformulated Gasoline.** Final Report to the California Environmental Policy Council. California Environmental Protection. Agency Air Resources Board. 1999.
- [3] R. Atkinson. **Atmospheric chemistry of VOCs and NO<sub>x</sub>.** Atmospheric Environment Vol. 34 (2000), pp. 2063-2101.
- [4] <http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:32001L0081:ES:NOT>
- [5] EUCHAR, JRC, CONCAWE. **Effects of Gasoline Vapour Pressure and Ethanol Content on Evaporative Emissions from Modern Cars.** European Commission. Institute for Environment and Sustainability. 2007.
- [6] B. Wahlund, J. Yan, M. Westermark. **Increasing biomass utilisation in energy systems: A comparative study of CO<sub>2</sub> reduction and cost for different bioenergy processing options.** Biomass and Bioenergy Vol. 26 (2004) pp. 531-544.
- [7] R. K. Niven. **Ethanol in gasoline: environmental impacts and sustainability review article.** Renewable & Sustainable Energy Reviews Vol. 9. (2005) pp. 535-555.

[8] S. M. Correa, E. M. Martins, G. Arbilla. **Formaldehyde and acetaldehyde in a high traffic street of Rio de Janeiro, Brazil.** Atmospheric Environment Vol. 37 (2003) pp. 23-29.

[9] R. Aulich, X. M. He, A. A. Grisanti, C. L. Knudson. **Gasoline evaporation-ethanol and nonethanol blends.** Journal of the Air and Waste Management Association Vol. 44 (1994) pp. 1004-1009.

[10] J. Liu, J.C. Crittenden, D.W. Hand and D.L. Perram. **Regeneration of Adsorbents Using Heterogeneous Photocatalytic Oxidation.** Journal of Environmental Engineering Vol. 122 (1996) pp. 707-713.

[11] K. Demeestere, J. Dewulf, H. Van Langenhove. **Heterogeneous Photocatalysis as an Advanced Oxidation Process for the Abatement of Chlorinated, Monocyclic Aromatic and Sulfurous Volatile Organic Compounds in Air: State of the Art.** Critical Reviews in Environmental Science and Technology. Vol. 37 (2007) 489-538.

[12] **Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry**, 5th Ed., Advisory Board. 1996.

[13] **World Activated Carbon.** Freedonia Group Inc. 2008.

[14] J.W. Patrick (Ed.), Edward Arnold. **Porosity in Carbons.** London, 1994.

[15] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller. **Adsorption of Gases in Multimolecular Layer.** ACS Publications Vol. 60 (1938) pp. 309-319.

[16] S. Lowell, J.E. Shields. **Powder Surface Area and Porosity**, 3rd Ed, Chapman and Hall. 1991.

[17] M.M. Dubinin, E.D. Zaverina, L.V. Radushkevich. *Zh. Fiz. Khim.* Vol. 21, (1947) p. 1351.

[18] M.M. Dubinin. **Fundamentals of the theory of adsorption in micropores of carbon adsorbents: Characteristics of their adsorption properties and microporous structures.** *Carbon* Vol. 27 (1989) pp. 457-467.

[19] M.M. Dubinin. **Chemistry and Physics of Carbon**, Walker, P.L., Marcel Dekker. 1966.

[20] C. Lastoskie, E. Gubbins, N. Quirke. **Pore Size Distribution Analysis and Networking: Studies of Microporous Sorbents.** *Studies in Surface Science and Catalysis* Vol. 87 (1994) pp. 51-60.

[21] Wenzhong Shen, Zhijie Li and Yihong Liu. **Surface Chemical Functional Groups Modification of Porous Carbon.** *Recent Patents on Chemical Engineering* Vol. 1 (2008) pp. 27-40.

[22] Wei Zhang, Linda Zou, Lianzhou Wang. **Photocatalytic TiO<sub>2</sub>/adsorbent nanocomposites prepared via wet chemical impregnation for wastewater treatment: A review.** *Applied Catalysis A: General* Vol. 371 (2009) pp. 1–9.

[23] Michael E. Zorn, Stephen O. Hay, Marc A. Anderson. **Effect of molecular functionality on the photocatalytic oxidation of gas-phase mixtures.** *Applied Catalysis B: Environmental* Vol. 99 (2010) pp. 420–427.

[24] Pierre Pichat. **Some views about indoor air photocatalytic treatment using TiO<sub>2</sub>: Conceptualization of humidity effects, active oxygen species, problem of C<sub>1</sub>–C<sub>3</sub> carbonyl pollutants.** Applied Catalysis B: Environmental Vol. 99 (2010) pp. 428–434.

[25] T. García, R. Murillo, D. Cazorla-Amorós, A.M. Mastral, A. Linares-Solano. **Role of the activated carbon surface chemistry in the adsorption of phenanthrene.** Carbon Vol. 42 (2004) pp. 1683–1689.

[26] Youji Li, Shiying Zhang, Qumin Yu, Wenbin Yin. **The effects of activated carbon supports on the structure and properties of TiO<sub>2</sub> nanoparticles prepared by a sol–gel method.** Applied Surface Science Vol. 253 (2007) pp. 9254–9258.