

**PRODUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CARBONES ACTIVADOS
OBTENIDOS A PARTIR DEL CAUCHO DE LLANTAS USADAS**

ROLANDO ANDRÉS ACOSTA FERNÁNDEZ



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2014**

**PRODUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CARBONES ACTIVADOS
OBTENIDOS A PARTIR DEL CAUCHO DE LLANTAS USADAS**

ROLANDO ANDRÉS ACOSTA FERNÁNDEZ

**Trabajo de investigación presentado como requisito para optar por el título
de Magíster en Ingeniería Química**

**Directora:
Dra. DEBORA NABARLATZ**

**Codirectora:
Dra. MARIA PAOLA MARADEI**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2014**

*A Dios por permitirme alcanzar una nueva meta en mi
vida y acompañarme en mi camino.
A mis padres por enseñarme que la perseverancia y el
esfuerzo llevan a buenos resultados.
A mis hermanas por acompañarme y compartir mis
sueños.
A mis amigos por ese gran compañerismo y compromiso.*

Rolando Andrés Acosta Fernández

AGRADECIMIENTOS

A mi directora *Debora Nabarlatz* por su acompañamiento durante el desarrollo de esta investigación, por ser más que una directora, una amiga.

A mi codirectora *Maria Paola Maradei* por su confianza y apoyo durante las diferentes actividades.

A los doctores *Vanessa Fierro* y *Alain Celzard*, por abrirme las puertas de sus laboratorios y realizar un gran aporte a mi investigación.

Al *Grupo de Investigación INTERFASE* y demás colaboradores, por el respaldo y compañerismo que nos identifica.

A *COLCIENCIAS* por el apoyo económico para mi sostenimiento, mediante la beca de “Joven investigador 2012”.

A la *Universidad Industrial de Santander* por ser una gran institución educativa y por su apoyo económico para los diferentes eventos académicos donde se presentaron los resultados del presente trabajo.

A mis amigos en el *Institut Jean Lamour* y *Epinal*, por hacer dinámica y alegre mi estadía en Francia.

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	17
1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	18
2 ANTECEDENTES	20
2.1 PRODUCCIÓN DE LLANTAS USADAS	20
2.2 COMPOSICIÓN DE LA LLANTA	20
2.3 APROVECHAMIENTO DE LLANTAS USADAS: PIRÓLISIS Y ACTIVACIÓN	21
2.3.1 Pirólisis.....	22
2.3.2 Activación.....	23
2.4 APLICACIONES DE CARBÓN ACTIVADO	28
2.4.1 Modelo cinético de pseudo primer orden	28
2.4.2 Modelo cinético de pseudo segundo orden.....	29
3 OBJETIVOS	30
3.1 OBJETIVO GENERAL	30
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	30
4 METODOLOGÍA	31
4.1 PIRÓLISIS DEL CAUCHO DE LLANTAS USADAS	31
4.1.1 Selección de materia prima.....	31
4.1.2 Reactor de pirólisis.....	31
4.1.3 Pirólisis de la llanta.....	32
4.1.4 Caracterización de productos de pirólisis.....	34
4.2 ACTIVACIÓN DE CARBÓN DE PIRÓLISIS	34
4.2.1 Selección de la materia prima	34
4.2.2 Descripción del equipo de activación	35
4.2.3 Condiciones para la activación química	35
4.2.4 Caracterización de carbones activados.....	36
4.3 EVALUACIÓN DE LOS CARBONES ACTIVADOS	38
5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	40

5.1	CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA	40
5.2	PIRÓLISIS DE LLANTAS USADAS	42
5.2.1	Rendimientos del proceso y análisis estadístico	42
5.2.2	Rendimientos de la pirólisis y composición del carbón obtenido en función de la temperatura y el tiempo de reacción	44
5.2.3	Caracterización de los productos de la pirólisis	47
5.3	ACTIVACIÓN QUÍMICA DEL CARBÓN DE PIRÓLISIS	50
5.3.1	Rendimiento y área superficial específica en función de las condiciones de proceso	51
5.3.2	Caracterización de carbones activados.....	54
5.3.3	Capacidad de adsorción de moléculas a un solo punto	56
5.4	DETERMINACIÓN DE LAS MEJORES CONDICIONES PARA LA ACTIVACIÓN CON KOH	58
5.4.1	Rendimiento de activación con KOH.....	58
5.4.2	Análisis elemental	59
5.4.3	Área superficial y porosidad	60
5.5	PRUEBAS DE APLICABILIDAD, ADSORCIÓN DE TETRACICLINA Y BISFENOL A	63
5.5.1	Cinética de adsorción.....	64
5.5.2	Isotermas de adsorción en fase acuosa.....	66
5.5.3	Análisis termodinámico de la adsorción de tetraciclina y bisfenol A.....	71
6	CONCLUSIONES GENERALES	75
7	RECOMENDACIONES	77
	REFERENCIAS	78
	BIBLIOGRAFÍA	85
	ANEXOS	92

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Composición típica de la llanta	21
Tabla 2. Condiciones de operaciones de la activación de carbones activados a partir de caucho de llantas usadas	26
Tabla 3. Condiciones de operación durante la pirólisis	33
Tabla 4. Condiciones de operación durante la activación	36
Tabla 5. Concentración inicial de las moléculas en solución	39
Tabla 6. Caracterización de la materia prima	40
Tabla 7. Rendimiento de los productos de pirólisis relacionados con los parámetros del proceso	42
Tabla 8. Propiedades físicas del aceite de pirólisis	47
Tabla 9. Composición del carbón de pirólisis	50
Tabla 10. Composición de los carbones activados obtenidos utilizando altas relaciones de impregnación con KOH a $t_{Ra}= 60 \text{ min}$	60
Tabla 11. Caracterización textural del carbón activado comercial y los carbones activados obtenidos utilizando altas relaciones de impregnación de KOH ($t_{Ra}= 60 \text{ min}$)	61
Tabla 12. Constantes de adsorción, coeficientes de correlación y cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio utilizando modelos cinéticos de pseudo primer y segundo orden	65
Tabla 13. Modelos de isotermas de adsorción aplicadas para el ajuste de datos	66
Tabla 14. Parámetros termodinámicos de la adsorción de TC y BPA sobre CK.750.5	72

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Rendimientos del producto a partir de pirólisis de llantas a diferentes temperaturas (300-1000 °C). Fuente: [9].....	22
Figura 2. Volumen de poro de carbones activados sin (a) y con (b) pretratamiento. Fuente: [22].	27
Figura 3. Reactor de pirólisis	32
Figura 4. Análisis termogravimétrico del caucho de llantas usadas.....	41
Figura 5. Rendimiento de aceite (a) y carbón (b) después de la pirólisis usando un tamaño de partícula de 1,9 mm. $N_2= 150$ mL/min; 1 atm.....	44
Figura 6. Influencia de la temperatura sobre los rendimientos de productos y composición del carbón. $t_{Rp}= 100$ min, $T_p= 0,92$ mm.....	45
Figura 7. Influencia del tiempo de reacción sobre los rendimientos de productos y composición del carbón. $T= 500^\circ\text{C}$, $T_p= 0,92$ mm.....	46
Figura 8. Características del carbón de pirólisis obtenido en función de la temperatura (a) $t_{Rp}= 100$ min, $T_p= 0,92$ mm; y el tiempo de reacción (b) $T= 500^\circ\text{C}$, $T_p= 0,92$ mm	48
Figura 9. Rendimiento de activación y área superficial específica en función de la temperatura. $R_i= 1,5$ g AA / g Pr; $t_{Ra}= 90$ min	51
Figura 10. Rendimiento de activación y área superficial específica en función del tiempo de reacción. $R_i= 1,5$ g AA / g Pr; $T_a= 700$ °C	52
Figura 11. Rendimiento de activación y área superficial específica en función de la relación de impregnación. $t_{Ra}= 90$ min; $T_a= 700^\circ\text{C}$	53
Figura 12. Adsorción de azul de metileno (AM), Tetraciclina (TC) y Bisfenol A (BPA), a un solo punto sobre los mejores carbones CA y CK. Velocidad de agitación 170 rpm, tiempo 6 h, temperatura 25 °C.	57
Figura 13. Rendimiento de activación en función de la temperatura y la relación de impregnación. $t_{Ra}= 60$ min.....	59

Figura 14. a) Isotherma de adsorción-desorción de N ₂ , b) Distribución de tamaño de poro para los carbones seleccionados	62
Figura 15. Cantidad adsorbida de TC (a) y BPA (b) sobre los carbones seleccionados en función del tiempo de contacto. Agitación: 170 rpm, T: 25 °C, pH: 6,5 – 7.5.....	64
Figura 16. Adsorción de tetraciclina (a) y bisfenol A (b) a 25°C sobre la superficie del precursor (Pr). Agitación: 170 rpm pH: 6,5 – 7,5;.....	67
Figura 17. Adsorción de tetraciclina (a) y bisfenol A (b) a 25°C sobre la superficie de CK.750.5 y CAC. Agitación: 170 rpm pH: 6,5 – 7,5.....	69

LISTA DE ANEXOS

Anexo A. Diseño de experimentos.....	92
Anexo B. Análisis de resultados para la pirólisis de llantas	94
Anexo C. Caracterización de productos de pirólisis.....	96
Anexo D. Análisis de resultados de la activación de carbones	97
Anexo E. Capacidad de adsorción de los carbones obtenidos	104
Anexo F. Análisis de la adsorción de tetraciclina y bisfenol A	107

LISTA DE NOMENCLATURA

<i>AA</i>	Agente activante
<i>AM</i>	Azul de metileno
<i>A_{TOT}</i>	Área superficial total; área BET * Rendimiento. (m ² /g Pr)
<i>B₁</i>	Energía de adsorción de la ecuación de Temkin (J/mol)
<i>BPA</i>	Bisfenol A
<i>CA</i>	Carbón activado con H ₃ PO ₄
<i>CAC</i>	Carbón activado comercial
<i>C_f</i>	Concentración final (mg/L)
<i>CK</i>	Carbón activado con KOH
<i>C_o</i>	Concentración inicial (mg/L)
<i>CP</i>	Carbón pirolítico
<i>C_s</i>	Máxima solubilidad en agua a 25 °C (g/L)
<i>Du-Ra</i>	Modelo de la isoterma de Dubinin Radushkevich
<i>Du-As</i>	Modelo de la isoterma de Dubinin-Astakov
<i>E</i>	Energía de adsorción (kJ/mol)
<i>Fr</i>	Modelo de la isoterma de Freundlich
<i>k₁</i>	Constante cinética de adsorción de primer orden (h ⁻¹)
<i>k₂</i>	Constante cinética de adsorción de segundo orden (g/(mg h))
<i>K_c</i>	Constante de equilibrio de adsorción (adimensional)
<i>K_F</i>	Constante de la isoterma de Freundlich (L/g)
<i>K_L</i>	Constante de la isoterma de Langmuir (L/mg)
<i>K_R</i>	Constante de la isoterma de Redlich-Peterson (L/g)
<i>K_{RP}</i>	Constante de la isoterma de Radke-Prausnitz (L/mg)
<i>K_s</i>	Constante de la isoterma de Sips (mg/g)
<i>K_T</i>	Constante de la isoterma de Temkin (L/g)
<i>K_{TH}</i>	Constante de la isoterma de Toth ((mg/L) Th)
<i>La</i>	Modelo de la isoterma de Langmuir
<i>m_{RP}</i>	Exponente de la isoterma de Radke-Prausnitz (adimensional)
<i>n_f</i>	Exponente de Freundlich (adimensional)

n_s	Exponente de la isoterma de Sips (adimensional)
PCS	Poder calorífico superior (MJ/kg)
pH_{PCC}	Punto cero de carga
Pr	Carbón pirolítico, seleccionado como precursor.
q_e	Cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio (mg/g)
q_{max}	Capacidad máxima de adsorción (mg/g)
q_{mRP}	Capacidad máxima de adsorción de Radke-Prausnitz (mg/g)
q_t	Cantidad de soluto adsorbido a tiempo t (mg/g)
q_{TH}	Capacidad máxima de adsorción de Toth (mg/g)
R^2	Coefficiente de correlación
$Ra-Pr$	Modelo de la isoterma de Radke-Prausnitz
$Re-Pe$	Modelo de la isoterma de Redlich-Peterson
R_i	Relación de impregnación (g AA/g)
SBR	Copolímero estireno-butadieno
Si	Modelo de la isoterma de Sips
T	Temperatura (°C)
T_a	Temperatura de activación (°C)
TC	Tetraciclina
Tem	Modelo de la isoterma de Temkin
Th	Exponente de la isoterma de Toth (adimensional)
To	Modelo de la isoterma de Toth
T_p	Tamaño de partícula (mm)
t_{Ra}	Tiempo de activación (min)
t_{Rp}	Tiempo de reacción de pirólisis (min)
V_{MES}	Volumen de mesoporo (cm ³ /g)
V_{MIC}	Volumen de microporo (cm ³ /g)
β	Exponente de la isoterma de Redlich-Peterson (adimensional)
ΔG°	Energía libre de Gibbs (KJ/mol)
ΔH°	Entalpía (KJ/mol)
ΔS°	Entropía (J/mol*K)

TITULO: PRODUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CARBONES ACTIVADOS OBTENIDOS A PARTIR DEL CAUCHO DE LLANTAS USADAS¹

Autor: ACOSTA FERNÁNDEZ, Rolando Andrés²

Palabras claves: Llantas usadas, pirólisis, activación química, valorización energética, carbones activados, adsorción fase acuosa, bisfenol A, tetraciclina.

Descripción o contenido:

El caucho de llantas usadas fue sometido a pirólisis intermedia en atmósfera inerte a una presión de trabajo de 1 bar relativo, usando un reactor de lecho fijo. Las variables de proceso como tamaño de partícula, tiempo de reacción y temperatura fueron analizadas permitiendo estudiar su impacto en el rendimiento de los productos. Se obtuvo rendimientos de 52,56%p y 39,50%p de aceite y carbón respectivamente, bajo las condiciones de operación que favorecen la producción de aceites combustibles. Se obtuvo carbón pirolítico con un área superficial específica máxima de 85,16 m²/g, con un contenido de carbono fijo de 78,55%p; aceite con un poder calorífico superior de 42,94 MJ/kg.

El carbón de pirólisis con mayor relación entre su contenido de carbono fijo y rendimiento fue activado mediante activación química con H₃PO₄ y KOH, utilizando una atmósfera inerte con N₂. Las variables de activación estudiadas fueron la temperatura, el tiempo de activación y la relación de impregnación. Los carbones activados fueron caracterizados mediante isoterma de adsorción-desorción de N₂, densidad por desplazamiento de He, análisis elemental y punto cero de carga. Fueron obtenidos carbones activados con área superficial específica entre el intervalo de 60 – 800 m²/g. Se evidencia que la activación con KOH genera un mejor desarrollo de la porosidad en los carbones.

El carbón activado con mejores características texturales fue utilizado como adsorbente en pruebas de adsorción en fase acuosa de contaminantes emergentes como el Bisfenol A y la Tetraciclina. Fueron aproximados diferentes modelos a los datos experimentales con el fin de analizar el proceso de adsorción, teniendo en cuenta la cinética, las isotermas y parámetros termodinámicos propios del proceso. Se evidencio que el carbón activado obtenido presenta una capacidad máxima de adsorción en el equilibrio de 356 mg/g y 123 mg/g de Tetraciclina y Bisfenol A, respectivamente.

¹ Trabajo de investigación, Tesis de Maestría.

² Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas, Escuela de ingeniería Química, Director: NABARLATZ, Debora Alcida, Codirector: GAUTHIER-MARADEI, María Paola.

TITLE: PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF ACTIVATED CARBON OBTAINED FROM SCRAP TIRES RUBBER¹

AUTHOR: ACOSTA FERNÁNDEZ, Rolando Andrés²

Keywords: Scrap tires, pyrolysis, chemical activation, energy recovery, activated carbons, adsorption aqueous phase, bisphenol A, tetracycline.

Description:

The rubber from used tires was subjected to pyrolysis intermediate with inert atmosphere at a pressure of 1 bar relative, using a fixed bed reactor. Process variables such as particle size, reaction time and temperature were analyzed allowing to study its impact on yield of products. Yields of 52.56 wt% and 39.50 wt% were obtained for oil and char, respectively, under operating conditions that favor the production of pyrolytic oil. Pyrolytic carbon was obtained with maximum specific surface area of 85.16 m²/g and fixed carbon content of 78.55 wt%, and oil with a calorific value of 42.94 MJ/kg.

Pyrolytic char with higher relation between fix carbon content and yield was activated by chemical activation with H₃PO₄ and KOH, using and inert atmosphere of N₂. Activation variables such as temperature, activation time and impregnation ratio were analyzed. Activated carbons were characterized by adsorption-desorption isotherm of N₂, density by helium displacement, elemental analysis and point zero charge. Activated carbons with specific surface area between 60 – 800 m²/g were obtained. Activation with KOH showed a better development of porosity in the activated carbon, regarding the use of the activation with H₃PO₄.

Activated carbon with better textural characteristics was used as adsorbent applying adsorption tests in aqueous phase of emerging pollutants as Bisphenol A and tetracycline. Different models were approximated to experimental data in order to analyze the adsorption process, taking into account the kinetics, isotherms and thermodynamic parameters of the process. Finally, the tire activated carbon has a maximum adsorption capacity at equilibrium of 356 mg/g and 123 mg/g of Tetracycline and Bisphenol A, respectively.

¹ Research work, Master Thesis.

² Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas, Escuela de ingeniería Química, Director: NABARLATZ, Debora Alcida, Codirector: GAUTHIER-MARADEI, María Paola.

INTRODUCCIÓN

Hoy en día, la creciente demanda de bienes de consumo ha generado un aumento, tanto en el uso de recursos naturales, así como una mayor generación de residuos de todo tipo. Por estas razones, la reutilización de materiales y/o productos que han alcanzado su vida útil ha estado adquiriendo una importancia cada vez mayor, tanto porque el manejo y el control de los residuos sólidos se dificultan por las grandes cantidades generadas, así como por la creciente escasez de recursos naturales. Como ejemplo de esta situación, un tipo específico de residuos que actualmente registra un volumen creciente es la generación de llantas usadas a nivel mundial, acumuladas principalmente en las zonas de disposición final de basuras de distintas ciudades, generando un grave problema ambiental. Este tipo de residuo es uno de los contaminantes ambientales más importantes de nuestros días y su degradación a la intemperie lleva una cantidad de años aún indeterminada [1]. Es por esto que en muchos países se han aprobado legislaciones que faciliten el control y la reducción del impacto ambiental a corto y mediano plazo.

Para facilitar la disposición final de las llantas desechadas se han establecido metodologías desde su apilamiento hasta su incineración para la producción de energía. Adicionalmente, se han propuesto diferentes alternativas para el aprovechamiento de las llantas usadas tales como la obtención de combustibles, precursores de productos químicos y la recuperación de algunos compuestos fundamentales, entre otros. El aprovechamiento energético del caucho de llantas usadas así como la obtención de productos con valor agregado, es de gran importancia para realizar un aporte a nuevas alternativas de disposición final y valorización de residuos; permitiendo dar solución a la problemática de aglomeración de residuos que sufren procesos de degradación prolongados.

1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En el caso particular de Colombia, de acuerdo con estudios realizados por el Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial "la generación de residuos de llantas de automóvil, camioneta, camión y buseta se estima en 61 mil toneladas al año, como resultado del consumo de 4.500.000 llantas en el mismo periodo" [2]. La mayoría de estos residuos están dispuestos en sitios ilegales y/o no permitidos, y en muchos casos se evidencia la quema abierta para la extracción del acero, creando un grave problema de contaminación ambiental. Esta práctica produce contaminantes tales como dioxinas, furanos, xilenos, toluenos, óxidos de nitrógeno, monóxido de carbono, anhídrido sulfuroso con emisión de metales pesados en sus formas oxidadas y solubles, todos ellos altamente tóxicos, por lo que se cataloga como una actividad prohibida.

Teniendo claro lo anterior, dicha Entidad establece los "Sistemas de Recolección Selectiva y Gestión Ambiental de Llantas Usadas" en la Resolución 1457 de 2010 [3]. Partiendo de esto, es evidente la necesidad de plantear y estudiar nuevas alternativas que permitan dar disposición técnica de alta viabilidad ambiental con posibilidades de aprovechamiento económico a los residuos de este tipo generados día a día.

Las llantas son diseñadas para ser extremadamente resistentes a la degradación física, química y biológica. Esto convierte los procesos de degradación en etapas muy complejas, debido a que la estructura química de la llanta impide su reciclaje aplicando calor para darles una nueva forma, tal como sucede con los materiales termoplásticos [4]. La pirólisis se ha planteado como uno de los procesos tecnológicos apropiados para el aprovechamiento y valorización del caucho de llantas usadas, obteniendo un alto porcentaje de aceite y material carbonoso luego

de su degradación, lo que la convierte en una gran fuente de materia prima para la elaboración de sustitutos energéticos y adsorbentes como el carbón activado.

La composición química de la llanta involucra la presencia de diferentes compuestos, y su estructura física compacta dificulta el desarrollo de la porosidad del material debido a que el negro de humo tiene una estructura rígida que obstaculiza la accesibilidad de los agentes activantes al inhibir la reacción con estos. Las características fisicoquímicas y posibilidades de aplicación de los carbones activados están estrechamente ligadas a la naturaleza del precursor y las condiciones de operación durante la pirólisis y la activación, tales como el tamaño de partícula del precursor, el flujo o concentración de agente activante, tipo de activación, temperatura del proceso, tiempo de reacción, entre otros [5]–[7].

En la mayoría de los casos estudiados se han obtenido carbones activados con diferencias marcadas en la porosidad y demás características del producto final [8], [9]. Estas características determinan su capacidad de adsorción; por lo que la necesidad de producir buenos adsorbentes a bajo costo permite visualizar este producto como una alternativa para la adsorción de compuestos altamente contaminantes en fase acuosa.

Por estas razones, en el presente trabajo de investigación se pretende realizar un estudio experimental que permita evaluar la influencia de las diferentes variables en el proceso de pirólisis para obtener las mejores condiciones de producción de aceite combustible y carbón pirolítico, así como las que influyen en la etapa de activación de los carbones pirolíticos, utilizando caucho de llantas usadas como materia prima. Adicionalmente, se espera evaluar las posibles aplicaciones de los carbones activados obtenidos para ser utilizados como adsorbentes a nivel industrial.

2 ANTECEDENTES

2.1 PRODUCCIÓN DE LLANTAS USADAS

De acuerdo con reportes de grandes asociaciones productoras de caucho y llantas, la producción anual de llantas equivale a 1,4 billones de unidades, lo que corresponde a un estimado de 17 millones de toneladas de llantas usadas por año [10]. China, los países de la Unión Europea, Estados Unidos, Japón e India producen la mayor cantidad de llantas de desperdicio, alrededor del 88% del número total de llantas recolectadas en el mundo [11]. La eliminación de las llantas en desuso es una problemática económica y ambiental para los países en desarrollo. Se estima que 2,5 millones de toneladas por año son generadas en la Unión Europea, 2,5 millones de toneladas en América del Norte, mientras en Japón se desechan alrededor de 1 millón de toneladas [11]. En el caso de Colombia este valor se aproxima a las 61 mil toneladas por año, de acuerdo con el Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial [2].

2.2 COMPOSICIÓN DE LA LLANTA

Las llantas están constituidas principalmente por caucho, siendo éste casi la mitad de su peso. Los elastómeros o cauchos son materiales poliméricos cuyas dimensiones pueden variar según sea el tipo de esfuerzo al que son sometidos, volviendo a su forma cuando el esfuerzo se retira. La matriz de caucho más utilizada para la llanta es el copolímero estireno-butadieno (SBR), en el que la porción de caucho es de aproximadamente 25% en peso de estireno, o una mezcla de caucho natural y SBR [12]. Todos los tipos de caucho poseen diferentes propiedades, pero también algo en común: luego de ser vulcanizados pueden ser muy duraderos, por lo que necesitan una gran cantidad de tiempo para

su degradación. La combinación se realiza de modo que los cauchos naturales aportan elasticidad y los sintéticos, estabilidad térmica.

Tabla 1. Composición típica de la llanta

COMPONENTE	%p
SBR	62,1
Negro de Carbono	31,0
Aceite Extendedor	1,9
Óxido de Zinc	1,9
Ácido Esteárico	1,2
Azufre	1,1
Aceleradores	0,7

Fuente [13]

Además del caucho, las llantas están compuestas por rellenos reforzantes, como el negro de humo, el cual está formado por partículas muy pequeñas de carbono, que aumenta la resistencia a la tracción, a la torsión y al desgaste. Las llantas poseen fibras reforzantes, textiles y de acero, tales como algodón, nylon y poliéster, que aportan resistencia al material. Durante su manufactura se utilizan agentes vulcanizantes como el azufre para entrecruzar las cadenas de polímero en el caucho, además de acelerantes, como los compuestos órgano-sulfurados, benzotiazol y derivados, óxido de zinc y ácido esteárico; y agentes retardantes como el N-nitroso difenilamina, antioxidantes o antiozonizantes[13]. La composición típica de la llanta se presenta en la Tabla 1.

2.3 APROVECHAMIENTO DE LLANTAS USADAS: PIRÓLISIS Y ACTIVACIÓN

En la actualidad son pocas las alternativas de valorización de llantas usadas implementadas en países en vía de desarrollo. Procesos como la pirólisis, la gasificación y la combustión han sido planteadas como tecnologías que permiten

la valorización energética (producción de aceites) y la elaboración de materiales de alto valor comercial como el carbón activado. Teniendo en cuenta lo anterior el proceso de valorización del caucho de llantas usadas usualmente se desarrolla en dos etapas, la primera considerada como la etapa de desvolatilización en atmósfera inerte o pirólisis, que permite obtener combustible y carbón de baja porosidad, y la segunda etapa que permite el desarrollo de la porosidad de la matriz de carbón obtenida por medio de activación física o química.

2.3.1 Pirólisis

El proceso de pirólisis es la descomposición térmica de macromoléculas en ausencia de oxígeno para la obtención de productos de menor peso molecular (líquidos, gases y carbón residual). Estos productos pueden ser útiles como combustibles o materias primas para otros procesos. Los experimentos de pirólisis se llevan a cabo usualmente en un rango de temperatura entre 400 – 900°C. Los rendimientos típicos de este proceso son: 33- 38 % de sólido carbonoso, 38- 55 % líquidos y 10- 30 % de gas [9], [12].

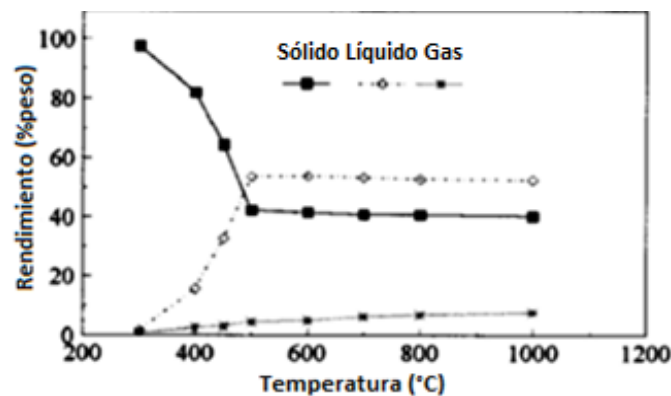


Figura 1. Rendimientos del producto a partir de pirólisis de llantas a diferentes temperaturas (300-1000 °C). Fuente: [9]

La Figura 1 muestra que la reacción de descomposición comienza alrededor de los 300°C y finaliza completamente cerca de los 500°C. A esta última temperatura

el rendimiento de material sólido es del 42% en peso, sin embargo al incrementar la temperatura a valores cercanos a 1000°C, se observa una disminución de un 2% debido al arrastre de material volátil en la corriente gaseosa.

Ahora bien, el rendimiento del proceso hacia la obtención de material sólido carbonoso, se incrementa con temperaturas bajas y descensos en la velocidad de calentamiento durante la pirólisis, mientras que el área superficial del sólido muestra una tendencia opuesta. Los carbones preparados a bajas temperaturas retienen una gran cantidad de material volátil que dan como resultado bajas áreas superficiales y los preparados a excesivas temperaturas pueden sinterizar y perder área superficial [14]. Generalmente las áreas superficiales reportadas de los carbones producidos por pirólisis con atmósfera inerte están en el rango de 30 a 90 m²/g [15].

2.3.2 Activación

Teniendo en cuenta el rango de áreas superficiales mencionadas, es necesario realizar un proceso de activación que permita maximizar el área superficial específica y el rendimiento del material, debido a que su porosidad es demasiado baja como para que sea un adsorbente útil semejante a los presentados comercialmente. La activación de carbones se lleva a cabo fundamentalmente mediante dos metodologías: la activación física y la activación química.

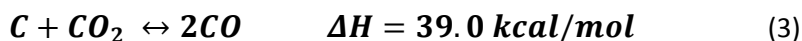
La activación física consiste en exponer la materia prima ante un agente oxidante, generalmente vapor de agua, aire, CO₂ o una mezcla de estos gases (gasificación parcial). El proceso físico también se conoce como activación térmica a pesar que la activación se produce debido a una reacción (química) del agente activante, además de mantener el proceso a una temperatura constante (800 – 1100°C). El control de la temperatura es crítico ya que si está fuera del rango mencionado, la velocidad de la reacción es demasiado lenta, reduciendo el

tamaño de partícula y dejando el interior inactivo. Lo que se consigue con este tipo de activación es que se desprendan las partes más reactivas de la matriz del carbón como óxido y dióxido de carbono, dependiendo de la naturaleza del gas empleado y de la temperatura de activación, mientras que paralelamente pueden tener lugar reacciones de formación de dióxido de carbono e hidrógeno.

La activación con vapor se lleva a cabo a temperaturas entre 850 - 950°C en ausencia de oxígeno ya que su presencia provoca una disminución en el rendimiento a carbón y en la porosidad [16], [17]. La gasificación del material carbonizado con vapor tiene lugar mediante la reacción endotérmica (1) y paralelamente, el vapor reacciona exotérmicamente por la superficie del carbón mediante la reacción (2).



La activación con CO₂ (reacción (3)) implica una reacción con mayores necesidades energéticas en comparación con la del vapor (reacción (1)) y requiere temperaturas más elevadas (850 – 1100°C) [6], [17]. Al ser el CO₂ una molécula de mayor tamaño que la del agua, se produce una difusión más lenta a través de la estructura porosa del carbón, disminuyendo así la cantidad de microporos. En este caso, la reacción de activación es:



La formación de CO puede aumentar la velocidad de su quimisorción en los centros activos, tal y como sucede con el hidrógeno en la activación física por vapor.

En la activación química, el material precursor se somete a una impregnación con un agente químico activante que degrada el material orgánico. En la impregnación, generalmente se utiliza una solución concentrada que se mezcla con el material inicial y se deja actuar durante un tiempo determinado a una temperatura inferior a 100°C. En algunos casos, la mezcla se realiza cuando el agente activante está en estado sólido, y por tanto, no es necesaria la impregnación. Transcurrido este período, se aplica un proceso térmico en ausencia de oxígeno, en un rango de temperaturas entre 400°C y 900°C [17]. En esta etapa, la impregnación química deshidrata la materia prima y aromatiza el carbón creando una estructura porosa tridimensional rígida favorecida por el entrecruzamiento de la matriz del carbón activado [18]. En este tipo de activación, es necesaria una etapa posterior de lavado del carbón activado para eliminar los restos del agente activante.

Los agentes químicos activantes más utilizados son el hidróxido de sodio y potasio, ácido fosfórico, cloruro de zinc y ácido sulfúrico, aunque también se utiliza el sulfuro de potasio, hidróxido de tiocianato de potasio, carbonatos metálicos y cloruros de calcio, hierro y magnesio [17], [19], [20]. Estos activantes tienen en común que son agentes deshidratantes que influyen en la descomposición que tiene lugar durante el proceso de pirólisis a la vez que inhiben la formación de alquitranes, ácido acético y metanol, entre otras especies, y aumentan la producción de carbón. Diversos autores han estudiado la activación química de carbones utilizando como precursor caucho de llantas usadas. La Tabla 1 presenta un comparativo de datos de operación y características del carbón activado preparado bajo diferentes condiciones.

Tabla 2. Condiciones de operaciones de la activación de carbones activados a partir de caucho de llantas usadas

Referencia	Precursor	Agente Activante	R _i ¹	T _a (°C) ²	t _{Ra} (h) ³	BET (m ² /g)	Rendimiento (%p)	Área total (m ² /g de precursor)	V _{MIC} (cm ³ /g)	V _{MES} (cm ³ /g)
[4]	CP ⁴	Vapor	-	800	3	720	-	-	-	0,92
[6]	CP (800°C, 60min)	Vapor	600 (mL/min)	900	2	1317	12,5	164,62	0,47	1,25
[6]	CP (800°C, 60min)	CO ₂	Vapor/N ₂ (85:15, v/v)	850	3	496	39	193,44	0,20	0,30
[15]	CP (500°C, 60 min)	Vapor	680 (mL/min)	850	3	755	31,4	237,07	0,22	0,68
[15]	CP (500°C, 60 min)	Vapor	680 (mL/min)	850	1	430	66,8	287,24	0,13	0,23
[19]	CP (600°C, 45 min)	Vapor	500 (mL/min)	900	1	1031	-	-	0,28	-
[19]	Caucho de llanta	KOH	1 g KOH/1 g	900	1,5	820	-	-	0,43	-
[21]	CP (700°C, 5°C/min)	Vapor	400 (mL/min)	925	10,5	1070	36,8	393,76	0,55	-
[22]	CP (500°C, 120 min)	CO ₂	-	950	8	787	18,9	-	0,31	0,57
[22]	CP (500°C, 120 min)	H ₂ SO ₄ - CO ₂	-	950	8	740	53,6	-	0,294	0,461
[23]	CP (700°C, 30 min)	CO ₂	0,039 m/s con 100% CO ₂	900	4	1011	-	-	0,31	1,25
[24]	Llanta	KOH	4 g KOH/1 g MP	800	1	574	-	-	0,52	0,49
[25]	CP (600°C)	Vapor	600 (mL/min)	880	1	948	30,5	289,14	0,615	-

¹ Relación de adición de agente activante; ² Temperatura de activación; ³ Tiempo de activación; ⁴ Carbón Pirolítico

Como se puede observar, las condiciones de activación más severas (temperatura, tiempo de activación) se utilizan normalmente en las activaciones físicas. El uso de diferentes tipos de activación favorece ciertas propiedades del producto final adecuándolo para una determinada aplicación. En el caso particular de los procesos de activación física con pre o pos tratamiento químico, se favorece el desarrollo del área superficial, debido en parte, al desarrollo más acentuado de la microporosidad [15], [22]. Por otro lado, la activación física en un determinado rango de temperaturas, favorece el desarrollo de la mesoporosidad y por tanto, la utilización de este tipo de carbones será diferente a los obtenidos por activación química [22]. La Figura 2, presenta el comportamiento del desarrollo de la porosidad, así como el área superficial durante la activación de carbones. Los dos procesos usan como agente activante CO_2 , sin embargo uno utiliza un pretratamiento químico con H_2SO_4 (Figura 2b).

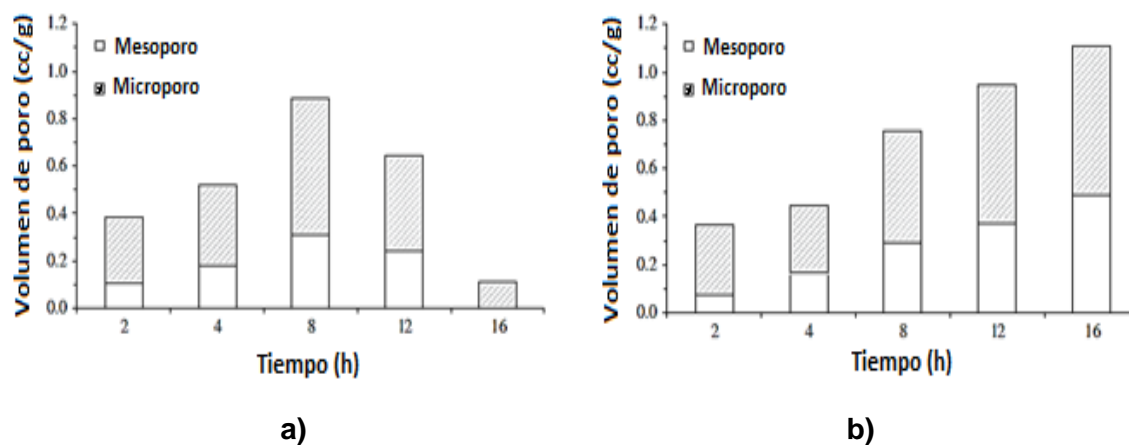


Figura 2. Volumen de poro de carbones activados sin (a) y con (b) pretratamiento.

Fuente: [22].

El pretratamiento con agentes químicos facilita el proceso de generación de microporos en el material, así como aumenta el área superficial respecto al tiempo. Sin embargo los tiempos de activación son muy largos, debido a la baja reactividad del agente utilizado; mientras que en la activación sin pretratamiento

se evidencia un tiempo de activación donde las características fisicoquímicas encuentran su máximo.

2.4 APLICACIONES DE CARBÓN ACTIVADO

El carbón activado es un adsorbente muy versátil ya que sus características (el tamaño y distribución de poro, y la química superficial) pueden ser controladas durante su proceso de producción. En la actualidad los carbones activados tienen múltiples usos, tanto en fase gaseosa como líquida, aunque su mayor área de aplicación es en fase líquida. Dependiendo del agente activante utilizado y de las condiciones de pirólisis aplicadas, se obtienen carbones con propiedades físicas y químicas diferentes. Así, por ejemplo, los carbones más mesoporosos se han utilizado para el tratamiento de efluentes líquidos contaminados con metales pesados [20], [26]–[28], colorantes [4], [22], [29], [30], compuestos orgánicos no iónicos (NOC), etc. y los carbones más microporosos, en efluentes tanto líquidos como gaseosos, para la eliminación de contaminantes, así como el almacenamiento de gases [8], [19], etc.

Los datos experimentales del proceso de adsorción pueden ser analizados mediante diferentes modelos que permiten describir el comportamiento de la interacción entre el adsorbente y el adsorbato durante la adsorción; los modelos cinéticos describen la capacidad de adsorción en función del tiempo de contacto.

2.4.1 Modelo cinético de pseudo primer orden

El modelo cinético de primer orden es también conocido como el modelo de Lagergren y es uno de los más extensamente usados para la adsorción de soluto de una solución acuosa [31]. Se puede representar con la siguiente ecuación:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (4)$$

Esta ecuación puede ser integrada usando las condiciones iniciales $q=0$ cuando $t=0$, obteniendo:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (5)$$

Donde k_1 es la constante cinética de la adsorción de primer orden (h^{-1}), y q_e y q_t (mg adsorbato/ g adsorbente) representan la cantidad de soluto adsorbida en el equilibrio y a un tiempo t , respectivamente.

2.4.2 Modelo cinético de pseudo segundo orden

El modelo cinético de segundo orden puede ser representado por la ecuación diferencial siguiente [31]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (6)$$

Usando la condición inicial $q=0$ cuando $t=0$ e integrando, la siguiente ecuación es obtenida:

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (7)$$

Donde q_e y q_t tienen el mismo significado anterior, y k_2 es la correspondiente constante cinética ($\text{g}/(\text{mg min})$).

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GENERAL

Realizar un estudio experimental que permita evaluar las mejores condiciones de producción, así como la influencia de las diferentes variables de proceso en la obtención de aceite y carbones activados a partir del caucho de llantas usadas.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Analizar la producción de aceite y carbón mediante la pirólisis de llantas usadas, permitiendo la selección de regiones operacionales que favorezcan la valorización energética del residuo.
- Evaluar las variables que influyen el proceso de activación química de los carbones, tales como tiempo de activación, relación de impregnación y temperatura de activación, maximizando las características del producto obtenido tales como rendimiento y área superficial.
- Realizar la caracterización fisicoquímica del aceite de pirólisis, así como de los carbones activados obtenidos.
- Evaluar el desempeño de los carbones activados obtenidos en pruebas de adsorción en modo batch de contaminantes emergentes tales como Tetraciclina y Bisfenol A.

4 METODOLOGÍA

El desarrollo de la investigación se dividió en cuatro partes fundamentales, de la siguiente forma: pirólisis, activación, caracterización y evaluación; que permitieron realizar un análisis del aprovechamiento del caucho de llantas usadas:

4.1 PIRÓLISIS DEL CAUCHO DE LLANTAS USADAS

4.1.1 Selección de materia prima

La materia prima fue obtenida de llantas trituradas utilizadas para el mantenimiento de canchas sintéticas. El caucho de llanta fue tamizado y se caracterizó mediante análisis próximo y análisis elemental; la densidad aparente se determinó para cada uno de los tamaños de partícula obtenidos por separado.

Para el tamizado se utilizó un equipo marca Sieve Shaker equipado con mallas tipo Tyler número 12, 16, 18, 20 y 35; obteniendo seis diferentes granulometrías. La densidad aparente se determinó midiendo el peso de un volumen determinado de materia prima en una probeta graduada por triplicado.

El análisis próximo se realizó por termogravimetría, utilizando N_2 como gas de arrastre. El análisis se realizó utilizando una balanza termogravimétrica ATG 2050, marca TA Instruments siguiendo la norma ASTM D7582. Por último, el análisis elemental se realizó usando un equipo de análisis marca LECO, modelo TruSpec Micro siguiendo la norma ASTM D-5373-08.

4.1.2 Reactor de pirólisis

El reactor empleado para la pirólisis es un reactor tubular vertical, con una longitud de 54 cm elaborado en acero inoxidable AISI 316L, con diámetros interno y

externo de 3,5 y 3,9 cm, respectivamente. El calentamiento del reactor es generado por un horno tubular equipado con una resistencia eléctrica, que tiene una potencia máxima de 2400 W a 220 V, elaborado en ladrillo refractario con carcasa de acero inoxidable, el cual cuenta con una rampa de calentamiento de 30°C/min.

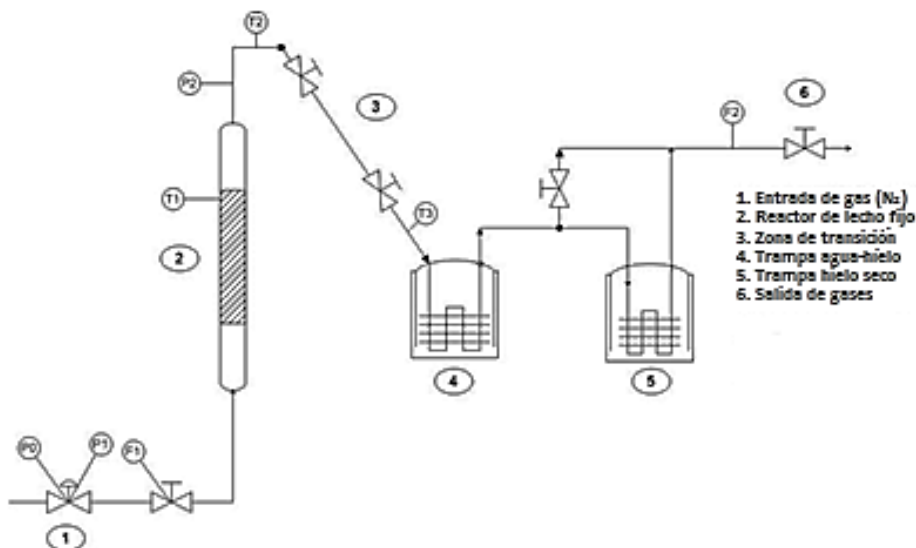


Figura 3. Reactor de pirólisis

El gas inerte (N₂), se alimenta por la parte inferior del reactor a una presión de trabajo de 1 bar relativo, con un flujo de 200 mL/min. Los gases producidos por la reacción son arrastrados al sistema de enfriamiento, el cual que cuenta con trampas elaboradas en acero inoxidable, selladas herméticamente y cargadas con hielo seco. En las trampas de enfriamiento se recupera el aceite de pirólisis producto de la condensación y los gases no condensables son arrastrados hacia la salida.

4.1.3 Pirólisis de la llanta

Con el fin de identificar la influencia de las condiciones del proceso de pirólisis sobre el rendimiento y las características de los productos, se seleccionaron las

variables y los rangos presentados en la Tabla 3. Estos intervalos fueron seleccionados con base en el análisis bibliográfico realizado y presentado en la Tabla 2.

Tabla 3. Condiciones de operación durante la pirólisis

Variable	Rango	Sigla
Temperatura [°C]	500 - 640	T
Tiempo de reacción [min]	20 - 180	t_{Rp}
Tamaño de partícula [mm]	0,9 - 2,3	T_p

Los experimentos realizados fueron llevados a cabo por duplicado, utilizando condiciones de presión de 1 bar relativo y longitud de lecho de 15 cm. Las variables fueron distribuidas en 11 puntos experimentales. Inicialmente, se empleó la metodología simplex con 4 pruebas aleatorias para identificar las mejores condiciones de operación y realizar las demás pruebas. Posteriormente se llevó a cabo un análisis paramétrico donde se redefinieron las condiciones de operación con el fin de evidenciar de forma más precisa la influencia de las factores en tres diferentes niveles; las condiciones experimentales utilizadas se presentan en el Anexo A. Para identificar la prueba respectiva se usarán las siglas P.X.Y.Z, que representan el proceso de pirólisis (P), T (X), T_p (Y) y t_{Rp} (Z), respectivamente.

La puesta en marcha del equipo y el proceso de experimentación se realizaron siguiendo los protocolos de operación de la unidad piloto estandarizados con anterioridad. Los rendimientos de carbón y aceite de pirólisis fueron cuantificados por gravimetría mientras que el rendimiento del gas fue obtenido por diferencia con el balance de masa considerando un porcentaje de pérdidas inherentes al proceso del 5%, el cual fue estimado mediante pruebas preliminares.

4.1.4 Caracterización de productos de pirólisis

El aceite y carbón de pirólisis fueron caracterizados, mientras que la corriente de gases sólo fue cuantificada, debido a que no se contó con un sistema de recolección de gases, así como el equipo de caracterización requerido.

El **aceite de pirólisis** fue caracterizado realizando mediciones de poder calorífico superior (PCS), viscosidad, densidad real y acidez. La determinación del PCS se realizó con una bomba calorimétrica Parr 6200 siguiendo la norma ASTM D5865. La viscosidad se determinó con un viscosímetro Brookfield con cámara para baja viscosidad, empleando 12 mL de aceite, con revoluciones intermedias y a temperatura ambiente (25°C). La densidad real se determinó por gravimetría utilizando un picnómetro de 5 mL. Finalmente, la acidez se midió mediante titulación ácido-base con hidróxido de sodio siguiendo la norma UNE-EN ISO660.

El **carbón de pirólisis** fue caracterizado por análisis próximo, determinación de densidad aparente y área superficial específica. Los dos primeros análisis fueron llevados a cabo de manera similar a los descritos en la sección 5.1.1., mientras que el área superficial se determinó por adsorción de N₂ utilizando la isoterma planteada por Brunauer–Emmett–Teller, BET. Para tal fin se utilizó usado un equipo NOVA 1200, usando nitrógeno gaseoso a 1 atm de presión en un baño de N₂ líquido a -196°C.

4.2 ACTIVACIÓN DE CARBÓN DE PIRÓLISIS

4.2.1 Selección de la materia prima

Para identificar las mejores condiciones de activación, se seleccionaron las condiciones del proceso de pirólisis que dieron como resultado un carbón con una mejor relación entre el rendimiento y el contenido de carbono fijo en su composición (P_r). El P_r fue caracterizado por análisis próximo, densidad aparente y

área superficial tal como se describe en la sección anterior. Adicionalmente a esta muestra se le determinó su composición elemental, densidad real y punto cero de carga (pH_{PCC}).

Se realizó el análisis elemental utilizando un equipo Vario EL-Cube con columna intercambiable para la determinación de carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y oxígeno (CHNS-O). La densidad real se determinó mediante desplazamiento de gas, utilizando helio en un picnómetro AccuPyc II 1340. Por último para el pH_{PCC} se empleó una técnica de inmersión para determinar el punto donde la densidad de carga eléctrica es igual a cero, técnica descrita en detalle en la sección 5.2.4.

4.2.2 Descripción del equipo de activación

La activación del carbón pirolítico se realizó utilizando un horno tubular horizontal Thermolyne Type 21100 con sistema de control de temperatura. Dentro del horno se dispone de un reactor tubular de acero inoxidable con longitud de 80 cm y diámetro interno de 2,9 cm. Todos los experimentos se realizaron utilizando una rampa de calentamiento de 25°C/min en atmósfera inerte de N_2 con un flujo estándar de 150 mL/min.

4.2.3 Condiciones para la activación química

De acuerdo con la revisión bibliográfica realizada anteriormente (ver Tabla 2) se seleccionaron como variables de proceso la temperatura, tiempo de activación y relación de impregnación agente activante /carbón pirolítico. Con el fin de realizar una evaluación de la influencia del tipo de agente activante (ácido o básico) se utilizaron H_3PO_4 y KOH como agentes activantes. En todos los experimentos se usó una atmósfera inerte de N_2 durante el proceso de calentamiento. Los intervalos utilizados para dichas variables son presentados en la Tabla 4.

Los rangos de operación se seleccionaron con el fin de evidenciar el efecto de los tres factores (variables de proceso) sobre los productos; por tal motivo se utilizó un

diseño de experimentos con una estructura compuesta central, que permite realizar 17 pruebas experimentales con réplicas por triplicado en su punto central, para cada uno de los agente activantes elegidos. Las condiciones experimentales planteadas se presentan en el Anexo A. Luego de activados, los carbones fueron neutralizados con HCl 0,1 N o NaOH 0,1 N según fuera el caso, lavados con agua destilada hasta pH neutro, secados en estufa a 105°C y por último pesados para determinar el rendimiento luego de la activación.

Tabla 4. Condiciones de operación durante la activación

Variable	Rango	Sigla
Temperatura [°C]	600 - 800	T _a
Tiempo de reacción [min]	60 - 120	t _{Ra}
Relación de impregnación [g AA / g Pr*]	0,9 - 2,3	R _i

*AA: Agente activante; Pr: Precursor

Para identificar las condiciones de activación del respectivo carbón se usarán las siglas CX.Y.Z.V, que representan las condiciones del proceso, donde X es el tipo de agente activante (K= KOH, A= H₃PO₄), Y es T_a, Z es R_i y V es t_{Ra}, respectivamente.

4.2.4 Caracterización de carbones activados

La caracterización de los carbones activados fue realizada en las instalaciones del Institut Jean Lamour en la ciudad de Epinal, Francia. Para cada carbón se determinó su densidad, análisis elemental, pH_{PCC}, área superficial y capacidad de adsorción.

La densidad real de los carbones activados se determinó mediante desplazamiento de gas, utilizando He en un picnómetro AccuPyc II 1340. El análisis elemental se realizó utilizando un equipo Vario EL-Cube con columna intercambiable que proporciona el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y oxígeno (CHNS-O). La técnica está basada en la completa e

instantánea oxidación de la muestra mediante una combustión con oxígeno puro en exceso a una temperatura aproximada de 1000°C. Como resultado de la combustión los compuestos de carbono se convierten en dióxido de carbono, el hidrógeno se transforma en vapor de agua, el azufre en dióxido de azufre y los óxidos de nitrógeno se reducen a N₂ [32].

El pH_{PCC} es el valor de pH al cual un sólido sumergido en un electrolito muestra una carga eléctrica neta igual a cero en la superficie, lo que significa que a ese pH la carga de los sitios superficiales positivos es igual a la de los negativos. Para este caso se ha empleado la técnica por inmersión para la cual se preparan diferentes suspensiones del carbón activado en una proporción constante con una disolución de electrolito, y se ajusta el pH a diferentes valores. Luego de 24 horas se mide el pH del filtrado de la suspensión [33], [34].

La adsorción física de gases y vapores en sólidos es una de las técnicas más usadas para el estudio de la textura porosa de sólidos de todo tipo. En la caracterización de la textura porosa de un sólido los parámetros a determinar son la superficie específica, el volumen de poros y la distribución de tamaño de poros. Las isothermas de adsorción-desorción se obtienen usando nitrógeno a -196°C a una presión relativa (P/P₀) que va desde 10⁻⁷ hasta 0,995. En este caso, el área superficial específica y demás características de la porosidad se calcularon mediante la determinación de la isoterma BET [35], utilizando un equipo 3Flex Micromeritics con una presión de trabajo de 1 atm. El volumen de mesoporos se determinó por el método BJH y el volumen de microporos se halló mediante el método t-plot [36]. El volumen total de poro se toma de la medida del nitrógeno adsorbido a la presión relativa (P/P₀) de 0,995. Por último, la distribución de tamaño de poro se determinó usando el método NLDFIT (Non lineal density functional theory) [37].

4.3 EVALUACIÓN DE LOS CARBONES ACTIVADOS

La evaluación de la aplicabilidad de los carbones activados obtenidos se realizó en dos etapas de la siguiente forma:

- Adsorción de moléculas en un solo punto

Con el fin de realizar un comparativo de la capacidad de adsorción de los diferentes carbones elaborados durante la investigación, se utilizó para la adsorción Azul de metileno (*AM*, 82 %p., R-A Chemicals), Tetraciclina (*TC*, 98 %p., Sigma Aldrich) y Bisfenol A (*BPA*, 99% p., Sigma Aldrich), como moléculas de referencia. Durante el proceso se realizaron mezclas de un volumen de 25 mL de solución patrón de concentración 200 mg/L de *AM*, 200 mg/L de *TC*, y 100 mg/L de *BPA*, según fuera el caso, con 25 mg de carbón seco. Las mezclas fueron agitadas durante un periodo de 6 horas a 170 rpm, manteniendo la temperatura constante a 25°C. Posteriormente fueron filtradas por gravedad y la concentración residual de contaminante fue determinada por espectrofotometría UV/Vis. La capacidad de adsorción se calcula como [38]:

$$q = \frac{v(C_0 - C_f)}{m} \quad (8)$$

Donde C_0 y C_f son la concentración inicial y final de la molécula (mg L^{-1}), v es el volumen de la solución (L) y m es la masa del adsorbente (g).

- Análisis del proceso de adsorción de Tetraciclina y Bisfenol A

Para estas pruebas, se seleccionó el carbón activado obtenido con mayor relación entre el área superficial y el rendimiento, el Pr y un carbón activado comercial (CAC, Hydroarco C, Norit), para analizar la cinética y el comportamiento de la adsorción de *TC* y *BPA* sobre estos materiales. Para los diferentes experimentos de adsorción se utilizaron 25 mL de solución, con concentración conocida, tal como se resume en la Tabla 5. La solución se mezcló con 25 mg de Pr o 12,5 mg

de carbón activado, según sea el caso. El tiempo de mezcla fue elegido dependiendo de la cinética de adsorción de cada material; la mezcla se mantuvo con agitación constante a 170 rpm en un baño termostático. Por último, la influencia de la temperatura sobre la adsorción se analizó a 15, 25 y 35°C. Todas las pruebas se realizaron por duplicado.

Tabla 5. Concentración inicial de las moléculas en solución

	Material	Tetraciclina (mg/L)	Bisfenol A (mg/L)
<i>Cinética</i>	Pr	100	100
	CX,Y,Z,V*	300	200
	CAC	300	200
<i>Isoterma de adsorción</i>	Pr	20 - 100	5 - 80
	CX,Y,Z,V*	50 - 300	30 - 200
	CAC	50 - 300	30 - 200

*CX,Y,Z,V: Sigla del mejor carbón activado obtenido, según condiciones de proceso.

Los resultados obtenidos fueron aproximados a diferentes modelos de equilibrio de adsorción [39]–[41], los cuales se encuentran resumidos en la Tabla 13, en la sección de análisis de resultados.

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA

La materia prima utilizada para los experimentos fue el caucho de llanta triturada, el cual fue tamizado y sus fracciones caracterizadas. De las fracciones resultantes se seleccionaron 4 tamaños de partícula, distribuidos entre el intervalo de 0,8 a 2,0 mm, las cuales se presentan con su respectiva densidad aparente en el Anexo B. La densidad aparente se utilizó para determinar la cantidad de material necesario para formar el lecho del reactor de pirólisis. La información obtenida del análisis próximo y elemental del caucho de la llanta se presenta en la Tabla 6. Como puede observarse, este material presenta un alto contenido de material volátil y bajo porcentaje de cenizas. La muestra cuenta con alto contenido de carbono de manera similar a lo presentado por algunos autores [37], [42]. Sin embargo, se observa una variación en el contenido de cenizas, oxígeno, nitrógeno e hidrógeno respecto a lo reportado, lo cual principalmente se debe al tipo de llanta utilizada [36].

Tabla 6. Caracterización de la materia prima

	Llantas usadas	Valores típicos en la literatura	
		[37]	[42]
Volátiles* (% p.)	66,2	63,0	62,3
Cenizas (% p.)	6,2	9,3	4,3
Carbono fijo (% p.)	27,6	--	32,7
N (% p.)	1,7	0,3	0,3
C (% p.)	86,0	87,6	85,3
H (% p.)	7,5	7,6	0,3
S (% p.)	1,6	2,01	2,3
O (% p.)	3,2	3,1	0,01

* Base seca

Mediante el análisis termogravimétrico fue posible identificar los principales valores de temperatura en los cuales se presenta el proceso de descomposición térmica en atmósfera de N_2 . La Figura 4 muestra la pérdida de peso durante la descomposición del caucho de llanta con respecto a la temperatura. Esta degradación se lleva a cabo principalmente hasta los $470^\circ C$, donde se evidencia una pérdida de peso aproximada del 63%, producto de la eliminación de la mayor parte de volátiles presentes en la muestra inicial. A partir de esta temperatura la pérdida de peso sólo representa un 2,5 %p. hasta $800^\circ C$. En la figura se pueden identificar tres pérdidas de masa principales, la primera entre un rango de temperaturas de 100 y $250^\circ C$, la segunda entre 250 y $350^\circ C$, y la tercera entre 350 y $470^\circ C$. De acuerdo con Betancur *et al.* [5] la primera pérdida se atribuye al secado de las partículas y la descomposición de algunos aditivos, la segunda a la ruptura de las moléculas de caucho natural y la tercera a la descomposición del polímero estireno-butadieno.

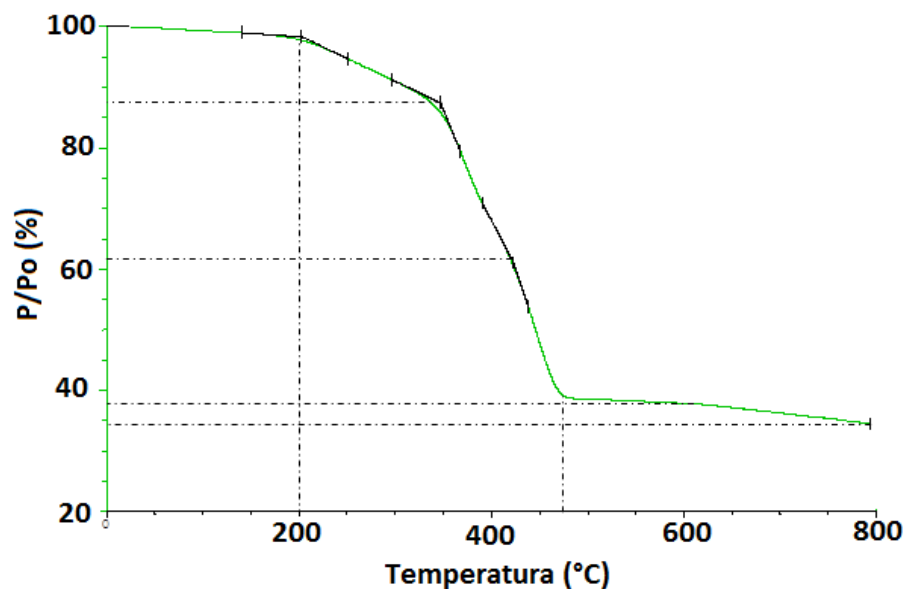


Figura 4. Análisis termogravimétrico del caucho de llantas usadas

5.2 PIRÓLISIS DE LLANTAS USADAS

5.2.1 Rendimientos del proceso y análisis estadístico

La pirólisis intermedia del caucho de llantas se llevó a cabo variando los parámetros del proceso tales como temperatura, tiempo de reacción y tamaño de partícula, obteniendo los respectivos rendimientos de gases, líquidos y sólidos mencionados en la Tabla 7. A partir de estos datos se establecieron modelos lineales generalizados que permiten definir los rendimientos de los productos líquidos (aceite) y sólidos (carbón), en función de las variables experimentales estudiadas (T , t_{Rp} , T_p).

Tabla 7. Rendimiento de los productos de pirólisis relacionados con los parámetros del proceso

Prueba*	Rendimientos		
	Aceite (%p)	Carbón (%p)	Gas (%p)
P.500.0,9.180	52,5 ± 1,63	38,9 ± 1,05	8,5 ± 2,68
P.535.1.140	51,4 ± 0,06	39,6 ± 0,18	8,9 ± 0,13
P.570.1,4.100	49,8 ± 0,89	40,1 ± 0,05	10,1 ± 0,84
P.600.1,9.60	50,4 ± 0,41	39,8 ± 0,17	9,8 ± 0,24
P.637.2,3.20	52,6 ± 0,97	39,5 ± 0,03	7,9 ± 1,00
P.500.0,9.140	50,9 ± 1,62	39,9 ± 2,80	9,1 ± 1,18
P.500.0,9.100	41,9 ± 1,08	50,1 ± 2,02	7,9 ± 0,94
P.600.0,9.100	47,4 ± 0,36	38,5 ± 0,30	14,1 ± 0,06
P.550.0,9.100	49,9 ± 0,30	42,2 ± 1,99	7,9 ± 2, 29
P.550.1,9.100	49,2 ± 0,03	40,4 ± 0,26	10,4 ± 0,29
P.550.1,4.100	47,6 ± 0,51	40,3 ± 0,24	12,1 ± 0,27

*Parámetros experimentales de pirólisis P.T.T_p.t_{Rp}

Mediante análisis de varianza (ANOVA) se determinó el grado de significancia de las variables independientes sobre los rendimientos mencionados. Los resultados del análisis ANOVA así como el modelo asociado son presentados en el Anexo B.

ANOVA para el rendimiento de aceite pirolítico. El análisis estadístico determina un valor-p para T de 0,0014, indicando que ésta es la variable de proceso que tiene más influencia sobre el rendimiento del aceite, de manera similar a lo reportado por Raj *et al.* [43]. El t_{Rp} , por el contrario, presenta una menor significancia con valor-p superior a 0,05, estando por debajo del 95 % de confianza en el ajuste del modelo determinado. Igualmente, el T_p y sus respectivas interacciones con las demás variables tienen valores-p superiores a 0,1 lo que evidencia que este parámetro es insignificante sobre la variable de respuesta deseada, dentro de los rangos seleccionados de trabajo.

ANOVA para el rendimiento de carbón. El sólido carbonoso es recolectado luego de la parada, enfriamiento y descarga del reactor. El análisis ANOVA realizado para los rendimientos de carbón pirolítico presenta nuevamente un valor-p alto (0,1222) para la variable T_p , indicando su poca influencia sobre la variable respuesta. En cuanto al t_{Rp} se observa que es la variable con mayor significancia estadística sobre la respuesta con un valor-p $<0,0001$, seguida de la variable T con valor-p de 0,0011.

Teniendo en cuenta la información suministrada por el análisis ANOVA, es posible estudiar la combinación más favorable de las variables influyentes. La Figura 5 presenta las gráficas de contorno con las zonas más favorables para la producción de aceite y carbón durante la pirólisis.

Como puede observarse, usando bajas temperaturas y tiempos de reacción prolongados, así como altas temperaturas y tiempos de reacción cortos, se

favorece la producción de aceite; como es de esperarse, con el uso de las mismas condiciones el rendimiento de carbón es bajo.

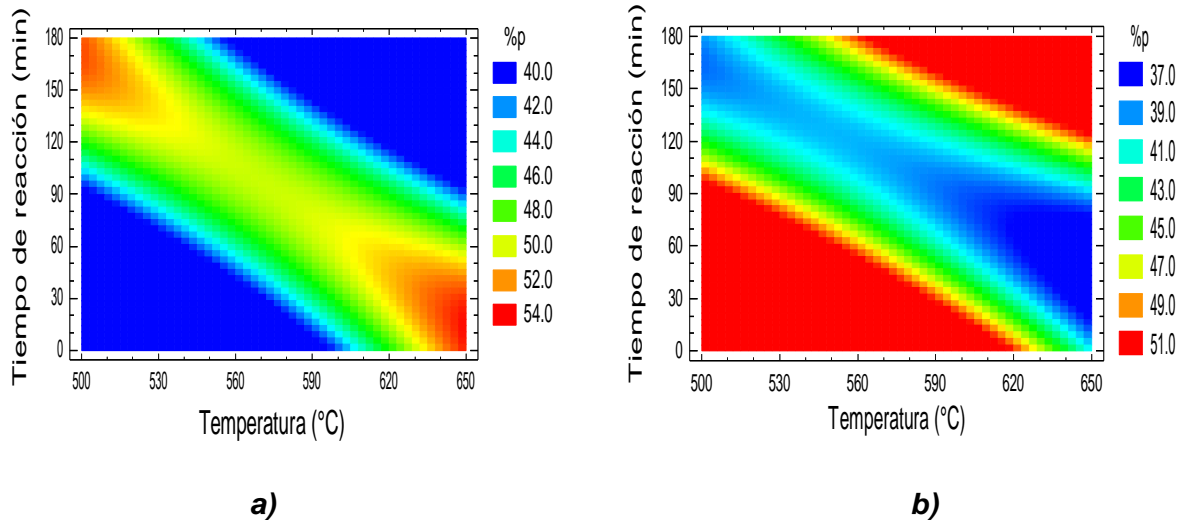


Figura 5. Rendimiento de aceite (a) y carbón (b) después de la pirólisis usando un tamaño de partícula de 1,9 mm. $N_2 = 150 \text{ mL/min}$; 1 atm.

Teniendo en cuenta que el aceite de pirólisis es el producto con mayor potencial energético, se identifican las condiciones de pirólisis $T = 637^\circ\text{C}$, $t_{Rp} = 20 \text{ min}$, donde se obtiene un rendimiento máximo de aceite del 52,6 %p., acompañado de 39,5 %p. de carbón y 7,9 %p. de gases. Este rendimiento de aceite es mayor al reportado por algunos autores a condiciones de operación similares usando pirólisis flash e intermedia (38,2 %p. [44]; 25,3 %p. [43]); o hidropirólisis (41,9 %p. [45]).

5.2.2 Rendimientos de la pirólisis y composición del carbón obtenido en función de la temperatura y el tiempo de reacción

Se analizó la influencia de las variables de pirólisis con mayor significancia estadística (temperatura y tiempo de reacción). La Figura 6 presenta la influencia de la temperatura (500, 550 y 600°C), sobre los rendimientos de aceite, carbón y

gas, usando un tiempo de reacción de 100 min; así como la composición final del carbón pirolítico. Como puede observarse, a 500°C se obtiene un alto porcentaje de sólido carbonoso mayor al 50,0 %p. Sin embargo, a estas condiciones la composición del carbón de pirólisis presenta un alto contenido de material volátil (29,6 %p.), lo que permite afirmar que la descomposición del caucho de llanta es incompleta, tal como ha sido reportado para pirólisis a 400°C [37].

Al incrementar la temperatura en 50°C, esto representa una disminución del rendimiento del carbón en 7,9 %p. y un incremento del rendimiento de aceite en una proporción similar. A 600°C, el contenido de material volátil presente en el carbón es equivalente a 6,7 %p., representando una alta descomposición del caucho de llanta. De acuerdo con lo reportado por algunos autores, el uso de temperaturas superiores a 600°C, no representa grandes cambios en el rendimiento de carbón [42], [43]. Adicionalmente, se observa un aumento en el rendimiento de gas (53,3 %) con el incremento de la temperatura de 550 a 600°C, lo que puede ser atribuido al craqueo térmico de los productos volátiles durante el proceso.

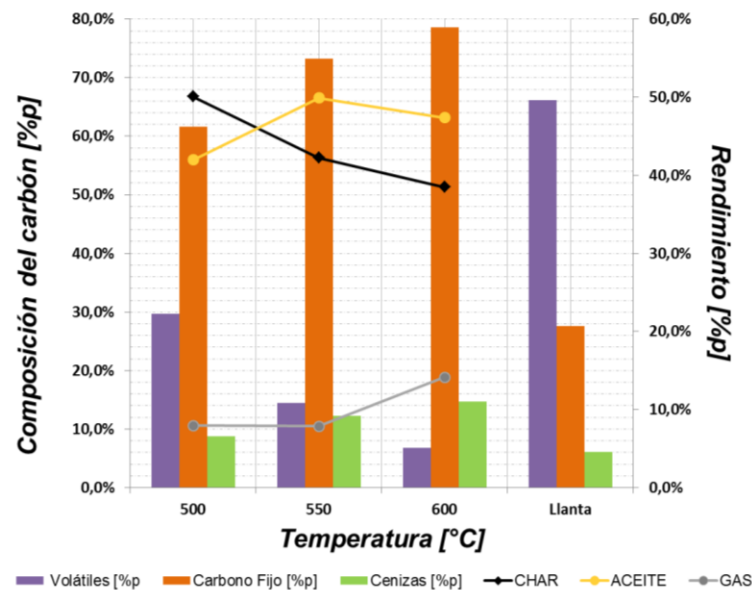


Figura 6. Influencia de la temperatura sobre los rendimientos de productos y composición del carbón. $t_{Rp}= 100 \text{ min}$, $T_p= 0,92 \text{ mm}$

La Figura 7 presenta la influencia del tiempo de reacción, la cual se analizó usando un intervalo de 100 a 180 min a temperatura constante de 500°C y tamaño de partícula promedio de 0,9 mm. Tal como se puede observar, a tiempos de reacción cortos el proceso de descomposición es incompleto. Un incremento en el tiempo de reacción genera un aumento del 9,0 %p. en el rendimiento de aceite, alcanzando 50,9 %p., valor similar al reportado para pirólisis batch usando un reactor de lecho fijo similar al de este trabajo [46]. La diferencia entre los valores del rendimiento de aceite y carbón obtenidos con 140 y 180 min difieren tan sólo en 1,3 %p., en promedio; lo que representa un cambio poco significativo con respecto al incremento en el tiempo de pirólisis. Con el uso de 140 min como tiempo de reacción, es posible remover la mayor cantidad de material volátil presente en el precursor, obteniendo un material sólido con alto contenido de carbono fijo (78,4 %p.) y bajo contenido de volátiles (8,0 %p.), favoreciendo la producción de aceite de pirólisis.

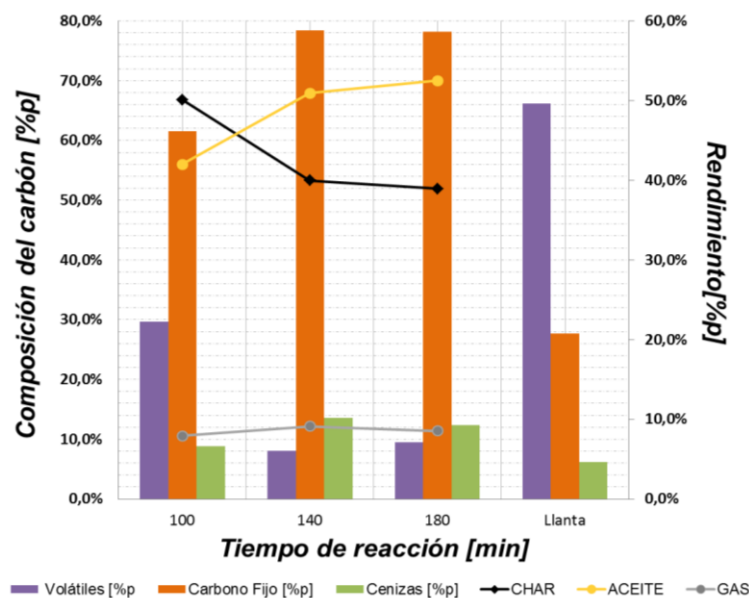


Figura 7. Influencia del tiempo de reacción sobre los rendimientos de productos y composición del carbón. $T = 500^{\circ}\text{C}$, $T_p = 0,92 \text{ mm}$

5.2.3 Caracterización de los productos de la pirólisis

5.2.3.1 Caracterización del aceite de pirólisis

Para la caracterización del aceite de pirólisis se analizó la influencia de las variables del proceso sobre las características del aceite, tales como poder calorífico superior (PCS), viscosidad y densidad, y los principales resultados se presentan en la Tabla 8. De acuerdo con esta información, la variación de las condiciones de operación no representa un cambio significativo en las características del aceite obtenido. Por estas razones, es posible afirmar que el aceite de pirólisis obtenido cuenta con un PCS promedio de 42,94 MJ/kg, valor similar a lo reportado por algunos autores [43], [47] y cercano al reportado para el diesel comercial.

Para este trabajo se utilizó el concepto de rendimiento energético ($PCS \text{ (MJ/kg)} \times \text{rendimiento de aceite (\%p.)}$) [48], el cual representa la cantidad de energía que se puede obtener por unidad másica de caucho de llanta de desecho. En este caso, el rendimiento energético es equivalente a 22,72 (MJ/kg), valor calculado con el máximo rendimiento de aceite de pirólisis obtenido.

Tabla 8. Propiedades físicas del aceite de pirólisis

		Viscosidad (1×10^{-3} Pa.s)	Densidad (g/cm ³)	PCS (MJ/kg)
T (°C)				
t_{RP} = 100 min	500	2,14 ± 0,03	0,96 ± 0,02	42,46
	550	2,26 ± 0,04	0,92 ± 0,05	43,39
	600	2,20 ± 0,04	0,92 ± 0,03	42,96
t_{RP} (min)				
T = 500°C	100	2,14 ± 0,03	0,96 ± 0,04	42,46
	140	2,08 ± 0,04	0,91 ± 0,05	43,50
	180	2,26 ± 0,02	0,90 ± 0,02	43,27
Diesel comercial [46], [49]		2,87	0,84	45,60

Igualmente, la densidad y la viscosidad del aceite no se ven afectadas por el cambio de los parámetros del proceso. El aceite de pirólisis tiene una densidad real promedio de $0,95 \text{ g/cm}^3$ y viscosidad de $2,29 \cdot 10^{-3} \text{ Pa.s}$, lo que representa mayor densidad y menor viscosidad que el diesel comercial; estos valores son similares a los reportados para aceites obtenidos usando el mismo precursor [50]. Finalmente, el aceite presenta una acidez de $0,96 \text{ mg KOH/g}$, un valor superior al límite permisible para el uso de diesel ($0,50 \text{ mg/KOH}$) [51].

5.2.3.2 Caracterización del carbón de pirólisis

La influencia de las condiciones del proceso sobre la composición de los carbones obtenidos se presenta en las Figuras 6 y 7, mientras que las demás características de los carbones obtenidos son presentadas en el Anexo C. La influencia de las variables sobre el desarrollo del área superficial específica y la capacidad de adsorción de AM fue analizada y se presenta en la Figura 8.

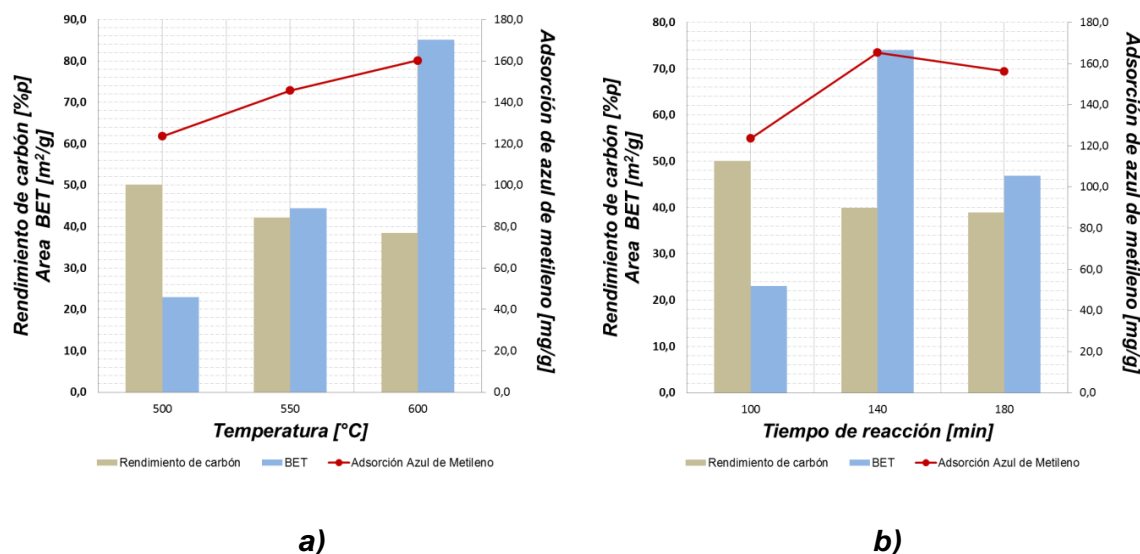


Figura 8. Características del carbón de pirólisis obtenido en función de la temperatura (a) $t_{Rp} = 100 \text{ min}$, $T_p = 0,92 \text{ mm}$; y el tiempo de reacción (b) $T = 500^\circ\text{C}$, $T_p = 0,92 \text{ mm}$

El incremento en la temperatura del proceso (ver Figura 8a), representa un incremento en el grado de conversión durante la reacción de descomposición. Las

áreas superficiales del carbón de pirólisis obtenido varían desde 23 a 85 m²/g. El máximo desarrollo de la porosidad se obtiene a 600°C, similar a lo reportado por Mikulova *et al.* [42]. El desarrollo de la porosidad es directamente proporcional al incremento en la descomposición del precursor. Con el decrecimiento en el rendimiento de carbón, se observa un aumento en el desarrollo del área superficial y, por consiguiente, un incremento en la capacidad de adsorción de AM.

El incremento en la temperatura desde 500 a 600°C representa un aumento del 30% en la capacidad de adsorción del material, alcanzando un valor de 160,23 mg AM/g de carbón; valor inferior a lo reportado por Li *et al.* [46] de 204 mg AM/g para adsorciones a un solo punto. En la Figura 8b, se observa que el desarrollo de la porosidad es limitado por el uso de tiempos de reacción prolongados en la pirólisis, generando posible inestabilidad y expansión de las paredes de los poros del carbón, lo que causa pérdida de área superficial. De la misma manera, Mui *et al.* [52] reporta un decrecimiento del área superficial y volumen de poro luego de los 120 min de reacción, usando condiciones similares de operación (T= 500°C).

Por otra parte, teniendo en cuenta el análisis realizado en la sección 6.2.2 y los resultados presentados en el Anexo C (Tabla 1.C), se seleccionó el carbón con una mejor relación entre el rendimiento y el contenido de carbono fijo como materia prima para la producción de los carbones activados. Esta relación garantiza la remoción de la mayor parte de volátiles presentes en la muestra y la producción de aceite de pirólisis. El carbón P.570.1,4.100 cumple con las características mencionadas anteriormente y su composición se presenta en la Tabla 9; a partir de la siguiente sección este carbón será identificado como precursor para los carbones activados (Pr).

El carbón seleccionado presenta un aumento en el contenido de carbono fijo y cenizas, con respecto al contenido presente en el caucho de la llanta. Así mismo, el contenido de azufre en el carbón es similar al reportado para productos de

pirólisis realizada en los rangos de operación seleccionados en este trabajo (2,3 y 2,1 %p.) [52], [53]. De acuerdo con lo anterior el contenido final de azufre en el carbón de pirólisis seleccionado equivale aproximadamente al 43,0 %p. del azufre presente en la materia prima.

Tabla 9. Composición del carbón de pirólisis

Muestra	Volátiles (%p.)	Cenizas (%p.)	Carbono fijo (%p.)	N (%p.)	C (%p.)	H (%p.)	S (%p.)	O (%p.)
Caucho de llanta	66,2	6,2	27,6	1,7	86,0	7,5	1,6	3,2
P.570.1,4.100*	6,9	13,8	78,9	0,4	79,7	0,7	2,2	3,3

*T= 570 °C, T_{Rp}= 100 min, T_p= 1,9mm

5.3 ACTIVACIÓN QUÍMICA DEL CARBÓN DE PIRÓLISIS

De acuerdo con lo descrito en la sección anterior, el carbón de pirólisis seleccionado para la activación se obtuvo a una temperatura de 570°C, 100 min de tiempo de reacción y un tamaño de partícula promedio de 1,9 mm. El carbón de pirólisis fue activado, lavado y secado, para luego determinar los respectivos rendimientos de activación. Estos resultados se presentan en el Anexo D. La activación se realizó utilizando H₃PO₄ (CA) y KOH (CK) como agente activante, respectivamente. En general, se obtienen rendimientos entre 81 y 100 %p. para los CA, siendo el promedio de estos valores mayor al obtenido por los CK, dado que estos se encuentran entre 54 y 99 %p. Los valores de rendimiento tienen una desviación estándar de 1,5 y 0,9, para los carbones CA y CK, respectivamente. El comportamiento del rendimiento de los carbones CA se atribuye a que durante la activación con H₃PO₄, el fosfato puede quedar incluido como metafosfatos en la estructura carbonosa, lo que se refleja en mayores valores de rendimiento [54]; mientras que los carbones CK pueden contener residuos del KOH utilizado.

Los carbones activados obtenidos se caracterizaron analizando la influencia de las condiciones de proceso sobre el área superficial de los carbones, tal como lo presentan las siguientes secciones:

5.3.1 Rendimiento y área superficial específica en función de las condiciones de proceso

La Figura 9 presenta la tendencia del rendimiento y área superficial respecto al cambio en la temperatura del proceso, usando un tiempo de reacción y relación de impregnación constantes. Para el caso de los carbones CK se observa un incremento del área superficial con el incremento de la temperatura, mientras que los carbones CA no presentan una tendencia directamente proporcional con esta variable. Las Figuras del Anexo D (1.D (a) y (b)) relacionan el área superficial en función de la temperatura a dos relaciones de impregnación diferente, nuevamente no se observa una tendencia clara entre el área superficial respecto a la temperatura para los carbones CA, sin embargo, se ratifica la tendencia del aumento de la porosidad con el aumento de la temperatura para los carbones CK.

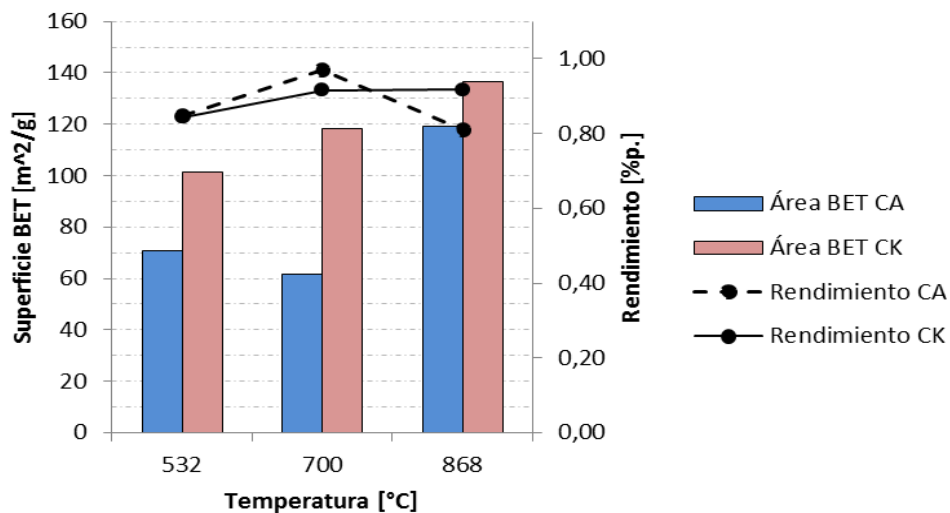


Figura 9. Rendimiento de activación y área superficial específica en función de la temperatura. $R_i = 1,5 \text{ g AA / g Pr}$; $t_{Ra} = 90 \text{ min}$

Las Tablas 1.D y 2.D, presentan los resultados de área superficial y rendimiento para los carbones CA y CK, respectivamente, se puede observar que para los CA, el área superficial varía con entre 50 a 119 m²/g, alcanzando un máximo desarrollo de la porosidad a 868°C, similar a lo presentado en la Figura 9. Por otro lado, los CK presentan un intervalo de área superficial entre 101 y 326 m²/g a las mismas condiciones de activación. Por tanto, se evidencia que la activación con KOH, comparada con la activación del H₃PO₄ bajo las mismas condiciones de T_a, t_{Ra} y R_i, permite un mayor desarrollo de la porosidad. Adicionalmente, se observa una relación inversamente proporcional entre el rendimiento de activación y el desarrollo de la porosidad; para esta tendencia es necesario tener en cuenta el contenido de cenizas de las diferentes muestras, el cual aumenta al aumentar el rendimiento, mas no influye en el área superficial obtenida.

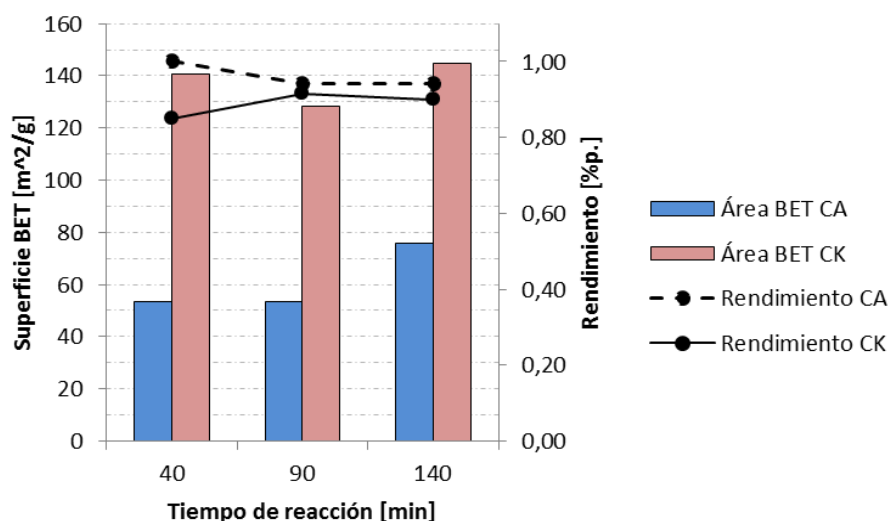


Figura 10. Rendimiento de activación y área superficial específica en función del tiempo de reacción. R_i= 1,5 g AA / g Pr; T_a= 700 °C

La Figura 10 muestra la influencia del tiempo de reacción sobre el área superficial y el rendimiento con el uso de los dos agentes activantes, a temperatura y relación

de impregnación constantes. Para el caso de los CA, se observa un incremento de la porosidad de $23 \text{ m}^2/\text{g}$ a tiempos de reacción prolongados; mientras que en el caso de los CK no se presenta una tendencia clara del área superficial respecto al tiempo de reacción. La figura del Anexo D (2.D(a) y (b)), muestran dos posibles tendencias de la influencia del tiempo de reacción, teniendo en cuenta el cambio de temperatura (600 y 800°C) y de la relación impregnación (1 y 2 g AA/ g Pr). Se observa que el área superficial de los CA no se encuentra afectada fuertemente con el incremento del tiempo de reacción. Sin embargo, para el caso de los CK, a 600°C se observa un pequeño incremento en la porosidad con el aumento del tiempo de reacción, para las dos relaciones de impregnación presentadas; mientras que a 800°C , usando $R_i > 2 \text{ g AA/ g Pr}$, se observa un decrecimiento de $111 \text{ m}^2/\text{g}$. Por tanto, con el uso de temperaturas superiores a 700°C y el aumento de las relaciones de impregnación, los tiempos de reacción mayores a 90 min generan pérdida del área superficial en el carbón activado obtenido.

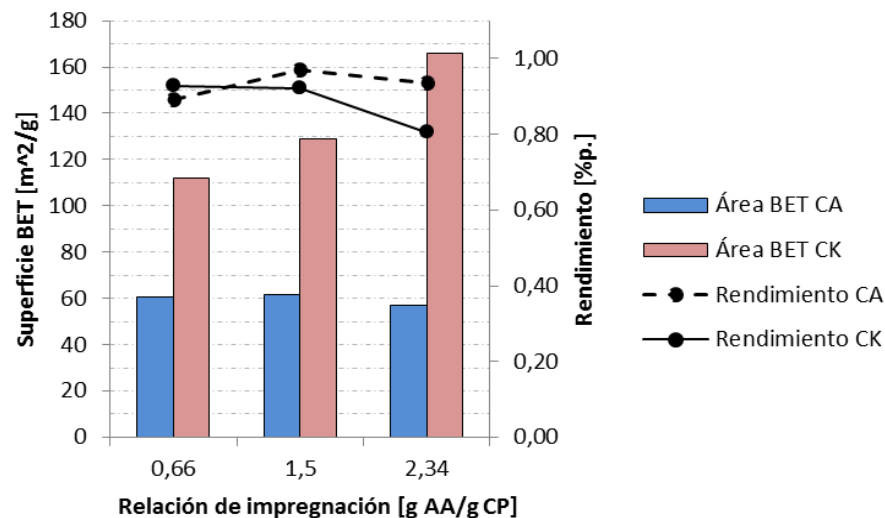


Figura 11. Rendimiento de activación y área superficial específica en función de la relación de impregnación. $t_{Ra} = 90 \text{ min}$; $T_a = 700^\circ\text{C}$

Por otra parte, la influencia de la relación de impregnación sobre las características estudiadas, a tiempo de reacción y temperatura constante se

observa en la Figura 11. Con el uso de las condiciones mencionadas, se observa un aumento del área superficial con respecto al incremento en la relación de impregnación para los CK, sin embargo los CA presentan un cambio poco significativo del área superficial. La figuras del Anexo D (3.D(a) y (b)) relacionan el área superficial en función de R_i , teniendo en cuenta el cambio de temperatura (600 y 800°C) y tiempo de reacción (60 y 120 min). En ellas se observa que al área superficial de los CA no se encuentra fuertemente influenciada por cambio de la R_i . Para el caso de los CK, se observa este mismo comportamiento para los carbones activados a temperaturas menores a 700°C, sin embargo, a temperaturas superiores se observa un incremento rápido del desarrollo de la porosidad con el aumento de la R_i , principalmente con el uso de tiempos de reacción cortos (60 min), logrando un aumento de 163 m²/g con el uso de una relación de impregnación 2 g AA / g Pr.

5.3.2 Caracterización de carbones activados

Los carbones activados obtenidos se caracterizaron de acuerdo a lo expuesto en la sección 5.2.4; las características de porosidad, densidad por desplazamiento con helio, composición elemental y punto cero de carga, son presentadas en las tablas del Anexo D. Las características de la porosidad tales como volumen de poros y diámetro medio de poro presentan tendencias, respecto a los parámetros del proceso de activación, similares a las discutidas en la sección anterior para el área superficial; para todos los carbones activados se observa un incremento del volumen de poro con el incremento de la temperatura. De manera similar a lo mencionado en la sección anterior, el tiempo de reacción y la relación de impregnación no presenta una influencia fuerte sobre las características de los carbones CA. Por otra parte, se observa que el uso de KOH como agente activante permite obtener carbones más microporosos que los activados con H₃PO₄. Adicionalmente, se observa que el incremento de la porosidad representa una disminución del diámetro medio de poro. Por otro lado, en general los

carbones presentan densidades alrededor de 2 g/cm^3 , valor que se encuentra en el promedio para este tipo de materiales [55].

Como se puede observar en el Anexo D (Tabla 3.D y 4.D), las principales diferencias con respecto a la composición de los carbones CK y CA, se observan en el contenido de carbono y cenizas. Los carbones CA cuentan con un contenido de carbono entre 53 a 77 %p, mientras los CK tienen valores entre el rango de 60 a 81 %p. Con el uso de las mismas condiciones de activación, para la mayoría de los casos, los carbones CA presentan un mayor contenido de cenizas que los CK. De igual forma, se observa que todos los carbones CA presentan un mayor contenido de oxígeno que los carbones CK, lo que se puede atribuir a la mayor presencia de grupos oxigenados sobre la superficie del carbón.

Adicionalmente, se observa una disminución en el porcentaje de azufre de todos los carbones activados con respecto al contenido presente en el precursor (2,2 %p.). Sin embargo, se puede afirmar que dentro de los rangos de operación seleccionados, la activación con H_3PO_4 genera una mayor disminución del contenido de azufre final presente en las muestras en comparación con la activación con KOH.

Por otra parte, los valores de pH_{PCC} obtenidos muestran propiedades ácidas, con valores entre el intervalo de 1,8 a 2,7 para los carbones CA, lo cual se explica por la formación de grupos ácidos en la superficie de los carbones activados como resultado del agente activante usado [56]; mientras que los carbones CK cuentan con valores que van desde 4,0 a 6,8. De manera general, se puede apreciar que para el caso de los CA, los valores de pH_{PCC} aumentan con el incremento de la temperatura, los mayores valores de pH_{PCC} se obtuvieron para los carbones preparados a temperaturas mayores a 600°C . Por otro lado, los carbones CK presentan un incremento del pH_{PCC} con el incremento en la relación de impregnación, alcanzando valores cercanos a pH neutro, de manera similar a los valores reportados para activaciones con vapor de agua [4]. Por último, no se

observa una relación clara entre la composición de los carbones y el pH_{PCC} ; sin embargo, este valor refleja la carga superficial del material, que puede influir fuertemente en la capacidad de adsorción de los carbones, teniendo en cuenta que la carga superficial del carbón cambia con el pH de la solución a adsorber. Por consiguiente, cuando se utiliza una solución con pH inferior al pH_{PCC} , la carga superficial total será en promedio positiva, mientras cuando se utiliza una solución con pH mayor al pH_{PCC} , la carga superficial total en promedio será negativa [33], [34].

5.3.3 Capacidad de adsorción de moléculas a un solo punto

De acuerdo con lo especificado en la sección 5.3, los carbones activados obtenidos se utilizaron para la adsorción de azul de metileno (AM), tetraciclina (TC) y bisfenol A (BPA) en fase acuosa, a una temperatura constante de 25°C. El pH de las soluciones se controló al inicio y al final de la adsorción, donde para todos los casos el pH se mantuvo en el intervalo de 6,5 a 7,5. La Figura 12 muestra la adsorción de las tres moléculas mencionadas sobre la superficie de los carbones con mayor área superficial, de acuerdo al agente activante utilizado.

Los resultados completos de las pruebas de adsorción se presentan en el Anexo E (Tablas 1.E y 2.E). Como puede observarse, la adsorción de AM varía entre 104 a 181 mg AM/g, y 84 a 177 mg AM/g para los carbones CA y CK, respectivamente, lo que evidencia que aunque los carbones CA presentan áreas superficiales más bajas que los CK (ver Tabla 1.D y 2.D), logran adsorber AM en la misma proporción que los carbones CK. Este comportamiento se puede atribuir a la química superficial del carbón activado; considerando que el pH de la solución a adsorber es neutro, la carga neta en la superficie de los carbones CA puede ser en promedio más negativa que los carbones CK, lo que puede favorecer la adsorción de una molécula de carga positiva [39].

Por otra parte la adsorción de TC sobre los carbones CA, se encuentra entre 23 a 67 mg TC/g, mientras que los carbones CK presentan una capacidad de adsorción que varía desde 96 a 151 mg TC/g. Estos valores superan los reportados por Lian *et al.* [57], usando carbones producidos por pirólisis de llantas, con áreas superficial entre los rangos usados en este trabajo.

Por último, la cantidad adsorbida de BPA sobre los carbones obtenidos es la más baja con respecto a las moléculas utilizadas. Como se puede observar, utilizando carbones CA es posible adsorber entre 26 a 52 mg BPA/g, mientras que con el uso de carbones CK las cantidades adsorbidas varían entre 13 y 77 mg BPA/g. Teniendo en cuenta lo anterior, se evidencia que así como los carbones activados con KOH presentan mayor desarrollo del área superficial, también presentan mejor capacidad de adsorción de las moléculas seleccionadas.

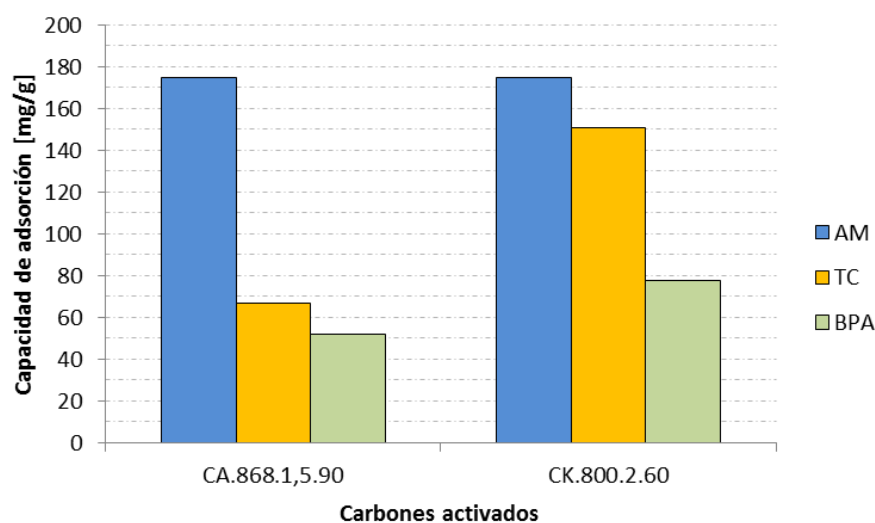


Figura 12. Adsorción de azul de metileno (AM), Tetraciclina (TC) y Bisfenol A (BPA), a un solo punto sobre los mejores carbones CA y CK. Velocidad de agitación 170 rpm, tiempo 6 h, temperatura 25 °C.

Por tanto, y de acuerdo con lo expuesto en la sección 6.3.1, se observa que el KOH es un agente activante más eficiente que el H₃PO₄, obteniendo carbones con

mejores características texturales (ver Tabla D.1 y D.2). Ahora bien, para el caso de los carbones CK, los tiempos de reacción superiores a 60 min representan pérdidas de porosidad, obteniendo mejores áreas superficiales a temperaturas entre los 700 y 800°C y tiempos de reacción bajos. Por último, la mayor influencia sobre el desarrollo de la porosidad, se observa con el aumento de la relación de impregnación. De acuerdo con esto y teniendo en cuenta que se desea obtener un carbón activado con características y capacidades de adsorción similares a los carbones activados comerciales, se selecciona la activación con KOH con altas relaciones de impregnación para continuar con la búsqueda de las condiciones que favorezcan el desarrollo de las características texturales y por ende las futuras aplicaciones.

5.4 DETERMINACIÓN DE LAS MEJORES CONDICIONES PARA LA ACTIVACIÓN CON KOH

Para esta etapa de la experimentación, se utilizaron tres relaciones de impregnación (4:1, 5:1 y 6:1 g AA/g Pr), usando una temperatura de 750°C y tiempo de reacción de 60 min, con el fin de maximizar las características texturales del carbón activado. Las muestras se denominan como CK.X.Y considerando a $X = T_a$ y $Y = R_i$. Los resultados obtenidos se analizan en las siguientes secciones, con el complemento de los resultados mencionados en secciones previas para la activación con KOH.

5.4.1 Rendimiento de activación con KOH

De acuerdo con lo expuesto anteriormente, el rendimiento del carbón activado depende principalmente de la temperatura y la relación de impregnación. Considerando que se observa una relación inversamente proporcional entre el rendimiento y porosidad, la Figura 13 muestra la relación entre el rendimiento del carbón activado y las condiciones (T_a y R_i) usadas durante el proceso.

Utilizando una relación de agente activante de 2 g AA/g Pr, un aumento en la temperatura de 200°C genera una pérdida de masa del 30 %p, causando un decrecimiento en el rendimiento del carbón activado hasta 56 %p. Asimismo, se observa una relación inversamente proporcional entre la relación de impregnación y el rendimiento a la misma temperatura, donde el incremento de la relación de impregnación hasta 6:1 puede causar una pérdida de masa del 54 %p, tendencia reportada por Manchón-Vizúete *et al.* [58]. De acuerdo con la Figura 13, el mayor desarrollo de la porosidad en el precursor se logra con el uso de temperaturas altas y relaciones de impregnación elevadas, obteniendo los menores rendimientos de material.

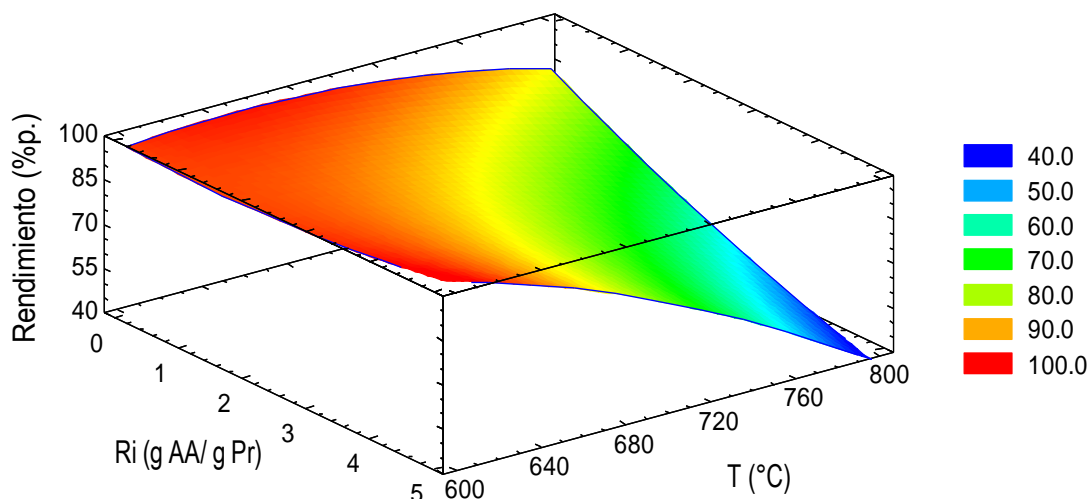


Figura 13. Rendimiento de activación en función de la temperatura y la relación de impregnación. $t_{Ra}= 60 \text{ min}$

5.4.2 Análisis elemental

La composición de los carbones obtenidos se presenta en la Tabla 10, cabe resaltar que el porcentaje de cenizas fue determinado por diferencia, considerando que es posible determinar todos los porcentajes de los principales elementos presentes. En los resultados se observa claramente un incremento del contenido

de nitrógeno, carbono e hidrógeno en los carbones activados obtenidos con el aumento de la R_i , mientras que el contenido de cenizas decrece hasta 10 %p.

Tabla 10. Composición de los carbones activados obtenidos utilizando altas relaciones de impregnación con KOH a $t_{Ra}= 60 \text{ min}$

Nombre	N (%p.)	C (%p.)	H (%p.)	S (%p.)	O (%p.)	Cenizas (%p.)	pH_{PCC}
CK.750.4	0,2 ± 0,04	62,6 ± 0,44	0,6 ± 0,02	0,1 ± 0,02	8,1 ± 0,23	28,0	7,0 ± 0,2
CK.750.5	0,3 ± 0,04	77,0 ± 2,24	0,7 ± 0,02	0,0 ± 0,0	7,8 ± 0,15	14,2	7,8 ± 0,3
CK.750.6	0,3 ± 0,04	78,7 ± 1,05	0,8 ± 0,03	0,1 ± 0,04	9,3 ± 0,09	10,7	8,2 ± 0,2

El contenido de azufre en los carbones decrece considerablemente respecto a los contenido de los carbones activados con relaciones de impregnación más bajas (ver Tabla 4.D), esto se atribuye principalmente a la volatilidad de esta especie y al alto grado de activación, tendencia reportada por San Miguel *et al.* [59] para carbones activados usando atmósfera oxidante. Por tanto, es posible afirmar que, la activación química con KOH permite remover la mayor cantidad de azufre presente en el precursor utilizado. No se observa una tendencia clara del contenido de oxígeno con el incremento de la R_i ; sin embargo, el pH_{PCC} presenta una relación directamente proporcional con esta variable; atribuido a la adición de grupos básicos en la superficie del carbón.

5.4.3 Área superficial y porosidad

Las propiedades texturales (área superficial, volumen de micro y mesoporos, superficie total y densidad) de los carbones obtenidos y el carbón activado comercial usado como referencia, son presentadas en Tabla 11. El área total, A_{TOT} , fue calculada de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$A_{TOT} = S_{BET} \left(\frac{m^2}{g} \right) * Rendimiento (\%p.) \quad (9)$$

Esta ecuación representa el área superficial obtenida considerando la pérdida de masa durante el proceso de activación y permite determinar el área superficial obtenida por gramo de precursor; con esto, se puede obtener una información más precisa del costo-beneficio del proceso de activación. El A_{TOT} presentada en este trabajo es mayor a la información reportada por algunos autores usando activación física (287,2 m²/g [15], 251,9 m²/g [59], 338,8 m²/g [60]).

De manera similar, usando como precursor el caucho de llanta, Teng *et al.* [18] ha reportado un valor de 76 m²/g llanta para carbones activados químicamente en una sola etapa, lo que representa un valor más bajo que el determinado en este trabajo (148 m²/g llanta) considerando las pérdidas de masa luego de la pirólisis y la activación. Teniendo en cuenta los resultados presentados en el Anexo D (Tabla 2.D), se observa la poca influencia de utilizar temperaturas superiores a 750°C durante la activación, así como la relación directamente proporcional entre el área superficial con la relación de impregnación. Zhao *et al.* [62] ha reportado la influencia de la temperatura y la relación de impregnación sobre el desarrollo de la porosidad y la capacidad de adsorción, de manera similar a la información obtenida en este trabajo.

Tabla 11. Caracterización textural del carbón activado comercial y los carbones activados obtenidos utilizando altas relaciones de impregnación de KOH (t_{Ra} = 60 min).

Muestra	BET (m²/g)	Y (%p)	A_{TOT} (m²/g Pr)	V_{MIC} (cm³/g)	V_{MES} (cm³/g)	V_{TOT} (cm³/g)
CK.750.4	405	74	299	0,093	0,605	0,777
CK.750.5	700	53	371	0,168	0,817	1,099
CK.750.6	814	46	374	0,169	0,984	1,163
CAC	484	-	-	0.089	0.428	0.542

Y = Rendimiento de la activación

V_{MIC} = Volumen de microporo

V_{MES} = Volumen de mesoporo

V_{TOT} = Volumen total

Antes de la activación, la superficie superficial del precursor fue de $60 \text{ m}^2/\text{g}$; posteriormente se obtuvo un máximo desarrollo de la porosidad de $814 \text{ m}^2/\text{g}$ con el uso de temperatura constante (750°C) y un aumento de la relación de impregnación. Sin embargo, al observar la diferencia de A_{TOT} cuando se aumenta la relación de impregnación de 5 a 6 g KOH/ g Pr, se obtiene una porosidad similar por gramo de precursor usado, disminuyendo el consumo de agente activante; por tal motivo, la muestra CK.750.5 fue seleccionada como el mejor carbón activado obtenido y fue usado para realizar las pruebas de aplicabilidad que se describirán en la siguiente sección. Observando los resultados, se puede decir que todos los carbones activados son mesoporosos, dado que la fracción de mesoporosidad (calculada como $V_{\text{MES}}/V_{\text{TOT}}$) es la mayoría de las veces superior al 75%.

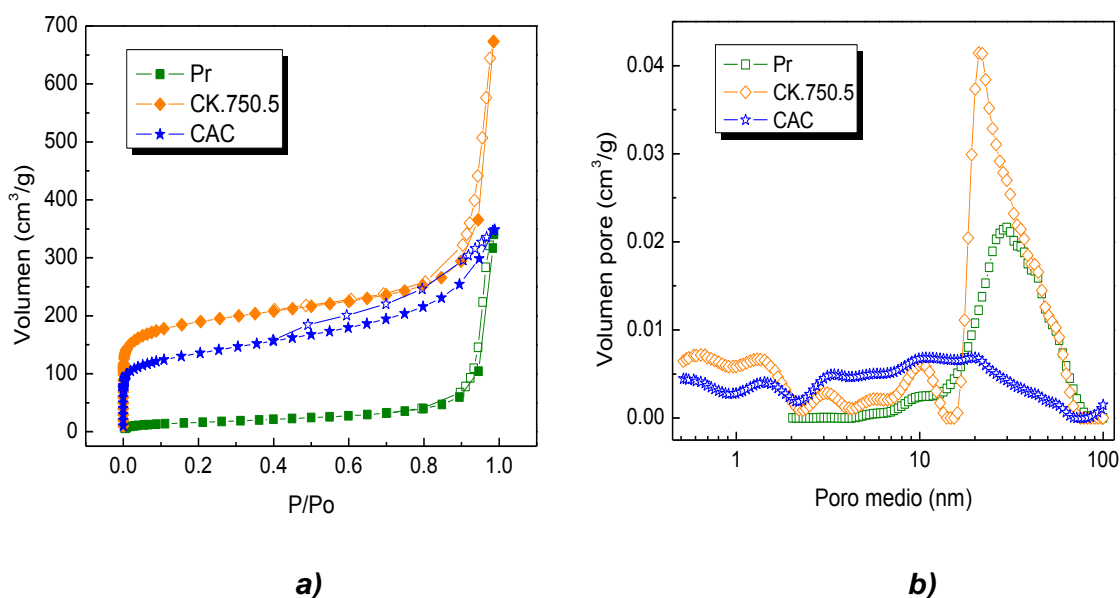


Figura 14. a) *Isoterma de adsorción-desorción de N_2* , b) *Distribución de tamaño de poro para los carbones seleccionados*

Las isotermas de adsorción-desorción de N_2 para el precursor, el carbón activado CK.750.5, y el carbón activado comercial se presentan en la Figura 14 a). Estas

isotermas exhiben una mezcla de curvas tipo I y IV, de acuerdo con la clasificación IUPAC, característica de materiales que contienen micro y mesoporos [63]. Como resultado se observa un incremento de la pendiente a bajas presiones (P/P_0), representando la formación de la monocapa; luego de esto aparece un lazo de histéresis propio de la condensación capilar en mesoporos [38].

La muestra analizada CK.750.5 presenta una mayor adsorción de N_2 en comparación con los carbones CAC y Pr desde bajas presiones; adicionalmente, se observa que CK.750.5 cuenta con una mayor micro y mesoporosidad que el carbón activado comercial analizado. Por otra parte, la distribución de tamaño de poro fue determinada utilizando el método NLDFT y la información obtenida para los tres carbones es presentada en la Figura 14 b).

La distribución de tamaño de poro confirma la presencia pronunciada de mesoporosidad en los carbones activados preparados, con una alta concentración del volumen de poros entre 10 y 40 nm. CAC presenta una distribución de tamaño de poro más homogénea que los carbones preparados. Se observa un incremento de la microporosidad con el aumento de la relación de impregnación, pasando de una microporosidad nula a un volumen de $0,162 \text{ cm}^3/\text{g}$. La necesidad de utilizar altas relaciones de impregnación se atribuye a la dificultad de difusión del KOH, de acuerdo con Teng *et al.* [64], dado que la estructura de la llanta no puede ser penetrada completamente por el KOH inclusive a temperaturas elevadas.

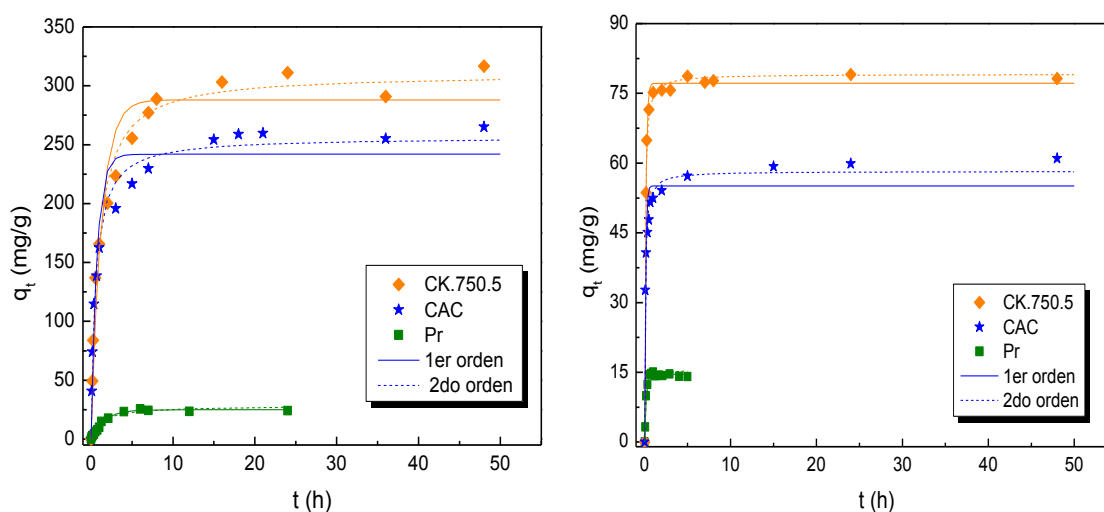
5.5 PRUEBAS DE APLICABILIDAD, ADSORCIÓN DE TETRACICLINA Y BISFENOL A

Como se ha mencionado con anterioridad, para esta etapa de la experimentación se seleccionaron los carbones Pr y CK.750.5, para ser comparados con un carbón comercial.

5.5.1 Cinética de adsorción

La Figura 15 muestra la cinética de adsorción de tetraciclina y bisfenol A en función del tiempo de contacto, junto con los respectivos modelos cinéticos, los cuales serán analizados más adelante. Teniendo en cuenta los datos experimentales, se observa que cuando se utiliza Pr como adsorbente, se alcanza el máximo de adsorción de TC luego de 6 horas, mientras que la adsorción de BPA se estabiliza más rápidamente, luego de 2 horas.

De igual forma, para el caso de los carbones activados, la máxima capacidad de adsorción se alcanza luego de 40 horas y 20 horas de contacto para la TC y BPA, respectivamente. Por un lado, el Pr presenta la menor capacidad de adsorción debido principalmente a su baja porosidad; por otra parte, CK.750.5 muestra una mayor adsorción que el carbón comercial. Con el fin de explicar la cinética de adsorción, se analizaron las correlaciones entre la cantidad adsorbida y el tiempo de contacto, siendo representadas por los modelos comúnmente usados para cinética de primer y segundo orden.



a) C_0 (TC) = Pr: 100 mg/L ;
CK.750.5 y CAC: 300 mg/L

b) C_0 (BPA) = Pr: 100 mg/L ;
CK.750.5 y CAC: 200 mg/L

Figura 15. Cantidad adsorbida de TC (a) y BPA (b) sobre los carbones seleccionados en función del tiempo de contacto. Agitación: 170 rpm, T: 25 °C, pH: 6,5 – 7.5.

Los valores de los modelos fueron aproximados a los valores experimentales usando un solver para maximizar los coeficientes de correlación R^2 . La Tabla 12 muestra los parámetros derivados de la aplicación de ambas ecuaciones y sus correspondientes coeficientes. Para el caso de los carbones activados, el modelo de segundo orden representa una mejor aproximación a los datos, con coeficientes de correlación más cercanos a la unidad; mientras que con Pr los datos experimentales se ajustan mejor al modelo de primer orden. Para ambas moléculas, la capacidad de adsorción en el equilibrio de CK.750.5 fue mayor a la obtenida con CAC. De acuerdo con el análisis anterior y teniendo en cuenta el tiempo donde la capacidad máxima de adsorción de los modelos cinéticos se estabiliza, se observa que los carbones activados CK.750.5 y CAC se saturan, en promedio, luego de las 72 horas de contacto con la solución de TC y 50 horas con la solución de BPA, respectivamente; mientras el carbón Pr alcanza su saturación luego de 24 horas de contacto con solución de TC y 4 horas con solución de BPA.

Tabla 12. Constantes de adsorción, coeficientes de correlación y cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio utilizando modelos cinéticos de pseudo primer y segundo orden.

Molécula	Carbón	q_e (exp.) (mg/g)	Pseudo primer orden			Pseudo segundo orden		
			k_1 (h ⁻¹)	R^2	q_e (predicho) (mg/g)	$k_2 \times 10^2$ (mg(mg/h))	R^2	q_e (predicho) (mg/g)
TC	Pr	24,11	0,6	0,99	24,88	2,7	0,96	28,63
	CK.750.5	316,60	0,8	0,95	287,99	0,4	0,99	310,53
	CAC	265,05	1,4	0,94	241,90	0,7	0,98	256,51
BPA	Pr	14,05	5,5	0,97	14,57	54	0,93	15,64
	CK.750.5	78,19	7,1	0,99	77,17	19,0	0,99	79,11
	CAC	60,99	8,28	0,93	55,09	22,0	0,99	58,24

5.5.2 Isotermas de adsorción en fase acuosa

Las isotermas de adsorción de TC y BPA se realizaron variando la concentración inicial de la muestra de acuerdo con lo establecido en la sección 5.3; los datos experimentales fueron determinados por duplicado y ajustados a diferentes ecuaciones con dos y tres parámetros, los cuales son resumidos con sus respectivas siglas en la Tabla 13.

Tabla 13. Modelos de isotermas de adsorción aplicadas para el ajuste de datos

Isoterma	Forma no lineal	Parámetros y dimensiones			Referencia
Langmuir (La)	$q_e = \frac{q_{max} k_L C_e}{1 + k_L C_e}$	q_{max} [mg/g]	k_L [L/mg]		[40]
Freundlich (Fr)	$q_e = k_F C_e^{1/nf}$	k_F [L/g]	$1/nf$ [Ad]		[40]
Sips (Si)	$q_e = \frac{q_{max} k_s C_e^{1/ns}}{1 + k_s C_e^{1/ns}}$	q_{max} [mg/g]	k_s [L/mg]	$1/ns$ [Ad]	[40]
Dubinin-Radushkevich (Du-Ra)	$q_e = q_{max} \exp \left\{ - \left[\frac{RT \ln \left(\frac{C_s}{C_e} \right)}{E} \right]^2 \right\}$	q_{max} [mg/g]	E [kJ/mol]		[41]
Dubinin-Astokov (Du-As)	$q_e = q_{max} \exp \left\{ - \left[\frac{RT \ln \left(\frac{C_s}{C_e} \right)}{E} \right]^n \right\}$	q_{max} [mg/g]	E [kJ/mol]	n [Ad]	[41]
Temkin (Tem)	$q_e = \frac{RT}{B_1} \ln(C_e K_T)$	K_T [L/g]	B_1 [J/mol]		[41]
Redlich – Peterson (Re-Pe)	$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^\beta}$	K_R [L/g]	a_R [L/mg]	β [Ad]	[39]
Radke-Prausnitz (Ra-Pr)	$q_e = \frac{q_{mRP} K_{RP} C_e}{(1 + K_{RP} C_e)^{m_{RP}}}$	q_{mRP} [mg/g]	K_{RP} [L/mg]	m_{RP} [Ad]	[39]
Toth (To)	$q_e = \frac{q_{Th} C_e}{[K_{Th} C_e^{Th}]^{1/Th}}$	q_{Th} [mg/g]	K_{Th} [(mg/L) Th]	Th [Ad]	[39]

Para el caso de las ecuaciones de Dubinin-Radushkevitch y Dubinin-Astakov, los datos se ajustaron usando una concentración de saturación (C_s) en agua de 17,8 [31] y 0,3 g/L [65] para TC y BPA, respectivamente; las cuales corresponden a la máxima solubilidad de la molécula a 25°C. Las isothermas de adsorción a 25°C son presentadas en las Figuras 16 y 17. En estas gráficas la cantidad adsorbida por gramo de adsorbente en el equilibrio, q_e (mg/g), fue graficada como función de la concentración en equilibrio de la fase líquida, C_e (mg/L). Los resultados de los ajustes de los datos experimentales y sus respectivos coeficientes de correlación son presentados en las tablas del Anexo F.

5.5.2.1 Adsorción sobre el carbón de pirólisis

La adsorción sobre Pr se analiza separadamente debido a la gran diferencia entre las características de los materiales estudiados. La capacidad de adsorber las dos moléculas utilizadas sobre Pr es descrita en la Figura 16.

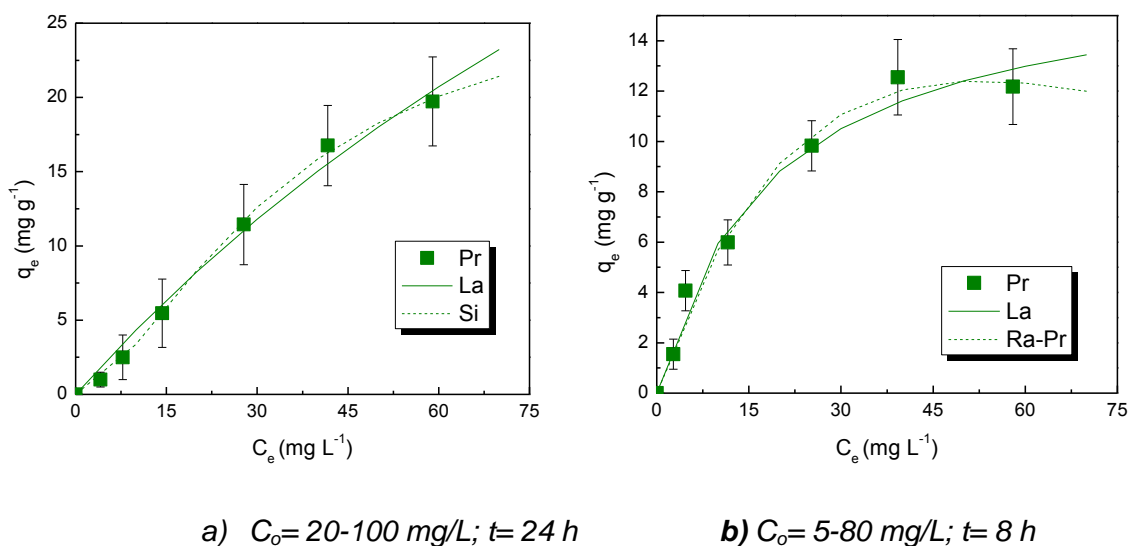


Figura 16. Adsorción de tetraciclina (a) y bisfenol A (b) a 25°C sobre la superficie del precursor (Pr). Agitación: 170 rpm pH: 6,5 – 7,5;

Para el caso de la adsorción de TC sobre Pr (Tabla 1.F), los modelos de 2 parámetros tales como Langmuir (La), Freundlich (Fr) y Dubinin Radushkevich ($Du-Ra$) presentan coeficientes de correlación (R^2) superiores a 0,98, mientras que

el modelo de Temkin (*Tem*) tiene un R^2 de 0,94. En este caso, estas bajas correlaciones ya han sido reportadas, asegurando que el modelo no es apropiado para representar isothermas de adsorción en fase acuosa [40].

La máxima capacidad de adsorción en la monocapa de acuerdo con el modelo *La*, fue de 85,1 mg/g. Los modelos de tres parámetros tales como Sips (*Si*), Dubinin-Astakov (*Du-As*), Redlich-Peterson (*Re-Pe*), Radke-Prausnitz (*Ra-Pr*) y Toth (*To*), presentan R^2 más cercanos a la unidad, lo cual representa una mejor interpretación de los resultados. La máxima capacidad de adsorción de TC, de acuerdo al modelo *Si*, es de 28,1 mg/g, lo que difiere del resultado determinado con el modelo *La* y se aproxima más al resultado determinado por los modelos de la cinética de adsorción. Mediante el ajuste a las ecuaciones de *Du-Ra* y *Du-As* es posible determinar un estimado de la energía de adsorción sobre la superficie, de acuerdo con esto, la energía calculada usando estas ecuaciones fue de 9,4 y 15,3 kJ/mol, respectivamente; un valor similar al reportado por Liao *et al.* [66] para la adsorción de TC sobre carbón de bambú (12,8 kJ/mol).

Por otra parte, para la adsorción de BPA, todos los modelos presentan R^2 superiores a 0,97 (Tabla 2.F), excepto el modelo de *Fr* con 0,94. La máxima adsorción en la monocapa de acuerdo al modelo de *La* es de 17,0 mg/g, valor similar al determinado utilizando el modelo de *Si* (15,5 mg/g). Adicionalmente, la energía de adsorción determinada por *Du-Ra* y *Du-As* corresponde a 8,2 y 8,9 kJ/mol, respectivamente. La Figura 16 presenta el modelo de dos y tres parámetros que mejor se ajusta a los datos experimentales.

5.5.2.2 Adsorción sobre los carbones activados

En esta sección se discutirá la adsorción de TC y BPA sobre el carbón activado elaborado (CK.750.5) y el carbón comercial de referencia. Los parámetros de ajustes son presentados en el Anexo F. Los datos experimentales obtenidos de la adsorción de TC y BPA son presentados en la Figura 17. Adicionalmente, se

incluyen los modelos de dos y de tres parámetros que cuentan con los mejores coeficientes de correlación de acuerdo al ajuste realizado.

Todos los modelos aplicados a la adsorción de TC tienen coeficientes de correlación superiores a 0,98. La capacidad máxima de adsorción de TC de acuerdo con la ecuación La , es equivalente a 355,7 y 335,9 mg/g, para el carbón CK.750.5 y CAC, respectivamente. Estos valores son inferiores a los valores reportados por algunos autores (625,0 mg/g [37], 471,1 mg/g [67]); sin embargo estos autores utilizaron adsorbentes con áreas superficiales superiores a 1000 m²/g. Por otra parte, con el uso del modelo de tres parámetros Si , la capacidad máxima de adsorción calculada corresponde a 455,1 y 438,8 mg/g, para CK.750.5 y CAC, respectivamente; cabe resaltar que la ecuación de Sips, es una ecuación que combina las expresiones de Langmuir y Freundlich, de tal forma que a bajas concentraciones de adsorbato, se reduce a la isoterma Fr , mientras a altas concentraciones puede predecir la capacidad de adsorción en la monocapa característica de la isoterma La [40].

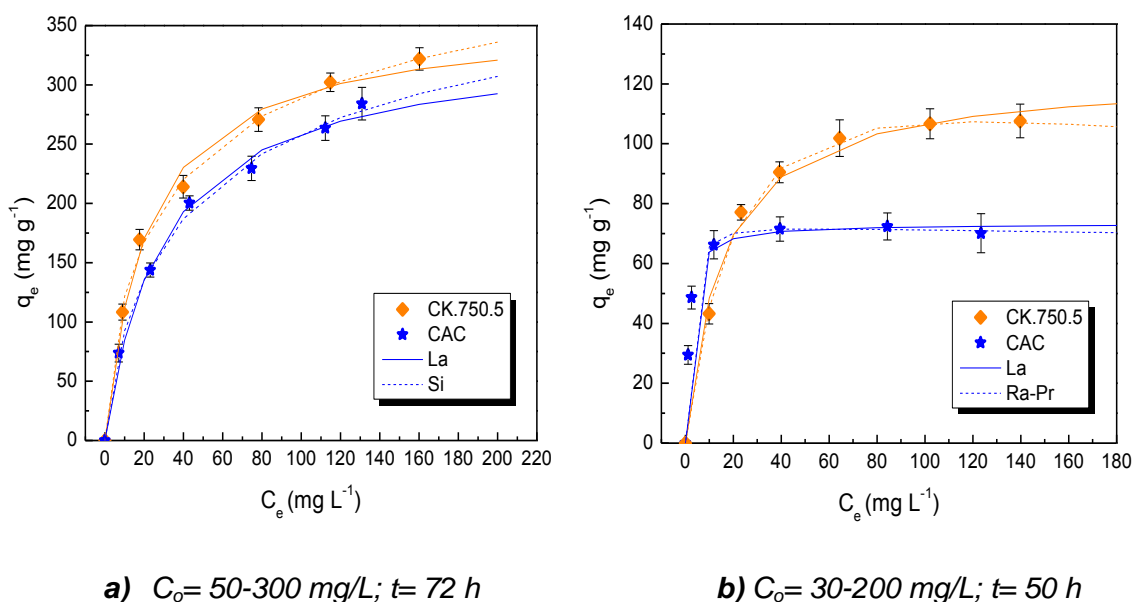


Figura 17. Adsorción de tetraciclina (a) y bisfenol A (b) a 25°C sobre la superficie de CK.750.5 y CAC. Agitación: 170 rpm pH: 6,5 – 7,5.

Los ajustes de los datos experimentales de adsorción de BPA a los diferentes modelos presentan valores de R^2 superiores a 0,96, excepto los modelos *Fr* y *Tem*. La máxima adsorción de BPA en la monocapa es de 123,2 y 73,3 mg/g para CK.750.5 y CAC, respectivamente. Mientras la máxima capacidad de adsorción para estos carbones de acuerdo con la ecuación *Si* fue de 107,8 y 71,7 mg/g, respectivamente, nuevamente son valores inferiores a los reportados para adsorción de BPA sobre diferentes adsorbentes (273,2 mg/g [69], 328,3 mg/g [70]).

Las energías de adsorción sobre CK.750.5 fueron determinadas de acuerdo con las ecuaciones *Du-Ra* y *Du-As*. Para el caso de la adsorción de TC los valores corresponden a 14,7 y 17,0 kJ/mol, mientras para la adsorción de BPA fueron de 9,1 y 16,1 kJ/mol, respectivamente. Con las energías de adsorción es posible entender mejor la reacción de adsorción de las moléculas sobre el carbón activado; de esta forma, la adsorción física y química puede ser clasificada, en cierto modo, por la magnitud de la energía de activación. El rango de energía de activación de 5 a 40 kJ/mol sugiere una adsorción física, mientras que el rango de 40 a 800 kJ/mol indica una adsorción química [69]; por lo tanto se puede apreciar que la adsorción de TC y BPA sobre el carbón activado obtenido corresponde a un proceso de adsorción físico.

Por otra parte, se ha reportado que el exponente de la ecuación *Du-As* puede variar entre 1,5 a 3,5 para adsorciones sobre carbones activados [71], intervalo donde se pueden localizar los valores obtenidos (2,9 – 3,3); algunos autores atribuyen este factor a las propiedades del adsorbente y el adsorbato [72], principalmente a la distribución de la porosidad del material [73]. Para el caso de las adsorciones realizadas, se observa un incremento en el exponente de la ecuación con el aumento de la porosidad del carbón ($Pr < CAC < CK.750.5$), sin embargo no se pueden vincular estos valores de manera precisa.

Los coeficientes de Freundlich (k_F), determinados para la adsorción sobre CK.750.5, fueron de 61,4 y 30,8 L/g, para la adsorción de TC y BPA, respectivamente; estos coeficientes se pueden relacionar con el grado de adsorción, de tal forma que un valor alto representa una mejor afinidad entre el adsorbato y el adsorbente. El coeficiente n_f es un parámetro empírico que representa la heterogeneidad energética de los sitios de adsorción; la adsorción es usualmente considerada como satisfactoria cuando n_f toma valores entre el rango de 1-10 [41], en este caso n_f toma valores de 3,03 y 3,71 para adsorción de TC y BPA, respectivamente.

Por lo expuesto anteriormente, se observa que el carbón activado CK.750.5, además de presentar mejores características texturales que el carbón activado comercial utilizado como referencia, cuenta con una capacidad de adsorción de TC y BPA mayor. Por tanto, se evidencia la posibilidad de obtener carbones activados a partir del caucho de llantas usadas con alto potencial para suplir las necesidades comerciales.

5.5.3 Análisis termodinámico de la adsorción de tetraciclina y bisfenol A

El desarrollo del proceso de adsorción puede ser ilustrado por un análisis termodinámico desde el aspecto del cambio de energía. Los parámetros termodinámicos para la adsorción de las dos moléculas sobre CK.750.5 fueron evaluadas con los datos experimentales a diferentes temperaturas de acuerdo a lo mencionado en la sección 5.3. Los parámetros termodinámicos, incluyendo la energía libre de Gibbs (ΔG°), entalpía (ΔH°), y entropía (ΔS°), fueron calculados usando las siguientes ecuaciones [68], [74]:

$$K_C = \frac{C_{Ad}}{C_e} \quad (10)$$

$$\ln K_C = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (11)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_C \quad (12)$$

Donde K_C es la constante de equilibrio de adsorción, la cual corresponde a la relación de la cantidad adsorbida sobre el sólido a la concentración residual en la solución al equilibrio, C_{Ad} es la concentración adsorbida sobre el carbón en el equilibrio (mg/L), C_e es la concentración en el equilibrio en la solución (mg/L), T es la temperatura (K) y R es la constante universal de los gases ($8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

Normalmente, la adsorción es un proceso exotérmico, especialmente para gases. Para la adsorción en fase acuosa, el factor de solubilidad puede sobreponerse al efecto normal de la temperatura; si la solubilidad del adsorbato aumenta con la temperatura, la adsorción decrece y viceversa. Por tanto, el efecto normal de la temperatura y el efecto de la solubilidad funcionarán uno contra el otro y la adsorción puede mostrar un incremento o decrecimiento dependiendo de qué parámetro es el predominante [74].

Tabla 14. Parámetros termodinámicos de la adsorción de TC y BPA sobre CK.750.5

Molécula	C_0 [mg/L]	ΔH° [kJ/mol]	ΔS° [J/mol * K]	ΔG° [kJ/mol]		
				15 °C	25 °C	35 °C
BPA	31,52	-40,46	-128,76	-3,45	-2,09	-0,88
	63,04	-16,11	-49,31	-1,95	-1,33	-0,97
	86,68	-16,65	-53,41	-1,26	-0,73	-0,24
	118,20	-10,53	-33,54	-1,22	-0,82	-0,20
	157,60	-8,57	-27,43	-0,67	-0,42	-0,12
	196,99	-8,71	-28,19	-0,67	-0,31	-0,12
TC	64,74	-21,17	-54,71	-5,41	-4,86	-4,32
	116,53	-6,13	-7,49	-3,98	-3,90	-3,83
	155,38	-5,14	-8,44	-2,71	-2,62	-2,54
	220,12	7,24	29,86	-1,36	-1,66	-1,95
	271,91	7,53	27,84	-0,49	-0,77	-1,04
	323,70	5,22	18,16	-0,01	-0,19	-0,37

El proceso de adsorción de BPA presenta una dependencia fuerte con respecto a la temperatura, los parámetros determinados para la adsorción de BPA sobre CK.750.5 son presentados en la Tabla 14. El comportamiento del proceso de adsorción respecto a la temperatura, puede variar de acuerdo al material usado como adsorbente; se ha reportado un proceso endotérmico usando adsorbentes poliméricos [65] y un decrecimiento de la capacidad de adsorción luego de alcanzada una temperatura óptima, que convierte el proceso de adsorción en exotérmico [75]. Los resultados obtenidos en este trabajo muestran un valor de ΔH° negativo, indicando que el proceso de adsorción de BPA sobre el carbón elaborado es un proceso exotérmico y la capacidad de adsorción disminuye con el aumento de la temperatura. Por otra parte, el valor de ΔS° negativo muestra el decrecimiento de la aleatoriedad en la superficie de contacto del adsorbato-solución durante la adsorción, permitiendo que la molécula se adsorba más ordenadamente sobre la superficie del carbón.

La adsorción de TC sobre CK.750.5 muestra un comportamiento diferente a la adsorción de BPA, para este caso se encuentra que el proceso de adsorción no sólo se ve influenciado por el cambio de temperatura, sino además, por la concentración de la solución usada; los parámetros termodinámicos resultantes son presentados en la Tabla 14. Los valores de ΔG° encontrados son negativos para todas las temperaturas, entre -5,41 y -0,01 kJ/mol, lo que muestra que el proceso fue termodinámicamente flexible y espontáneo; los valores de ΔG° incrementan con el incremento de la concentración inicial, esto indica un decrecimiento en la flexibilidad de la adsorción a altas concentraciones. Sun *et al.* [68] ha reportado una tendencia similar para la adsorción de oxitetraciclina sobre carbones activados usando similares relaciones de área BET/ C_0 . Los valores negativos de ΔH° y ΔS° a baja concentración y los valores positivos de ΔH° y ΔS° a altas concentraciones, muestran que el proceso de adsorción cambia con respecto a esta variable. Con el incremento de la concentración el proceso se

convierte en endotérmico, mientras con la disminución de la concentración inicial de la solución, la adsorción fue exotérmica.

De manera general, se puede concluir que el proceso de adsorción de BPA sobre los carbones utilizados se favorece con la disminución de la temperatura, convirtiendo la adsorción en un proceso más espontáneo. Sin embargo, para el caso de la adsorción de TC, se observa que la solubilidad del adsorbato juega un papel importante en el proceso, generando los cambios discutidos anteriormente.

6 CONCLUSIONES GENERALES

El proceso de pirólisis permitió obtener productos líquidos y sólidos de mayor valor agregado a partir de llantas usadas. El proceso de pirólisis, en las condiciones estudiadas, permitió evidenciar que la temperatura presenta la mayor influencia en el proceso, seguida del tiempo de reacción y el tamaño de partícula.

El aceite de pirólisis presentó características similares al diesel comercial, incluido un alto poder calorífico, y por tanto, un gran potencial para su aprovechamiento energético; siendo posible obtener su máximo rendimiento utilizando bajas temperaturas y tiempos de reacción prolongados. A su vez, el rendimiento del carbón de pirólisis presenta una tendencia opuesta ya que para obtener el máximo rendimiento se deben utilizar altas temperaturas y tiempos de reacción cortos.

En cuanto a la activación, es posible obtener carbones activados con alta área superficial, y características similares o inclusive superiores a los carbones activados comerciales. Se prepararon carbones con áreas superficiales en el rango de 60 – 800 m²/g mediante activación química, por medio de la cual se observa que la activación de carbones de pirólisis es más eficiente con el uso de KOH como agente activante con respecto al H₃PO₄. La relación entre el área superficial y rendimiento fue superior a las reportadas para activaciones físicas, demostrando la flexibilidad de usar la activación química para valorizar este tipo de residuos.

Esta investigación muestra que el carbón activado preparado a 750°C, 60 min y 5 g de KOH /g precursor puede ser usado como adsorbente potencial para la remoción de tetraciclina y bisfenol A, con una capacidad de adsorción similar a la reportada en la literatura para diferentes tipos de materiales. El modelo de cinética de segundo orden se ajusta apropiadamente a los datos experimentales y permite evidenciar un equilibrio de adsorción luego de 72 y 50 h para TC y BPA,

respectivamente. De acuerdo con el modelo de Langmuir es posible obtener una máxima adsorción de 356 y 123 mg/g de TC y BPA, respectivamente.

Por último, se puede concluir que los carbones activados químicamente provenientes del caucho de llantas usadas presentan un alto potencial para la adsorción de contaminantes en fase acuosa, y permite claramente el aprovechamiento de residuos altamente contaminantes como las llantas usadas

7 RECOMENDACIONES

Con el fin de complementar el presente trabajo de investigación y continuar con futuras investigaciones se proponen las siguientes recomendaciones:

- Realizar caracterizaciones adicionales a las realizadas en este trabajo al aceite de pirólisis de llantas, tales como análisis elemental, composición del aceite por cromatografía, contenido de azufre, contenido de carbón residual, entre otros. Lo anterior con el fin de identificar futuras posibilidades para ser usado como sustituto o precursor de mezcla, de los combustibles convencionales.
- Diseñar un reactor en continuo para el aprovechamiento del caucho de llantas usadas, que permita obtener productos de valor agregado como los analizados en este trabajo, y proyecte la investigación hacia la transferencia tecnológica e implementación industrial.
- Disminuir la presencia de cenizas en los carbones activados por lixiviación ácida, para garantizar futuras aplicaciones de estos materiales.
- Realizar pruebas de adsorción sobre los carbones activados obtenidos, utilizando efluentes industriales reales para responder a las necesidades ambientales del país.

REFERENCIAS

- [1] L. M. Guevara, "Evaluación de opciones para la reutilización de llantas en Guatemala," Universidad de San Carlos de Guatemala, 2008. Available http://biblioteca.usac.edu.gt/tesis/08/08_1076_Q.pdf
- [2] J. Cancino, "Informe de la Gestión de Residuos Posconsumo. Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial República de Colombia," 2011. [Online]. Available: <http://www.andesco.org.co/site/assets/media/camara/ambiental/Feb 2011 MAVDT.pdf>.
- [3] "Sistemas de recolección selectiva y gestión ambiental de llantas usadas," *Ministerio ambiente, vivienda y desarrollo territorial*, 2010. [Online]. Available: http://www.mineducacion.gov.co/cvn/1665/articles-241763_Archivo_pdf.pdf.
- [4] L. Li, S. Liu, and T. Zhu, "Application of activated carbon derived from scrap tires for adsorption of Rhodamine B," *J. Environ. Sci.*, vol. 22, no. 8, pp. 1273–1280, Aug. 2010.
- [5] M. Betancur, J. D. Martínez, and R. Murillo, "Production of activated carbon by waste tire thermochemical degradation with CO₂," *J. Hazard. Mater.*, vol. 168, no. 2–3, pp. 882–7, Sep. 2009.
- [6] J. F. González, J. M. Encinar, C. M. González-García, E. Sabio, a. Ramiro, J. L. Canito, and J. Gañán, "Preparation of activated carbons from used tyres by gasification with steam and carbon dioxide," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, no. 17, pp. 5999–6004, Jun. 2006.
- [7] E. L. K. Mui, D. C. K. Ko, and G. McKay, "Production of active carbons from waste tyres—a review," *Carbon N. Y.*, vol. 42, no. 14, pp. 2789–2805, Jan. 2004.
- [8] J. L. Allen, J. L. Gatz, and P. C. Eklund, "Applications for activated carbons from used tires: butane working capacity," *Carbon N. Y.*, vol. 37, no. 9, pp. 1485–1489, Jan. 1999.
- [9] G. San Miguel, G. D. Fowler, and C. J. Sollars, "Pyrolysis of Tire Rubber : Porosity and Adsorption Characteristics of the Pyrolytic Chars," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 37, no. 97, pp. 2430–2435, 1998.
- [10] ETRMA, "End of life tyres, A valuable resource with growing potential," 2011. [Online]. Available: <http://www.etrma.org/library-2/public-consultations>.
- [11] J. A. Ospina and S. V. Gil, "Methods to characterize liquid and gas combustibles obtain from the useless tires throw the ASTM norms," *Lámpsakos*, vol. 3, no. 6, pp. 23–31, 2011.

- [12] H. Teng, M. A. Serio, M. A. Whjtowicz, R. Bassilakis, and P. R. Solomon, "Reprocessing of Used Tires into Activated Carbon and Other Products," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 34, pp. 3102–3111, 1995.
- [13] A. . Zabaniotou and G. Stavropoulos, "Pyrolysis of used automobile tires and residual char utilization," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 70, no. 2, pp. 711–722, Dec. 2003.
- [14] P. T. Williams, S. Besler, and D. T. Taylor, "The pyrolysis of scrap automotive tyres: The influence of temperature and heating rate on product composition," *Fuel*, vol. 69, no. 12, pp. 1474–1482, Dec. 1990.
- [15] P. Ariyadejwanich, W. Tanthapanichakoon, K. Nakagawa, and S. R. Mukai, "Preparation and characterization of mesoporous activated carbon from waste tires," *Carbon N. Y.*, vol. 41, pp. 157–164, 2003.
- [16] A. Aranda, R. Murillo, T. García, M. S. Callén, and A. M. Mastral, "Steam activation of tyre pyrolytic carbon black: Kinetic study in a thermobalance," *Chem. Eng. J.*, vol. 126, no. 2–3, pp. 79–85, Feb. 2007.
- [17] V. Tórne, "Preparación, caracterización y aplicaciones de carbones activados preparados a partir de Lignina Kraft," Universitat Rovira i Virgili, 2007.
- [18] H. Teng, Y. Lin, and L. Hsu, "Production of Activated Carbons from Pyrolysis of Waste Tires Impregnated with Potassium Hydroxide," *J. Air Waste Manag.*, vol. 50, no. November, pp. 1940–1946, 2000.
- [19] J. Sun, T. a. Brady, M. J. Rood, C. M. Lehmann, M. Rostam-Abadi, and A. a. Lizzio, "Adsorbed Natural Gas Storage with Activated Carbons Made from Illinois Coals and Scrap Tires," *Energy & Fuels*, vol. 11, no. 2, pp. 316–322, Mar. 1997.
- [20] C. Troca-Torrado, M. Alexandre-Franco, C. Fernández-González, M. Alfaro-Domínguez, and V. Gómez-Serrano, "Development of adsorbents from used tire rubber," *Fuel Process. Technol.*, vol. 92, no. 2, pp. 206–212, Feb. 2011.
- [21] G. San Miguel,, G. D. Fowler, and C. J. Sollars, "A study of the characteristics of activated carbons produced by steam and carbon dioxide activation of waste tyre rubber," *Carbon N. Y.*, vol. 41, no. 5, pp. 1009–1016, Jan. 2003.
- [22] E. L. K. Mui, W. H. Cheung, M. Valix, and G. McKay, "Dye adsorption onto activated carbons from tyre rubber waste using surface coverage analysis.," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 347, no. 2, pp. 290–300, Jul. 2010.
- [23] A. Min and A. T. Harris, "Influence of carbon dioxide partial pressure and fluidization velocity on activated carbons prepared from scrap car tyre in a fluidized bed," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 61, no. 24, pp. 8050–8059, Dec. 2006.

- [24] M. Hofman and R. Pietrzak, "Adsorbents obtained from waste tires for NO₂ removal under dry conditions at room temperature," *Chem. Eng. J.*, vol. 170, no. 1, pp. 202–208, May 2011.
- [25] K. Sun and J. C. Jiang, "Preparation and characterization of activated carbon from rubber-seed shell by physical activation with steam," *Biomass and Bioenergy*, vol. 34, no. 4, pp. 539–544, Apr. 2010.
- [26] R. Helleur, N. Popovic, M. Ikura, M. Stanciulescu, and D. Liu, "Characterization and potential applications of pyrolytic char from ablative pyrolysis of used tires," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 58–59, pp. 813–824, Apr. 2001.
- [27] G. Skodras, I. Diamantopoulou, a. Zabaniotou, G. Stavropoulos, and G. P. Sakellaropoulos, "Enhanced mercury adsorption in activated carbons from biomass materials and waste tires," *Fuel Process. Technol.*, vol. 88, no. 8, pp. 749–758, Aug. 2007.
- [28] F. Calisir, F. R. Roman, L. Alamo, O. Perales, M. a. Arocha, and S. Akman, "Removal of Cu(II) from aqueous solutions by recycled tire rubber," *Desalination*, vol. 249, no. 2, pp. 515–518, Dec. 2009.
- [29] F. Rozada, M. Otero, J. B. Parra, a. Morán, and a. I. García, "Producing adsorbents from sewage sludge and discarded tyres," *Chem. Eng. J.*, vol. 114, no. 1–3, pp. 161–169, Nov. 2005.
- [30] V. K. Gupta, B. Gupta, A. Rastogi, S. Agarwal, and A. Nayak, "A comparative investigation on adsorption performances of mesoporous activated carbon prepared from waste rubber tire and activated carbon for a hazardous azo dye--Acid Blue 113.," *J. Hazard. Mater.*, vol. 186, no. 1, pp. 891–901, Feb. 2011.
- [31] R. Ocampo-Pérez, J. Rivera-Utrilla, C. V Gómez-Pacheco, M. Sánchez-Polo, and J. J. López-Peñalver, "Kinetic study of tetracycline adsorption on sludge-derived adsorbents in aqueous phase," *Chem. Eng. J.*, vol. 213, pp. 88–96, Dec. 2012.
- [32] J. G. Speight, "Coal Analysis," in *Handbook of Coal Analysis*, John Wiley & Sons, Inc., 2005, pp. 1–21.
- [33] M. J. Polovina, B. V Kaludierovic, and B. M. Babic, "Point of zero charge and intrinsic equilibrium constants of activated carbon cloth," *Carbon*, vol. 37, no. 3, pp. 477–481, 1999.
- [34] N. Fiol and I. Villaescusa, "Determination of sorbent point zero charge: usefulness in sorption studies," *Environ. Chem. Lett.*, vol. 7, no. 1, pp. 79–84, Feb. 2008.
- [35] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, "Citation Classics," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, no. 35, p. 309, 1977.

- [36] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, and B. Venturelli, "Surface area and pore texture of catalysts," *Catal. Today*, vol. 41, no. 1–3, pp. 207–219, May 1998.
- [37] A. M. Fernández, C. Barriocanal, and R. Alvarez, "Pyrolysis of a waste from the grinding of scrap tyres.," *J. Hazard. Mater.*, vol. 203–204, pp. 236–43, Feb. 2012.
- [38] G. Li, D. Zhang, M. Wang, J. Huang, and L. Huang, "Preparation of activated carbons from *Iris tectorum* employing ferric nitrate as dopant for removal of tetracycline from aqueous solutions.," *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 98, pp. 273–82, Dec. 2013.
- [39] O. Hamdaoui and E. Naffrechoux, "Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part II. Models with more than two parameters.," *J. Hazard. Mater.*, vol. 147, no. 1–2, pp. 401–11, Aug. 2007.
- [40] K. Y. Foo and B. H. Hameed, "Insights into the modeling of adsorption isotherm systems," *Chem. Eng. J.*, vol. 156, no. 1, pp. 2–10, Jan. 2010.
- [41] P. Girods, a Dufour, V. Fierro, Y. Rogaume, C. Rogaume, a Zoulalian, and a Celzard, "Activated carbons prepared from wood particleboard wastes: characterisation and phenol adsorption capacities.," *J. Hazard. Mater.*, vol. 166, no. 1, pp. 491–501, Jul. 2009.
- [42] Z. Mikulova, I. Sedenkova, L. Matejova, M. Večeř, and V. Dombek, "Study of carbon black obtained by pyrolysis of waste scrap tyres," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 111, no. 2, pp. 1475–1481, Mar. 2013.
- [43] R. Edwin Raj, Z. Robert Kennedy, and B. C. Pillai, "Optimization of process parameters in flash pyrolysis of waste tyres to liquid and gaseous fuel in a fluidized bed reactor," *Energy Convers. Manag.*, vol. 67, pp. 145–151, Mar. 2013.
- [44] I. D. M. Rodriguez, M. F. Laresgoiti, M. A. Cabrero, A. Torres, M. J. Chomon, and B. Caballero, "Pyrolysis of scrap tyres," *Fuel Process. Technol.*, vol. 72, pp. 9–22, 2001.
- [45] A. I. Rushdi, A. Y. BaZeyad, A. S. Al-Awadi, K. F. Al-Mutlaq, and B. R. T. Simoneit, "Chemical characteristics of oil-like products from hydrous pyrolysis of scrap tires at temperatures from 150 to 400°C," *Fuel*, vol. 107, pp. 578–584, May 2013.
- [46] S. Q. Li, Q. Yao, S. E. Wen, Y. Chi, and J. H. Yan, "Properties of pyrolytic chars and activated carbons derived from pilot-scale pyrolysis of used tires.," *J. Air Waste Manag. Assoc.*, vol. 55, no. 9, pp. 1315–26, Sep. 2005.
- [47] A. Torres, I. De Marco, B. M. Caballero, M. F. Laresgoiti, J. A. Legarreta, M. A. Cabrero, M. J. Chomo, K. Gondra, and A. Gonza, "Recycling by pyrolysis of thermoset composites: characteristics of the liquid and gaseous fuels obtained," vol. 79, pp. 897–902, 2000.

- [48] A. Quek and R. Balasubramanian, "Liquefaction of waste tires by pyrolysis for oil and chemicals—A review," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 101, pp. 1–16, May 2013.
- [49] E. Aylón, a Fernández-Colino, R. Murillo, M. V Navarro, T. García, and a M. Mastral, "Valorisation of waste tyre by pyrolysis in a moving bed reactor.," *Waste Manag.*, vol. 30, no. 7, pp. 1220–4, Jul. 2010.
- [50] C. İlkılıç and H. Aydın, "Fuel production from waste vehicle tires by catalytic pyrolysis and its application in a diesel engine," *Fuel Process. Technol.*, vol. 92, no. 5, pp. 1129–1135, May 2011.
- [51] J. Bacha, J. Freel, L. Gibbs, G. Hemighaus, K. Hoekman, and J. Horn, *Diesel Fuels Technical Review*. Chevron, 2007, pp. 1–105.
- [52] E. L. K. Mui, W. H. Cheung, and G. McKay, "Tyre char preparation from waste tyre rubber for dye removal from effluents.," *J. Hazard. Mater.*, vol. 175, no. 1–3, pp. 151–8, Mar. 2010.
- [53] S. Galvagno, S. Casu, T. Casabianca, a Calabrese, and G. Cornacchia, "Pyrolysis process for the treatment of scrap tyres: preliminary experimental results.," *Waste Manag.*, vol. 22, no. 8, pp. 917–23, Jan. 2002.
- [54] M. Cantillo Castrillón, L. Giraldo, and C. Moreno, "PREPARATION OF ACTIVATED CARBONS FROM WASTE TIRE .," *Rev. Colomb. Química*, vol. 40, no. 2, pp. 269–282, 2011.
- [55] V. Fierro, V. Torné-Fernández, D. Montané, and a. Celzard, "Adsorption of phenol onto activated carbons having different textural and surface properties," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 111, no. 1–3, pp. 276–284, Apr. 2008.
- [56] I. Bautista-Toledo, M. a Ferro-García, J. Rivera-Utrilla, C. Moreno-Castilla, and F. J. Vegas Fernández, "Bisphenol A removal from water by activated carbon. Effects of carbon characteristics and solution chemistry.," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 39, no. 16, pp. 6246–50, Aug. 2005.
- [57] F. Lian, Z. Song, Z. Liu, L. Zhu, and B. Xing, "Mechanistic understanding of tetracycline sorption on waste tire powder and its chars as affected by Cu(2+) and pH.," *Environ. Pollut.*, vol. 178, pp. 264–70, Jul. 2013.
- [58] E. Manchón-Vizueté, a. Macías-García, a. Nadal Gisbert, C. Fernández-González, and V. Gómez-Serrano, "Preparation of mesoporous and macroporous materials from rubber of tyre wastes," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 67, no. 1, pp. 35–41, Jan. 2004.
- [59] G. San Miguel, G. D. Fowler, and C. J. Sollars, "The leaching of inorganic species from activated carbons produced from waste tyre rubber.," *Water Res.*, vol. 36, no. 8, pp. 1939–46, Apr. 2002.

- [60] O. S. Chan, W. H. Cheung, and G. McKay, "Preparation and characterisation of demineralised tyre derived activated carbon," *Carbon N. Y.*, vol. 49, no. 14, pp. 4674–4687, Nov. 2011.
- [61] E. L. K. Mui, W. H. Cheung, M. Valix, and G. McKay, "Mesoporous activated carbon from waste tyre rubber for dye removal from effluents," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 130, no. 1–3, pp. 287–294, May 2010.
- [62] W. Zhao, V. Fierro, N. Fernández-Huerta, M. T. Izquierdo, and a. Celzard, "Impact of synthesis conditions of KOH activated carbons on their hydrogen storage capacities," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 19, pp. 14278–14284, Oct. 2012.
- [63] G. San Miguel, G. D. Fowler, M. Dall'Orso, and C. J. Sollars, "Porosity and surface characteristics of activated carbons produced from waste tyre rubber," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 77, no. 1, pp. 1–8, Jan. 2002.
- [64] Y.-R. Lin and H. Teng, "Mesoporous carbons from waste tire char and their application in wastewater discoloration," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 54, no. 1–2, pp. 167–174, Jul. 2002.
- [65] J. Fan, W. Yang, and A. Li, "Adsorption of phenol, bisphenol A and nonylphenol ethoxylates onto hypercrosslinked and aminated adsorbents," *React. Funct. Polym.*, vol. 71, no. 10, pp. 994–1000, Oct. 2011.
- [66] P. Liao, Z. Zhan, J. Dai, X. Wu, W. Zhang, K. Wang, and S. Yuan, "Adsorption of tetracycline and chloramphenicol in aqueous solutions by bamboo charcoal: A batch and fixed-bed column study," *Chem. Eng. J.*, vol. 228, pp. 496–505, Jul. 2013.
- [67] J. Rivera-Utrilla, C. V Gómez-Pacheco, M. Sánchez-Polo, J. J. López-Peñalver, and R. Ocampo-Pérez, "Tetracycline removal from water by adsorption/bioadsorption on activated carbons and sludge-derived adsorbents.," *J. Environ. Manage.*, vol. 131, pp. 16–24, Dec. 2013.
- [68] Y. Sun, Q. Yue, B. Gao, Y. Wang, Y. Gao, and Q. Li, "Preparation of highly developed mesoporous activated carbon by H4P2O7 activation and its adsorption behavior for oxytetracycline," *Powder Technol.*, vol. 249, pp. 54–62, Nov. 2013.
- [69] G. Liu, J. Ma, X. Li, and Q. Qin, "Adsorption of bisphenol A from aqueous solution onto activated carbons with different modification treatments.," *J. Hazard. Mater.*, vol. 164, no. 2–3, pp. 1275–80, May 2009.
- [70] W.-T. Tsai, C.-W. Lai, and T.-Y. Su, "Adsorption of bisphenol-A from aqueous solution onto minerals and carbon adsorbents.," *J. Hazard. Mater.*, vol. 134, no. 1–3, pp. 169–75, Jun. 2006.

- [71] F. Stoeckli, M. V. Lo, and C.- Neucha, "Adsorption of Phenolic Compounds from Aqueous Solutions , by Activated Carbons , Described by the Dubinin - Astakhov Equation," *Langmuir*, no. 5, pp. 3301–3306, 2001.
- [72] V. J. Inglezakis, "Solubility-normalized Dubinin–Astakhov adsorption isotherm for ion-exchange systems," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 103, no. 1–3, pp. 72–81, Jun. 2007.
- [73] A. S. Mestre, M. L. Pinto, J. Pires, J. M. F. Nogueira, and A. P. Carvalho, "Effect of solution pH on the removal of clofibric acid by cork-based activated carbons," *Carbon N. Y.*, vol. 48, no. 4, pp. 972–980, Apr. 2010.
- [74] M. Erşan, E. Bağda, and E. Bağda, "Investigation of kinetic and thermodynamic characteristics of removal of tetracycline with sponge like, tannin based cryogels.," *Colloids Surf. B. Biointerfaces*, vol. 104, pp. 75–82, Apr. 2013.
- [75] M. Zhou, Y.-N. Wu, J. Qiao, J. Zhang, A. McDonald, G. Li, and F. Li, "The removal of bisphenol A from aqueous solutions by MIL-53(Al) and mesostructured MIL-53(Al).," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 405, pp. 157–63, Sep. 2013.

BIBLIOGRAFÍA

“Sistemas de recolección selectiva y gestión ambiental de llantas usadas,” *Ministerio ambiente, vivienda y desarrollo territorial*, 2010. [Online]. Available: http://www.mineducacion.gov.co/cvn/1665/articles-241763_Archivo_pdf.pdf.

A. . Zabaniotou and G. Stavropoulos, “Pyrolysis of used automobile tires and residual char utilization,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 70, no. 2, pp. 711–722, Dec. 2003.

A. Aranda, R. Murillo, T. García, M. S. Callén, and A. M. Mastral, “Steam activation of tyre pyrolytic carbon black: Kinetic study in a thermobalance,” *Chem. Eng. J.*, vol. 126, no. 2–3, pp. 79–85, Feb. 2007.

A. I. Rushdi, A. Y. BaZeyad, A. S. Al-Awadi, K. F. Al-Mutlaq, and B. R. T. Simoneit, “Chemical characteristics of oil-like products from hydrous pyrolysis of scrap tires at temperatures from 150 to 400°C,” *Fuel*, vol. 107, pp. 578–584, May 2013.

A. M. Fernández, C. Barriocanal, and R. Alvarez, “Pyrolysis of a waste from the grinding of scrap tyres.,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 203–204, pp. 236–43, Feb. 2012.

A. Min and A. T. Harris, “Influence of carbon dioxide partial pressure and fluidization velocity on activated carbons prepared from scrap car tyre in a fluidized bed,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 61, no. 24, pp. 8050–8059, Dec. 2006.

A. Quek and R. Balasubramanian, “Liquefaction of waste tires by pyrolysis for oil and chemicals—A review,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 101, pp. 1–16, May 2013.

A. S. Mestre, M. L. Pinto, J. Pires, J. M. F. Nogueira, and A. P. Carvalho, “Effect of solution pH on the removal of clofibric acid by cork-based activated carbons,” *Carbon N. Y.*, vol. 48, no. 4, pp. 972–980, Apr. 2010.

A. Torres, I. De Marco, B. M. Caballero, M. F. Laresgoiti, J. A. Legarreta, M. A. Cabrero, M. J. Chomo, K. Gondra, and A. Gonza, “Recycling by pyrolysis of thermoset composites : characteristics of the liquid and gaseous fuels obtained,” vol. 79, pp. 897–902, 2000.

C. İlkılıç and H. Aydın, “Fuel production from waste vehicle tires by catalytic pyrolysis and its application in a diesel engine,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 92, no. 5, pp. 1129–1135, May 2011.

C. Troca-Torrado, M. Alexandre-Franco, C. Fernández-González, M. Alfaro-Domínguez, and V. Gómez-Serrano, “Development of adsorbents from used tire rubber,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 92, no. 2, pp. 206–212, Feb. 2011.

E. Aylón, a Fernández-Colino, R. Murillo, M. V Navarro, T. García, and a M. Mastral, "Valorisation of waste tyre by pyrolysis in a moving bed reactor.," *Waste Manag.*, vol. 30, no. 7, pp. 1220–4, Jul. 2010.

E. L. K. Mui, D. C. K. Ko, and G. McKay, "Production of active carbons from waste tyres—a review," *Carbon N. Y.*, vol. 42, no. 14, pp. 2789–2805, Jan. 2004.

E. L. K. Mui, W. H. Cheung, and G. McKay, "Tyre char preparation from waste tyre rubber for dye removal from effluents.," *J. Hazard. Mater.*, vol. 175, no. 1–3, pp. 151–8, Mar. 2010.

E. L. K. Mui, W. H. Cheung, M. Valix, and G. McKay, "Dye adsorption onto activated carbons from tyre rubber waste using surface coverage analysis.," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 347, no. 2, pp. 290–300, Jul. 2010.

E. L. K. Mui, W. H. Cheung, M. Valix, and G. McKay, "Mesoporous activated carbon from waste tyre rubber for dye removal from effluents," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 130, no. 1–3, pp. 287–294, May 2010.

E. Manchón-Vizuet, a Macías-García, a. Nadal Gisbert, C. Fernández-González, and V. Gómez-Serrano, "Preparation of mesoporous and macroporous materials from rubber of tyre wastes," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 67, no. 1, pp. 35–41, Jan. 2004.

ETRMA, "End of life tyres, A valuable resource with growing potential," 2011. [Online]. Available: <http://www.etrma.org/library-2/public-consultations>.

F. Calisir, F. R. Roman, L. Alamo, O. Perales, M. a. Arocha, and S. Akman, "Removal of Cu(II) from aqueous solutions by recycled tire rubber," *Desalination*, vol. 249, no. 2, pp. 515–518, Dec. 2009.

F. Lian, Z. Song, Z. Liu, L. Zhu, and B. Xing, "Mechanistic understanding of tetracycline sorption on waste tire powder and its chars as affected by Cu(2+) and pH.," *Environ. Pollut.*, vol. 178, pp. 264–70, Jul. 2013.

F. Rozada, M. Otero, J. B. Parra, a. Morán, and a. I. García, "Producing adsorbents from sewage sludge and discarded tyres," *Chem. Eng. J.*, vol. 114, no. 1–3, pp. 161–169, Nov. 2005.

F. Stoeckli, M. V. Lo, and C.- Neucha, "Adsorption of Phenolic Compounds from Aqueous Solutions , by Activated Carbons , Described by the Dubinin - Astakhov Equation," *Langmuir*, no. 5, pp. 3301–3306, 2001.

G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, and B. Venturelli, "Surface area and pore texture of catalysts," *Catal. Today*, vol. 41, no. 1–3, pp. 207–219, May 1998.

G. Li, D. Zhang, M. Wang, J. Huang, and L. Huang, "Preparation of activated carbons from *Iris tectorum* employing ferric nitrate as dopant for removal of tetracycline from aqueous solutions.," *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 98, pp. 273–82, Dec. 2013.

G. Liu, J. Ma, X. Li, and Q. Qin, "Adsorption of bisphenol A from aqueous solution onto activated carbons with different modification treatments.," *J. Hazard. Mater.*, vol. 164, no. 2–3, pp. 1275–80, May 2009.

G. San Miguel, G. D. Fowler, and C. J. Sollars, "Pyrolysis of Tire Rubber: Porosity and Adsorption Characteristics of the Pyrolytic Chars," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 37, no. 97, pp. 2430–2435, 1998.

G. San Miguel, G. D. Fowler, and C. J. Sollars, "The leaching of inorganic species from activated carbons produced from waste tyre rubber.," *Water Res.*, vol. 36, no. 8, pp. 1939–46, Apr. 2002.

G. San Miguel, G. D. Fowler, M. Dall'Orso, and C. J. Sollars, "Porosity and surface characteristics of activated carbons produced from waste tyre rubber," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 77, no. 1, pp. 1–8, Jan. 2002.

G. San Miguel, G. D. Fowler, and C. J. Sollars, "A study of the characteristics of activated carbons produced by steam and carbon dioxide activation of waste tyre rubber," *Carbon N. Y.*, vol. 41, no. 5, pp. 1009–1016, Jan. 2003.

G. Skodras, I. Diamantopoulou, a. Zabaniotou, G. Stavropoulos, and G. P. Sakellariopoulos, "Enhanced mercury adsorption in activated carbons from biomass materials and waste tires," *Fuel Process. Technol.*, vol. 88, no. 8, pp. 749–758, Aug. 2007.

H. Teng, M. A. Serio, M. A. Whjtowicz, R. Bassilakis, and P. R. Solomon, "Reprocessing of Used Tires into Activated Carbon and Other Products," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 34, pp. 3102–3111, 1995.

H. Teng, Y. Lin, and L. Hsu, "Production of Activated Carbons from Pyrolysis of Waste Tires Impregnated with Potassium Hydroxide," *J. Air Waste Manag.*, vol. 50, no. November, pp. 1940–1946, 2000.

I. Bautista-Toledo, M. a Ferro-García, J. Rivera-Utrilla, C. Moreno-Castilla, and F. J. Vegas Fernández, "Bisphenol A removal from water by activated carbon. Effects of carbon characteristics and solution chemistry.," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 39, no. 16, pp. 6246–50, Aug. 2005.

I. D. M. Rodriguez, M. F. Laresgoiti, M. A. Cabrero, A. Torres, M. J. Chomon, and B. Caballero, "Pyrolysis of scrap tyres," *Fuel Process. Technol.*, vol. 72, pp. 9–22, 2001.

J. A. Ospina and S. V. Gil, "Methods to characterize liquid and gas combustibles obtain from the useless tires throw the ASTM norms," *Lámpsakos*, vol. 3, no. 6, pp. 23–31, 2011.

J. Bacha, J. Freel, L. Gibbs, G. Hemighaus, K. Hoekman, and J. Horn, *Diesel Fuels Technical Review*. Chevron, 2007, pp. 1–105.

J. Cancino, “Informe de la Gestión de Residuos Posconsumo. Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial República de Colombia,” 2011. [Online]. Available: <http://www.andesco.org.co/site/assets/media/camara/ambiental/Feb 2011 MAVDT.pdf>.

J. F. González, J. M. Encinar, C. M. González-García, E. Sabio, a. Ramiro, J. L. Canito, and J. Gañán, “Preparation of activated carbons from used tyres by gasification with steam and carbon dioxide,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, no. 17, pp. 5999–6004, Jun. 2006.

J. Fan, W. Yang, and A. Li, “Adsorption of phenol, bisphenol A and nonylphenol ethoxylates onto hypercrosslinked and aminated adsorbents,” *React. Funct. Polym.*, vol. 71, no. 10, pp. 994–1000, Oct. 2011.

J. G. Speight, “Coal Analysis,” in *Handbook of Coal Analysis*, John Wiley & Sons, Inc., 2005, pp. 1–21.

J. L. Allen, J. L. Gatz, and P. C. Eklund, “Applications for activated carbons from used tires: butane working capacity,” *Carbon N. Y.*, vol. 37, no. 9, pp. 1485–1489, Jan. 1999.

J. Rivera-Utrilla, C. V Gómez-Pacheco, M. Sánchez-Polo, J. J. López-Peñalver, and R. Ocampo-Pérez, “Tetracycline removal from water by adsorption/bioadsorption on activated carbons and sludge-derived adsorbents,” *J. Environ. Manage.*, vol. 131, pp. 16–24, Dec. 2013.

J. Sun, T. a. Brady, M. J. Rood, C. M. Lehmann, M. Rostam-Abadi, and A. a. Lizzio, “Adsorbed Natural Gas Storage with Activated Carbons Made from Illinois Coals and Scrap Tires,” *Energy & Fuels*, vol. 11, no. 2, pp. 316–322, Mar. 1997.

K. Sun and J. C. Jiang, “Preparation and characterization of activated carbon from rubberseed shell by physical activation with steam,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 34, no. 4, pp. 539–544, Apr. 2010.

K. Y. Foo and B. H. Hameed, “Insights into the modeling of adsorption isotherm systems,” *Chem. Eng. J.*, vol. 156, no. 1, pp. 2–10, Jan. 2010.

L. Li, S. Liu, and T. Zhu, “Application of activated carbon derived from scrap tires for adsorption of Rhodamine B,” *J. Environ. Sci.*, vol. 22, no. 8, pp. 1273–1280, Aug. 2010.

M. Betancur, J. D. Martínez, and R. Murillo, “Production of activated carbon by waste tire thermochemical degradation with CO₂,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 168, no. 2–3, pp. 882–7, Sep. 2009.

M. Cantillo Castrillón, L. Giraldo, and C. Moreno, “PREPARATION OF ACTIVATED CARBONS FROM WASTE TIRE .,” *Rev. Colomb. Química*, vol. 40, no. 2, pp. 269–282, 2011.

M. Erşan, E. Bağda, and E. Bağda, “Investigation of kinetic and thermodynamic characteristics of removal of tetracycline with sponge like, tannin based cryogels.,” *Colloids Surf. B. Biointerfaces*, vol. 104, pp. 75–82, Apr. 2013.

M. Guevara, “Evaluación de opciones para la reutilización de llantas en Guatemala,” Universidad de San Carlos de Guatemala, 2008. Available http://biblioteca.usac.edu.gt/tesis/08/08_1076_Q.pdf

M. Hofman and R. Pietrzak, “Adsorbents obtained from waste tires for NO₂ removal under dry conditions at room temperature,” *Chem. Eng. J.*, vol. 170, no. 1, pp. 202–208, May 2011.

M. J. Polovina, B. V Kaludierovic, and B. M. Babic, “Point of zero charge and intrinsic equilibrium constants of activated carbon cloth,” *Carbon*, vol. 37, no. 3, pp. 477–481, 1999.

M. Zhou, Y.-N. Wu, J. Qiao, J. Zhang, A. McDonald, G. Li, and F. Li, “The removal of bisphenol A from aqueous solutions by MIL-53(Al) and mesostructured MIL-53(Al).,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 405, pp. 157–63, Sep. 2013.

N. Fiol and I. Villaescusa, “Determination of sorbent point zero charge: usefulness in sorption studies,” *Environ. Chem. Lett.*, vol. 7, no. 1, pp. 79–84, Feb. 2008.

O. Hamdaoui and E. Naffrechoux, “Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part II. Models with more than two parameters.,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 147, no. 1–2, pp. 401–11, Aug. 2007.

O. S. Chan, W. H. Cheung, and G. McKay, “Preparation and characterisation of demineralised tyre derived activated carbon,” *Carbon N. Y.*, vol. 49, no. 14, pp. 4674–4687, Nov. 2011.

P. Ariyadejwanich, W. Tanthapanichakoon, K. Nakagawa, and S. R. Mukai, “Preparation and characterization of mesoporous activated carbon from waste tires,” *Carbon N. Y.*, vol. 41, pp. 157–164, 2003.

P. Girods, a Dufour, V. Fierro, Y. Rogaume, C. Rogaume, a Zoulalian, and a Celzard, “Activated carbons prepared from wood particleboard wastes: characterisation and phenol adsorption capacities.,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 166, no. 1, pp. 491–501, Jul. 2009.

P. Liao, Z. Zhan, J. Dai, X. Wu, W. Zhang, K. Wang, and S. Yuan, “Adsorption of tetracycline and chloramphenicol in aqueous solutions by bamboo charcoal: A batch and fixed-bed column study,” *Chem. Eng. J.*, vol. 228, pp. 496–505, Jul. 2013.

P. T. Williams, S. Besler, and D. T. Taylor, “The pyrolysis of scrap automotive tyres: The influence of temperature and heating rate on product composition,” *Fuel*, vol. 69, no. 12, pp. 1474–1482, Dec. 1990.

R. Edwin Raj, Z. Robert Kennedy, and B. C. Pillai, "Optimization of process parameters in flash pyrolysis of waste tyres to liquid and gaseous fuel in a fluidized bed reactor," *Energy Convers. Manag.*, vol. 67, pp. 145–151, Mar. 2013.

R. Helleur, N. Popovic, M. Ikura, M. Stanciulescu, and D. Liu, "Characterization and potential applications of pyrolytic char from ablative pyrolysis of used tires," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 58–59, pp. 813–824, Apr. 2001.

R. Ocampo-Pérez, J. Rivera-Utrilla, C. V Gómez-Pacheco, M. Sánchez-Polo, and J. J. López-Peñalver, "Kinetic study of tetracycline adsorption on sludge-derived adsorbents in aqueous phase," *Chem. Eng. J.*, vol. 213, pp. 88–96, Dec. 2012.

S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, "Citation Classics," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, no. 35, p. 309, 1977.

S. Galvagno, S. Casu, T. Casabianca, a Calabrese, and G. Cornacchia, "Pyrolysis process for the treatment of scrap tyres: preliminary experimental results.," *Waste Manag.*, vol. 22, no. 8, pp. 917–23, Jan. 2002.

S. Q. Li, Q. Yao, S. E. Wen, Y. Chi, and J. H. Yan, "Properties of pyrolytic chars and activated carbons derived from pilot-scale pyrolysis of used tires.," *J. Air Waste Manag. Assoc.*, vol. 55, no. 9, pp. 1315–26, Sep. 2005.

V. Fierro, V. Torné-Fernández, D. Montané, and a. Celzard, "Adsorption of phenol onto activated carbons having different textural and surface properties," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 111, no. 1–3, pp. 276–284, Apr. 2008.

V. J. Inglezakis, "Solubility-normalized Dubinin–Astakhov adsorption isotherm for ion-exchange systems," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 103, no. 1–3, pp. 72–81, Jun. 2007.

V. K. Gupta, B. Gupta, A. Rastogi, S. Agarwal, and A. Nayak, "A comparative investigation on adsorption performances of mesoporous activated carbon prepared from waste rubber tire and activated carbon for a hazardous azo dye--Acid Blue 113.," *J. Hazard. Mater.*, vol. 186, no. 1, pp. 891–901, Feb. 2011.

V. Tórne, "Preparación, caracterización y aplicaciones de carbones activados preparados a partir de Lignina Kraft," Universitat Rovira i Virgili, 2007.

W. Zhao, V. Fierro, N. Fernández-Huerta, M. T. Izquierdo, and a. Celzard, "Impact of synthesis conditions of KOH activated carbons on their hydrogen storage capacities," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 19, pp. 14278–14284, Oct. 2012.

W.-T. Tsai, C.-W. Lai, and T.-Y. Su, "Adsorption of bisphenol-A from aqueous solution onto minerals and carbon adsorbents.," *J. Hazard. Mater.*, vol. 134, no. 1–3, pp. 169–75, Jun. 2006.

Y. Sun, Q. Yue, B. Gao, Y. Wang, Y. Gao, and Q. Li, "Preparation of highly developed mesoporous activated carbon by H₄P₂O₇ activation and its adsorption behavior for oxytetracycline," *Powder Technol.*, vol. 249, pp. 54–62, Nov. 2013.

Y.-R. Lin and H. Teng, "Mesoporous carbons from waste tire char and their application in wastewater discoloration," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 54, no. 1–2, pp. 167–174, Jul. 2002.

Z. Mikulova, I. Sedenkova, L. Matejova, M. Večeř, and V. Dombek, "Study of carbon black obtained by pyrolysis of waste scrap tyres," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 111, no. 2, pp. 1475–1481, Mar. 2013.

ANEXOS

Anexo A. Diseño de experimentos

Tabla 1.A Condiciones experimentales para la obtención del carbón pirolítico

<i>Prueba</i>	<i>Condiciones</i>		
	<i>T</i> [°C]	<i>T_p</i> [mm]	<i>t_{Rp}</i> [min]
P.500.0,9.180	500	0,92	180
P.535.1.140	535	1,09	140
P.570.1,4.100	570	1,44	100
P.600.1,9.60	600	1,90	60
P.637.2,3.20	637	2,30	20
P.500.0,9.140	500	0,92	140
P.500.0,9.100	500	0,92	100
P.600.0,9.100	600	0,92	100
P.550.0,9.100	550	0,92	100
P.550.1,9.100	550	1,90	100
P.550.1,4.100	550	1,44	100

Tabla 2.A Condiciones experimentales para la obtención de carbón activado con H₃PO₄

<i>MUESTRA</i>	<i>T_a</i> [°C]	<i>R_i</i> [g AA/g Pr]	<i>t_{Ra}</i> [min]
CA.800.1.60	800	1	60
CA.800.1.120	800	1	120
CA.600.1.60	600	1	60
CA.600.1.120	600	1	120
CA.800.2.60	800	2	60
CA.600.2.120	600	2	120
CA.600.2.60	600	2	60
CA.800.2.120	800	2	120
CA.700.1,5.90	700	1,5	90
CA.700.1,5.90	700	1,5	90
CA.700.1,5.40	700	1,5	40
CA.700.1,5.140	700	1,5	140

<i>MUESTRA</i>	<i>T_a [°C]</i>	<i>R_i [g AA/g Pr]</i>	<i>t_{Ra} [min]</i>
CA.868.1,5,90	868	1,5	90
CA.532.1,5,90	532	1,5	90
CA.700.0,6,90	700	0,66	90
CA.700.2,3,90	700	2,34	90
CA.700.1,5,90	700	1,5	90

CX.Y.Z.V donde X es el tipo de agente activante (K= KOH, A= H₃PO₄), Y= T_a, Z= R_i; V= t_{Ra}

Tabla 3.A Condiciones experimentales para la obtención de carbón activado con KOH

<i>MUESTRA</i>	<i>T_a [°C]</i>	<i>R_i [g AA/g Pr]</i>	<i>t_{Ra} [min]</i>
CK.800.1.120	800	1	120
CK.600.1.60	600	1	60
CK.800.1.60	800	1	60
CK.600.1.120	600	1	120
CK.700.1,5,90	700	1,50	90
CK.700.1,5,90	700	1,50	90
CK.700.1,5,40	700	1,50	40
CK.700.1,5,140	700	1,50	140
CK.532.1,5,90	532	1,50	90
CK.868.1,5,90	868	1,50	90
CK.600.2.60	600	2	60
CK.800.2.120	800	2	120
CK.600.2.120	600	2	120
CK.800.2.60	800	2	60
CK.700.0,6,90	700	0,66	90
CK.700.2,3,90	700	2,34	90
CK.700.1,5,90	700	1,50	90

CX.Y.Z.V donde X es el tipo de agente activante (K= KOH, A= H₃PO₄), Y= T_a, Z= R_i; V= t_{Ra}

Anexo B. Análisis de resultados para la pirólisis de llantas

Tabla 1.B Granulometría y densidad aparente del caucho de llanta usada

<i>Tamaño de Partícula [mm]</i>	<i>Densidad Aparente [g/mL]</i>
0,85 – 1,00	0,348 ± 0,0007
1,00 – 1,18	0,373 ± 0,0008
1,18 – 1,70	0,346 ± 0,0014
>1,70	0,343 ± 0,0010

Tabla 2.B Análisis de varianza para el rendimiento de aceite de pirólisis

<i>Fuente</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Df</i>	<i>Promedio de cuadrados</i>	<i>F-Prueba</i>	<i>P-Valor</i>
Modelo	174,85	9	19,43	10,76	0,0002
Residual	21,67	12	1,81		
Total	196,51	21			
T	30,76	1	30,76	17,04	0,0014
T ²	36,45	1	36,45	20,19	0,0007
T*T _p	4,49	1	4,49	2,49	0,1406
T*t _{Rp}	4,92	1	4,92	2,72	0,1247
T _p	4,04	1	4,04	2,24	0,1603
T _p ²	4,77	1	4,77	2,64	0,1301
T _p *t _{Rp}	0,82	1	0,82	0,45	0,5138
t _{Rp}	7,61	1	7,61	4,21	0,0626
t _{Rp} ²	5,63	1	5,63	3,12	0,1028
Residual	21,67	12	1,81		
Total	196,51	21			

La ecuación que define el modelo para el rendimiento de aceite es:

$$\begin{aligned} \text{Aceite (\%p.)} = & -656,309 + 2,44685T - 0,00209137T^2 + 0,203899(T * T_p) - \\ & 0,00281012(T * t_{Rp}) - 150,831 T_p + 7,76865 T_p^2 + 0,160412(T_p * t_{Rp}) + 1,74736 t_{Rp} \\ & - 0,0012831 t_{Rp}^2 \end{aligned}$$

Cuadrado - R = 88,9741%
 Cuadrado - R (ajustado por d.f.) = 80,7047%
 Error estándar de la estimación. = 1,34374
 Error absoluto medio = 0,652
 Estadística Durbin-Watson = 2,45956 (P=0,1329)

Tabla 3.B Análisis de varianza para el rendimiento de carbón pirolítico

<i>Fuente</i>	Suma de cuadrados	<i>Df</i>	Promedio de cuadrados	<i>F-Prueba</i>	<i>P-Valor</i>
Modelo	222,49	9	24,72	29,38	0,0000
Residual	10,09	12	0,84		
Total	232,59	21			
T	15,34	1	15,34	18,23	0,0011
T ²	5,69	1	5,69	6,76	0,0232
T*T _p	2,46	1	2,46	2,92	0,1132
T*t _{Rp}	19,78	1	19,78	23,51	0,0004
T _p	2,33	1	2,33	2,77	0,1222
T _p ²	1,22	1	1,22	1,45	0,2524
T _p *t _{Rp}	1,09	1	1,09	1,30	0,2772
t _{Rp}	46,47	1	46,47	55,23	0,0000
t _{Rp} ²	61,87	1	61,87	73,54	0,0000
Residual	10,09	12	0,84		
Total	232,59	21			

La ecuación que define el modelo para el rendimiento de carbón es:

$$\begin{aligned} \text{Carbón (\%p.)} = & 830,577 - 1,72773T + 0,000826302T^2 + 0,150721(T * T_p) + \\ & 0,00563462(T * t_{Rp}) - 114,406 T_p + 3,92319 T_p^2 + 0,185245(T_p * t_{Rp}) - 4,31861 t_{Rp} \\ & + 0,00425322 t_{Rp}^2 \end{aligned}$$

Cuadrado - R = 95,6593%
 Cuadrado - R (ajustado por d.f.) = 92,4038%
 Error estándar de la estimación = 0,917239
 Error absoluto medio = 0,485142
 Estadística Durbin-Watson = 3,11477 (P=0,8445)

Anexo C. Caracterización de productos de pirólisis

Tabla 1.C Características del carbón de pirólisis

<i>Muestra base seca</i>						
<i>PRUEBA</i>	<i>Carbono Fijo [%p.]</i>	<i>Volátiles [%p.]</i>	<i>Cenizas [%p]</i>	<i>BET [m²/g]</i>	<i>Densidad aparente [g/mL]</i>	<i>Adsorción AM [mg/g]</i>
P.500.0,9.180	78,23%	9,45%	12,32%	46,86	0,372 ± 0,015	156,19 ± 1,90
P.535.1.140	78,43%	7,43%	14,14%	70,62	0,405 ± 0,001	156,95 ± 5,29
P.570.1,4.100	78,97%	6,94%	14,09%	59,25	0,372 ± 0,002	160,26 ± 11,62
P.600.1,9.60	76,68%	5,29%	18,03%	80,09	0,350 ± 0,005	167,66 ± 2,85
P.637.2,3.20	75,95%	5,87%	18,18%	74,08	0,284 ± 0,026	164,26 ± 6,65
P.500.0,9.140	78,38%	8,02%	13,60%	73,94	0,358 ± 0,013	165,29 ± 5,95
P.500.0,9.100	61,58%	29,64%	8,78%	23,01	0,512 ± 0,028	123,63 ± 6,41
P.600.0,9.100	78,55%	6,75%	14,71%	85,16	0,344 ± 0,011	160,23 ± 4,27
P.550.0,9.100	73,27%	14,46%	12,28%	44,40	0,390 ± 0,048	145,68 ± 14,92
P.550.1,9.100	75,31%	8,09%	16,59%	77,35	0,357 ± 0,002	152,37 ± 7,90
P.550.1,4.100	77,74%	8,79%	13,47%	68,06	0,339 ± 0,017	160,88 ± 2,81

Anexo D. Análisis de resultados de la activación de carbones

. **Tabla 1.D** Características texturales de los carbones activados con H_3PO_4

Nombre	BET (m^2/g)	Y* (%p)	A_{TOT} (m^2/g Pr)	V_{MIC} (cm^3/g)	V_{MES} (cm^3/g)	V_{TOT} (cm^3/g)	T_{poro} (nm)	Densidad He (g/cm^3)
CA.800.1.60	60,78	92,77	56,38	0,003	0,46	0,49	30,57	$2,12 \pm 2,0 \cdot 10^{-3}$
CA.800.1.120	63,89	93,39	59,66	0,003	0,46	0,51	29,97	$2,12 \pm 6,0 \cdot 10^{-3}$
CA.600.1.60	52,04	85,50	44,49	0,001	0,40	0,44	31,31	$2,04 \pm 8,0 \cdot 10^{-4}$
CA.600.1.120	53,61	91,73	49,17	0,002	0,38	0,43	29,76	$2,10 \pm 1,3 \cdot 10^{-3}$
CA.800.2.60	50,78	98,96	50,25	0,002	0,37	0,41	30,85	$2,15 \pm 1,1 \cdot 10^{-3}$
CA.600.2.120	54,98	94,21	51,80	0,002	0,41	0,45	30,13	$2,08 \pm 7,0 \cdot 10^{-4}$
CA.600.2.60	59,73	89,66	53,56	0,002	0,40	0,44	28,63	$2,07 \pm 1,3 \cdot 10^{-3}$
CA.800.2.120	60,07	91,83	55,16	0,005	0,38	0,41	29,83	$2,27 \pm 6,0 \cdot 10^{-4}$
CA.700.1,5.90	53,38	94,22	50,30	0,003	0,38	0,42	30,40	$2,18 \pm 1,0 \cdot 10^{-3}$
CA.700.1,5.90	53,38	96,57	51,55	0,003	0,38	0,42	30,40	$2,15 \pm 1,4 \cdot 10^{-4}$
CA.700.1,5.40	53,18	100,00	53,18	0,002	0,42	0,47	33,45	$2,11 \pm 2,0 \cdot 10^{-3}$
CA.700.1,5.140	75,95	94,17	71,53	0,008	0,43	0,50	28,83	$2,20 \pm 1,3 \cdot 10^{-3}$
CA.868.1,5,90	118,99	81,06	96,46	0,010	0,47	0,53	23,50	$2,04 \pm 1,2 \cdot 10^{-4}$
CA.532.1,5,90	70,93	84,76	60,12	0,003	0,43	0,48	26,16	$2,08 \pm 1,0 \cdot 10^{-3}$
CA.700.0,6,90	60,74	89,02	54,08	0,002	0,46	0,53	31,51	$2,05 \pm 3,1 \cdot 10^{-3}$
CA.700.2,3,90	57,22	93,63	53,57	0,002	0,41	0,45	30,12	$2,16 \pm 7,0 \cdot 10^{-4}$
CA.700.1,5,90	61,52	97,13	59,75	0,003	0,42	0,47	28,59	$2,19 \pm 1,0 \cdot 10^{-3}$

Y= rendimiento de activación; A_{TOT} =área total (BET*rendimiento); V_{MIC} = volumen microporo; V_{MES} = volumen mesoporo; V_{TOT} = volumen total de poro; T_{poro} = diámetro medio de poro.

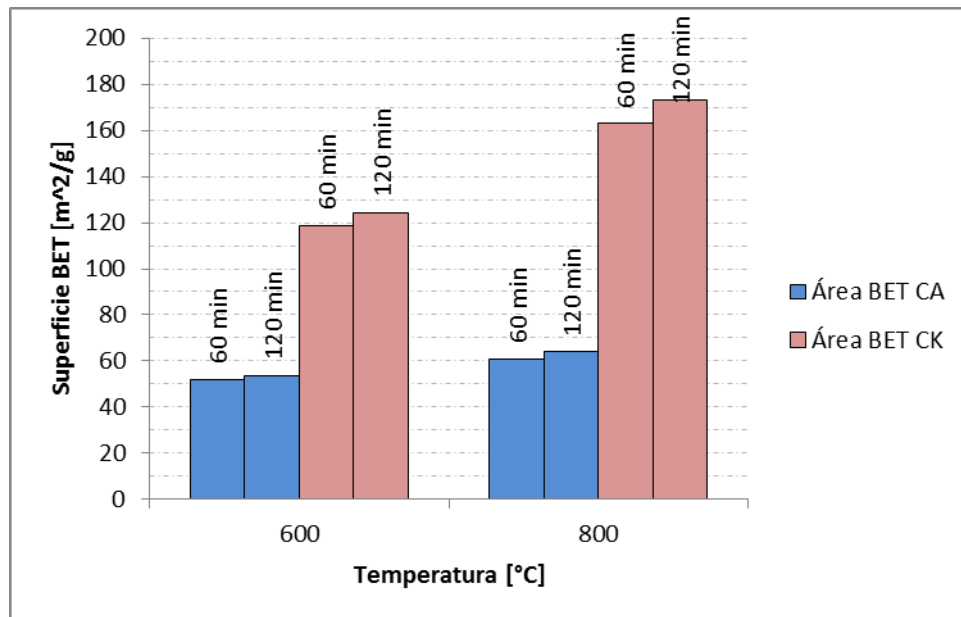
***Desviación estándar del rendimiento (Y) de acuerdo a los puntos centrales = $\pm 1,542$**

Tabla 2.D Características texturales de carbones activados con KOH

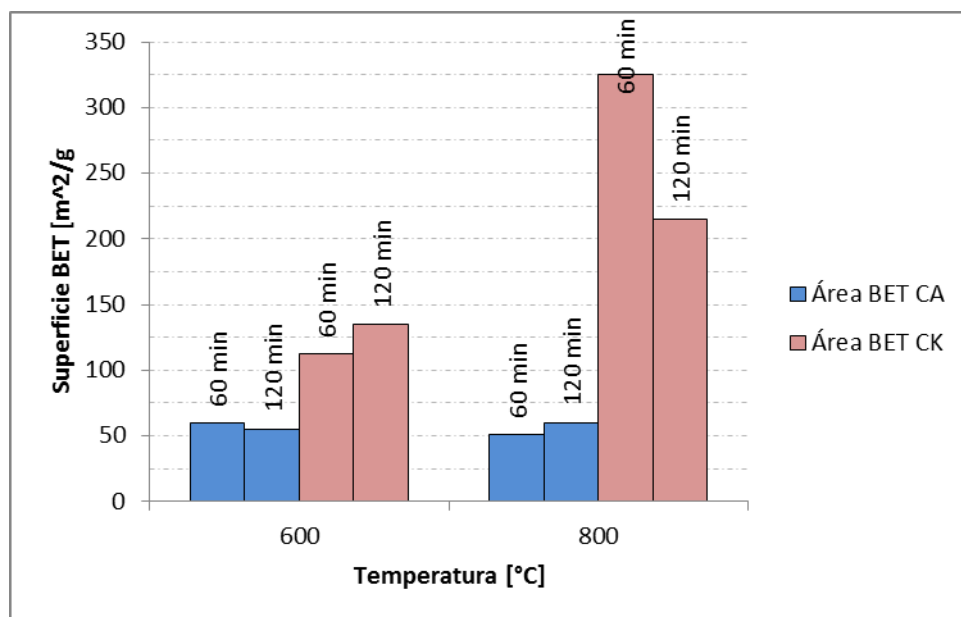
Nombre	BET (m ² /g)	Y* (%p)	A_{TOT} (m ² /g Pr)	V_{MIC} (cm ³ /g)	V_{MES} (cm ³ /g)	V_{TOT} (cm ³ /g)	T_{poro} (nm)	Densidad He (g/cm ³)
CK.800.1.120	172,89	77,47	133,93	0,022	0,63	0,99	20,19	1,99 ± 5,0*10 ⁻⁴
CK.600.1.60	118,85	88,32	104,96	0,005	0,54	0,60	24,36	2,04 ± 1,2*10 ⁻³
CK.800.1.60	162,98	83,51	136,10	0,008	0,61	0,67	17,89	2,05 ± 5,8*10 ⁻³
CK.600.1.120	124,20	97,11	120,61	0,000	0,50	0,54	15,70	2,00 ± 2,3*10 ⁻⁴
CK.700.1,5.90	128,75	93,60	120,51	0,007	0,56	0,59	20,86	2,00 ± 1,2*10 ⁻³
CK.700.1,5.90	118,33	91,67	108,47	0,010	0,51	0,56	22,50	2,02 ± 1,0*10 ⁻³
CK.700.1,5.40	140,62	85,06	119,61	0,001	0,56	0,62	18,12	2,00 ± 6,0*10 ⁻⁴
CK.700.1,5.140	144,67	90,07	130,30	0,014	0,52	0,59	20,80	2,04 ± 1,2*10 ⁻³
CK.532.1,5.90	101,18	84,43	85,43	0,007	0,50	0,55	22,17	2,01 ± 1,0*10 ⁻³
CK.868.1,5.90	136,75	91,71	125,42	0,017	0,51	0,59	21,61	2,18 ± 6,0*10 ⁻⁴
CK.600.2.60	112,42	99,92	112,33	0,007	0,53	0,58	20,97	2,04 ± 4,1*10 ⁻⁴
CK.800.2.120	214,69	88,19	189,34	0,025	0,49	0,56	13,24	2,25 ± 1,6*10 ⁻²
CK.600.2.120	134,97	86,17	116,31	0,011	0,50	0,56	20,15	2,14 ± 1,1*10 ⁻³
CK.800.2.60	325,53	52,29	170,22	0,030	0,72	0,83	12,78	2,11 ± 1,4*10 ⁻³
CK.700.0,6.90	112,11	92,85	104,09	0,007	0,55	0,62	22,62	2,02 ± 1,1*10 ⁻³
CK.700.2,3.90	165,73	80,67	133,71	0,015	0,56	0,64	19,32	2,02 ± 1,4*10 ⁻³
CK.700.1,5.90	128,75	92,25	118,78	0,007	0,56	0,59	20,86	2,00 ± 2,3*10 ⁻⁴

Y= rendimiento de activación; A_{TOT}=área total (BET*rendimiento); V_{MIC}= volumen microporo; V_{MES}= volumen mesoporo; V_{TOT}= volumen total de poro; T_{poro}= diámetro medio de poro.

***Desviación estándar del rendimiento (Y) de acuerdo a los puntos centrales = ± 0,991**

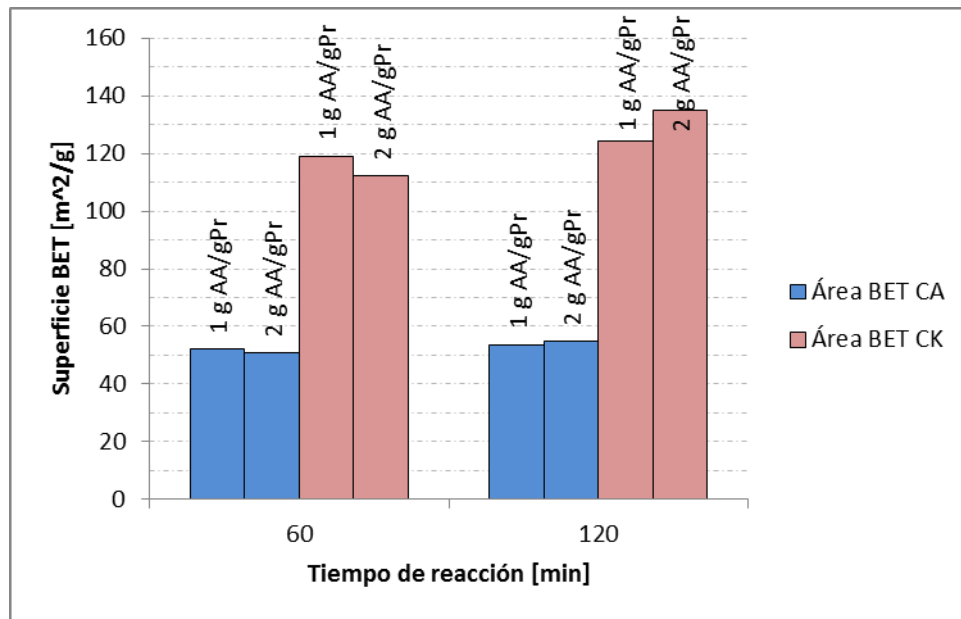


(a) $R_i = 1 \text{ g AA / g Pr}$

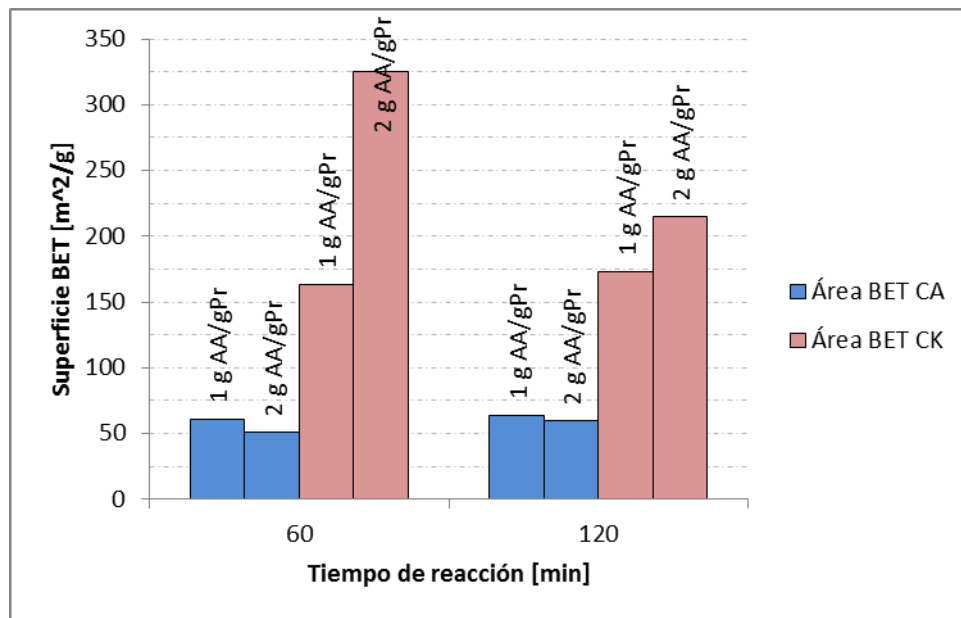


(b) $R_i = 2 \text{ g AA / g Pr}$

Figura 1.D Área BET en función de la temperatura de activación.

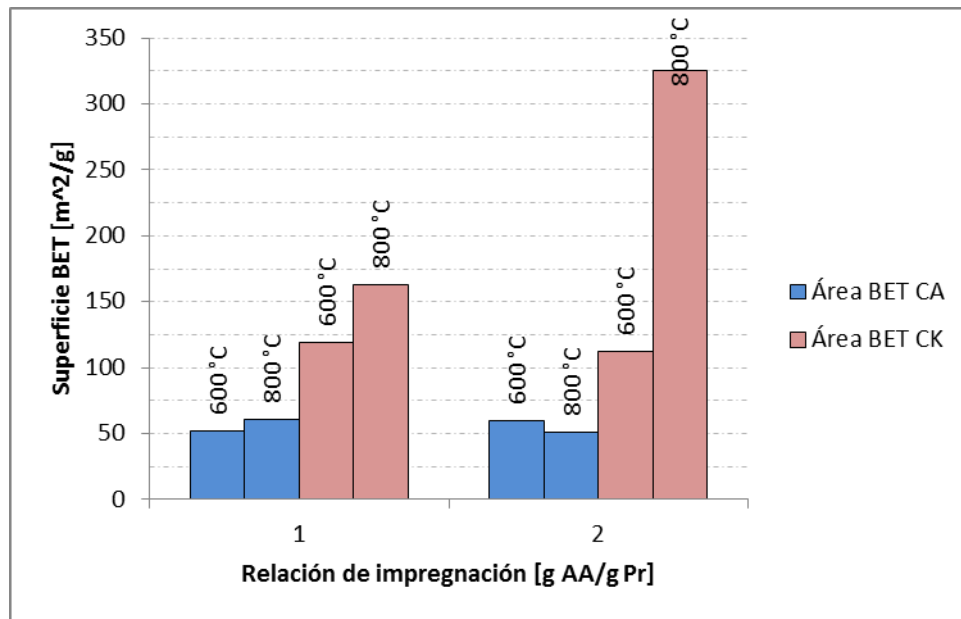


(a) T= 600°C

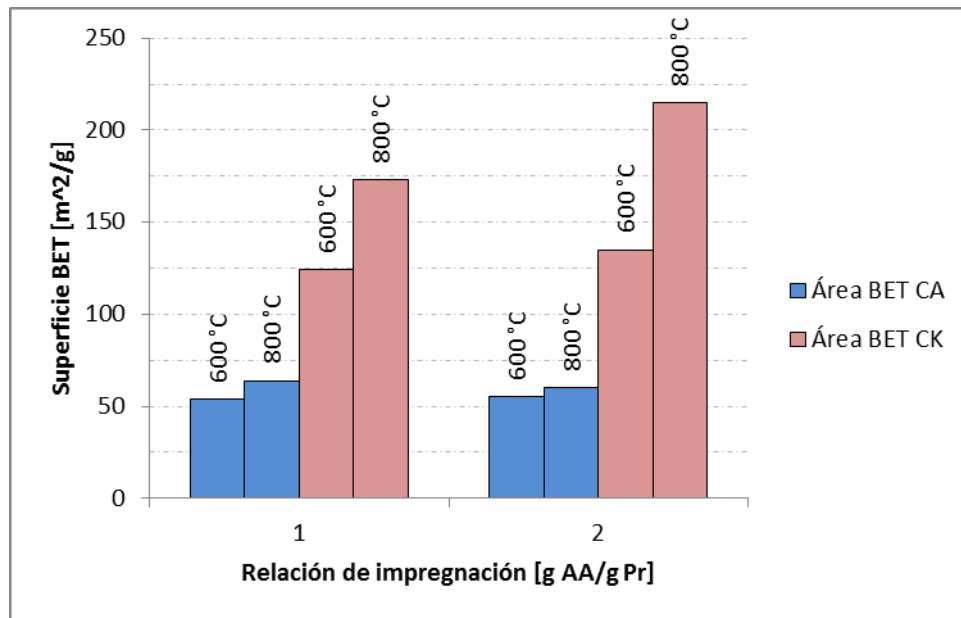


(b) T= 800°C

Figura 2.D Área BET en función del tiempo de reacción.



(a) $t_{Ra} = 60 \text{ min}$



(b) $t_{Ra} = 120 \text{ min}$

Figura 3.D Área BET en función de la relación de impregnación

Tabla 3.D Análisis elemental de los carbones activados con H₃PO₄

Nombre	N (%p.)	C (%p.)	H (%p.)	S (%p.)	O (%p.)	Cenizas * (%p.)	pH_{PCC}
CA.800.1.60	0,21 ± 0,056	56,79 ± 12,622	0,46 ± 0,015	0,44 ± 0,077	13,40 ± 2,557	28,71	2,07 ± 0,132
CA.800.1.120	0,18 ± 0,011	71,41 ± 0,780	0,54 ± 0,008	0,59 ± 0,006	10,29 ± 0,385	16,99	2,11 ± 0,298
CA.600.1.60	0,25 ± 0,020	70,05 ± 0,606	0,76 ± 0,020	0,60 ± 0,012	13,91 ± 1,371	14,43	1,88 ± 0,023
CA.600.1.120	0,22 ± 0,021	69,18 ± 1,590	0,80 ± 0,004	0,63 ± 0,013	12,34 ± 0,517	16,83	1,88 ± 0,534
CA.800.2.60	0,24 ± 0,017	63,56 ± 6,714	0,51 ± 0,037	0,86 ± 0,089	13,65 ± 4,492	21,17	2,13 ± 0,512
CA.600.2.120	0,18 ± 0,006	65,33 ± 0,297	0,58 ± 0,007	0,73 ± 0,022	13,66 ± 0,091	19,51	1,99 ± 0,026
CA.600.2.60	0,24 ± 0,026	70,26 ± 1,139	0,63 ± 0,021	0,93 ± 0,026	13,52 ± 0,354	14,42	1,94 ± 0,015
CA.800.2.120	0,22 ± 0,007	61,98 ± 9,405	0,41 ± 0,052	0,43 ± 0,064	13,35 ± 1,160	23,61	2,44 ± 0,198
CA.700.1,5.90	0,20 ± 0,021	57,53 ± 6,715	0,46 ± 0,037	0,65 ± 0,089	10,36 ± 0,879	30,81	2,08 ± 0,239
CA.700.1,5.40	0,22 ± 0,023	66,33 ± 4,560	0,70 ± 0,024	0,51 ± 0,045	13,88 ± 2,165	18,36	2,04 ± 0,291
CA.700.1,5.140	0,14 ± 0,015	53,15 ± 1,716	0,37 ± 0,006	0,41 ± 0,301	17,20 ± 0,077	28,73	2,71 ± 0,401
CA.868.1,5,90	0,24 ± 0,015	76,60 ± 0,610	0,75 ± 0,037	0,76 ± 0,030	9,52 ± 0,055	12,13	2,64 ± 0,291
CA.532.1,5.90	0,27 ± 0,010	75,85 ± 2,569	0,54 ± 0,006	0,83 ± 0,011	10,12 ± 0,465	12,38	2,06 ± 0,305
CA.700.0,6.90	0,28 ± 0,021	75,65 ± 4,327	0,60 ± 0,006	0,74 ± 0,046	10,30 ± 3,302	12,43	1,89 ± 0,099
CA.700.2,3.90	0,20 ± 0,015	61,43 ± 4,788	0,47 ± 0,024	0,65 ± 0,049	14,20 ± 0,153	23,06	2,00 ± 0,494
CA.700.1,5.90	0,20 ± 0,010	67,42 ± 3,819	0,41 ± 0,008	0,56 ± 0,047	11,28 ± 1,543	20,13	2,23 ± 0,605

* Determinada por diferencia
pH_{PCC}= punto cero de carga

Tabla 4.D Análisis elemental de los carbones activados con KOH

Nombre	N (%p.)	C (%p.)	H (%p.)	S (%p.)	O (%p.)	Cenizas* (%p.)	pH_{PCC}
CK.800.1.120	0,13 ± 0,005	74,52 ± 0,446	0,87 ± 0,013	1,18 ± 0,018	9,65 ± 0,239	13,64	4,03 ± 0,834
CK.600.1.60	0,17 ± 0,010	76,28 ± 1,392	0,91 ± 0,028	1,01 ± 0,003	8,98 ± 0,475	12,65	4,74 ± 0,098
CK.800.1.60	0,14 ± 0,010	76,56 ± 3,360	0,77 ± 0,037	0,69 ± 0,041	10,70 ± 0,551	11,14	4,26 ± 0,371
CK.600.1.120	0,16 ± 0,005	73,92 ± 1,897	0,86 ± 0,035	0,72 ± 0,017	8,21 ± 0,060	16,13	6,61 ± 0,275
CK.700.1,5.90	0,10 ± 0,005	75,51 ± 1,373	0,95 ± 0,068	0,94 ± 0,030	9,84 ± 0,948	12,66	5,60 ± 0,502
CK.700.1,5.90	0,14 ± 0,000	73,49 ± 0,592	0,82 ± 0,007	1,41 ± 0,022	7,31 ± 0,308	16,82	5,29 ± 0,671
CK.700.1,5.40	0,15 ± 0,017	79,78 ± 0,344	0,85 ± 0,026	0,76 ± 0,003	8,08 ± 0,030	10,38	5,00 ± 0,532
CK.700.1,5.140	0,22 ± 0,014	80,64 ± 1,958	0,81 ± 0,028	1,30 ± 0,013	7,15 ± 0,236	9,89	5,74 ± 0,198
CK.532.1,5.90	0,27 ± 0,056	70,73 ± 10,861	0,70 ± 0,131	0,39 ± 0,051	8,92 ± 0,408	19,00	5,09 ± 0,173
CK.868.1,5.90	0,13 ± 0,101	74,04 ± 0,014	0,85 ± 0,009	0,99 ± 0,003	10,70 ± 0,314	13,29	6,78 ± 0,294
CK.600.2.60	0,30 ± 0,007	69,19 ± 0,092	0,64 ± 0,022	0,43 ± 0,024	9,87 ± 0,466	19,58	6,60 ± 0,573
CK.800.2.120	0,10 ± 0,101	59,76 ± 1,169	1,05 ± 0,078	1,12 ± 0,027	10,26 ± 0,151	27,71	6,56 ± 0,305
CK.600.2.120	0,17 ± 0,005	75,45 ± 0,546	0,86 ± 0,017	1,46 ± 0,048	8,85 ± 0,140	13,21	5,40 ± 0,500
CK.800.2.60	0,13 ± 0,005	67,85 ± 2,682	1,18 ± 0,032	0,97 ± 0,059	11,38 ± 0,531	18,50	5,17 ± 0,141
CK.700.0,6.90	0,18 ± 0,011	73,75 ± 0,807	0,80 ± 0,008	1,00 ± 0,018	10,12 ± 0,590	14,16	6,25 ± 0,153
CK.700.2,3.90	0,13 ± 0,005	74,40 ± 0,529	0,98 ± 0,028	0,95 ± 0,048	10,73 ± 0,030	12,80	4,82 ± 0,289

* Determinada por diferencia

pH_{PCC}= punto cero de carga

Anexo E. Capacidad de adsorción de los carbones obtenidos

Tabla 1.E Adsorción en un solo punto para carbones activados con H_3PO_4

Nombre	[mg AM/g]	[mg TC/g]	[mg BPA/g]
CA.800.1.60	164,59 ± 7,28	55,28 ± 2,56	45,19 ± 3,42
CA.800.1.120	173,76 ± 2,88	60,76 ± 1,87	47,00 ± 2,81
CA.600.1.60	105,62 ± 0,25	57,28 ± 5,43	44,61 ± 1,98
CA.600.1.120	103,88 ± 8,87	54,07 ± 6,34	43,15 ± 2,59
CA.800.2.60	155,30 ± 7,96	35,43 ± 0,87	40,07 ± 5,73
CA.600.2.120	181,41 ± 14,66	44,66 ± 4,65	42,90 ± 4,98
CA.600.2.60	123,06 ± 12,79	46,26 ± 3,21	42,67 ± 5,92
CA.800.2.120	168,57 ± 0,39	27,01 ± 0,56	33,90 ± 0,96
CA.700.1,5.90	166,14 ± 1,48	-	-
CA.700.1,5.90	170,36 ± 6,76	28,69 ± 1,12	36,59 ± 2,91
CA.700.1,5.40	172,29 ± 5,46	-	-
CA.700.1,5.140	166,18 ± 0,07	36,778 ± 2,34	36,76 ± 3,01
CA.868.1,5.90	174,44 ± 4,79	66,67 ± 4,98	51,67 ± 2,98
CA.532.1,5.90	105,01 ± 11,48	29,82 ± 1,61	36,46 ± 4,09
CA.700.0,6.90	167,41 ± 5,14	28,47 ± 1,24	35,34 ± 1,42
CA.700.2,3.90	165,07 ± 9,16	27,80 ± 0,98	25,69 ± 3,04
CA.700.1,5.90	163,85 ± 2,54	23,07 ± 1,32	34,04 ± 2,08

Tabla 2.E Adsorción en un solo punto para carbones activados con KOH

<i>Nombre</i>	[mg AM/g]	[mg TC/g]	[mg BPA/g]
CK.800.1.120	177,20 ± 3,72	96,07 ± 5,86	49,50 ± 0,92
CK.600.1.60	162,23 ± 4,31	95,96 ± 4,57	37,95 ± 4,29
CK.800.1.60	159,19 ± 12,99	101,05 ± 9,87	36,44 ± 3,98
CK.600.1.120	133,78 ± 4,32	131,75 ± 8,36	32,33 ± 2,57
CK.700.1,5.90	154,60 ± 15,66	114,90 ± 6,40	40,98 ± 3,95
CK.700.1,5.90	149,52 ± 12,22	113,27 ± 10,02	47,14 ± 9,31
CK.700.1,5.40	141,12 ± 15,21	124,69 ± 7,93	19,63 ± 0,56
CK.700.1,5.140	135,20 ± 2,05	119,72 ± 4,08	41,74 ± 1,67
CK.532.1,5.90	117,70 ± 5,27	123,38 ± 3,29	19,55 ± 1,30
CK.868.1,5.90	89,59 ± 1,04	146,29 ± 11,86	42,73 ± 3,69
CK.600.2.60	84,77 ± 12,25	107,94 ± 6,38	13,37 ± 0,57
CK.800.2.120	105,31 ± 9,09	135,82 ± 2,31	51,55 ± 4,98
CK.600.2.120	157,30 ± 4,60	126,19 ± 8,46	25,38 ± 2,02
CK.800.2.60	174,58 ± 2,39	150,73 ± 3,63	77,43 ± 8,31
CK.700.0,6.90	164,09 ± 18,53	98,56 ± 12,43	62,61 ± 9,42
CK.700.2,3.90	160,78 ± 2,73	142,34 ± 15,39	75,18 ± 10,37
CK.700.1,5.90	156,47 ± 10,77	99,89 ± 4,83	61,00 ± 3,07

Tabla 3.E Datos experimentales para la cinética de adsorción de Tetraciclina (TC) y Bisfenol A (BPA) sobre carbones activados con KOH

<i>Pr</i>			<i>CK.750.5</i>			<i>CAC</i>	
Tiempo (h)	q _t (mg TC / g)	q _t (mg BPA / g)	Tiempo (h)	q _t (mg TC / g)	q _t (mg BPA / g)	q _t (mg TC / g)	q _t (mg BPA / g)
0,0	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,0	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,000 ± 0,00	0,00 ± 0,00
0,1	1,78 ± 0,52	3,24 ± 1,34	0,1	-	-	40,72 ± 4,38	32,71 ± 3,94
0,2	2,99 ± 0,49	9,95 ± 2,01	0,2	49,35 ± 6,85	53,64 ± 4,05	73,97 ± 4,01	40,70 ± 7,03
0,3	4,10 ± 1,02	12,37 ± 1,09	0,3	83,80 ± 7,35	64,90 ± 5,59	114,62 ± 11,43	45,13 ± 4,68
0,5	6,29 ± 1,67	14,51 ± 0,97	0,5	136,86 ± 2,98	71,47 ± 8,64	-	47,82 ± 5,81
0,8	7,80 ± 1,93	14,76 ± 2,38	0,7	-	-	138,55 ± 9,53	51,61 ± 0,99
1,0	10,06 ± 2,03	15,05 ± 3,23	1,0	165,72 ± 8,56	75,16 ± 5,83	162,57 ± 8,04	52,45 ± 2,05
1,3	15,03 ± 1,33	14,21 ± 2,87	2,0	200,30 ± 10,25	75,70 ± 7,49	-	54,09 ± 4,67
1,7	17,66 ± 2,05	14,37 ± 1,42	3,0	223,55 ± 7,48	77,82 ± 2,63	195,82 ± 4,72	-
2,1	17,65 ± 2,12	14,30 ± 1,83	5,0	255,54 ± 11,87	78,70 ± 3,02	216,89 ± 10,48	57,21 ± 3,97
2,9	22,14 ± 1,56	14,63 ± 1,59	7,0	277,11 ± 2,46	77,37 ± 1,92	229,81 ± 11,03	-
4,0	23,37 ± 3,08	14,15 ± 2,30	8,0	288,81 ± 8,02	77,72 ± 3,25	254,37 ± 9,83	-
5,0	24,48 ± 2,43	14,06 ± 1,24	16,0	303,15 ± 5,31	-	258,95 ± 5,42	59,28 ± 8,49
6,0	25,49 ± 2,91	-	24,0	311,18 ± 4,09	79,07 ± 2,87	259,72 ± 6,48	59,90 ± 3,74
7,0	24,41 ± 1,83	-	36,0	290,98 ± 16,30	-	255,05 ± 2,94	-
12,0	23,44 ± 1,40	-	48,0	316,66 ± 4,38	78,19 ± 4,06	265,05 ± 5,88	60,99 ± 5,03
24,0	24,12 ± 2,39	-	-	-	-	-	-

Anexo F. Análisis de la adsorción de tetraciclina y bisfenol A

Tabla 1.F Parámetros de las isotermas de adsorción obtenidos del ajuste de datos de adsorción de Tetraciclina a 25°C.

	Modelo	Parámetros					R ²	
Pr	Langmuir	q_{max} [mg/g]	85,141	k_L [L/mg]	0,005		0,986	
	Freundlich	k_F [L/g]	0,541	$1/n_f$	0,896		0,980	
	Sips	q_{max} [mg/g]	28,127	k_s [L/mg]	0,003	$1/n_s$	1,620	0,999
	Dubinin-Radushkevich	q_{max} [mg/g]	197,716	E [kJ/mol]	9,411			0,989
	Dubinin-Astokov	q_{max} [mg/g]	40,149	E [kJ/mol]	15,302	n	2,334	0,997
	Temkin	K_T [L/g]	0,205	B_1 [J/mol]	337,974			0,944
	Redlich - Peterson	K_R [L/g]	0,424	α_R [L/mg]	0,000	β	2,408	0,980
	Radke-Prausnitz	q_{mRP} [mg/g]	146,584	K_{RP} [L/mg]	0,003	m_{RP}	1,643	0,987
	Toth	q_{Th} [mg/g]	869,516	K_{Th} [(mg/L) Th]	35,438	Th	0,480	0,983
	CK.750.5	Langmuir	q_{max} [mg/g]	355,744	k_L [L/mg]	0,046		0,984
Freundlich		k_F [L/g]	61,389	$1/n_f$	0,333		0,980	
Sips		q_{max} [mg/g]	455,072	k_s [L/mg]	0,076	$1/n_s$	0,683	0,994
Dubinin-Radushkevich		q_{max} [mg/g]	612,525	E [kJ/mol]	14,763			0,991
Dubinin-Astokov		q_{max} [mg/g]	442,671	E [kJ/mol]	17,023	n	3,041	0,995
Temkin		K_T [L/g]	0,517	B_1 [J/mol]	33,867			0,996
Redlich - Peterson		K_R [L/g]	26,475	α_R [L/mg]	0,173	β	0,837	0,995
Radke-Prausnitz		q_{mRP} [mg/g]	188,908	K_{RP} [L/mg]	0,121	m_{RP}	0,805	0,996
Toth		q_{Th} [mg/g]	509,504	K_{Th} [(mg/L) Th]	3,480	Th	0,509	0,995
CAC		Langmuir	q_{max} [mg/g]	335,975	k_L [L/mg]	0,034		0,989
	Freundlich	k_F [L/g]	40,302	$1/n_f$	0,402		0,983	
	Sips	q_{max} [mg/g]	422,075	k_s [L/mg]	0,050	$1/n_s$	0,752	0,995
	Dubinin-Radushkevich	q_{max} [mg/g]	635,662	E [kJ/mol]	13,526			0,992
	Dubinin-Astokov	q_{max} [mg/g]	438,830	E [kJ/mol]	15,956	n	2,929	0,995
	Temkin	K_T [L/g]	0,375	B_1 [J/mol]	34,968			0,993
	Redlich - Peterson	K_R [L/g]	17,671	α_R [L/mg]	0,139	β	0,812	0,996
	Radke-Prausnitz	q_{mRP} [mg/g]	161,912	K_{RP} [L/mg]	0,096	m_{RP}	0,761	0,992
	Toth	q_{Th} [mg/g]	494,191	K_{Th} [(mg/L) Th]	5,251	Th	0,546	0,995

Pr = Carbón pirolítico, precursor.

CK.750.5 =carbón activado elaborado a 750°C, con R_i de 5 g AA/g Pr durante 60 min.

CAC= Carbón activado comercial usado como referencia.

Tabla 2.F Parámetros isotérmicos obtenidos del ajuste de datos de adsorción de Bisfenol A a 25°C.

	Modelo	Parámetros					R ²
Pr	Langmuir	q_{max} [mg/g]	17,006	k_L [L/mg]	0,054		0,975
	Freundlich	k_F [L/g]	1,813	$1/n_f$	0,496		0,936
	Sips	q_{max} [mg/g]	15,530	k_s [L/mg]	0,046	$1/n_s$ 1,132	0,976
	Dubinin-Radushkevich	q_{max} [mg/g]	16,688	E [kJ/mol]	8,252		0,971
	Dubinin-Astokov	q_{max} [mg/g]	14,540	E [kJ/mol]	8,875	n 2,614	0,976
	Temkin	K_T [L/g]	0,571	B_1 [J/mol]	675,376		0,972
	Redlich - Peterson	K_R [L/g]	0,707	a_R [L/mg]	0,010	β 1,339	0,979
	Radke-Prausnitz	q_{mRP} [mg/g]	149,520	K_{RP} [L/mg]	0,005	m_{RP} 4,946	0,982
	Toth	q_{Th} [mg/g]	14,407	K_{Th} [(mg/L) Th]	77,441	Th 1,462	0,977
	CK.750.5	Langmuir	q_{max} [mg/g]	123,197	k_L [L/mg]	0,065	
Freundlich		k_F [L/g]	30,836	$1/n_f$	0,268		0,865
Sips		q_{max} [mg/g]	107,827	k_s [L/mg]	0,037	$1/n_s$ 1,296	0,964
Dubinin-Radushkevich		q_{max} [mg/g]	117,355	E [kJ/mol]	9,138		0,962
Dubinin-Astokov		q_{max} [mg/g]	108,527	E [kJ/mol]	8,684	n 3,286	0,999
Temkin		K_T [L/g]	0,832	B_1 [J/mol]	102,182		0,930
Redlich - Peterson		K_R [L/g]	5,912	a_R [L/mg]	0,022	β 1,161	0,997
Radke-Prausnitz		q_{mRP} [mg/g]	0,031	K_{RP} [L/mg]	205,743	m_{RP} 1,266	0,996
Toth		q_{Th} [mg/g]	110,600	K_{Th} [(mg/L) Th]	192,132	Th 1,704	0,999
CAC		Langmuir	q_{max} [mg/g]	73,310	k_L [L/mg]	0,677	
	Freundlich	k_F [L/g]	40,291	$1/n_f$	0,134		0,787
	Sips	q_{max} [mg/g]	71,754	k_s [L/mg]	0,610	$1/n_s$ 1,266	0,997
	Dubinin-Radushkevich	q_{max} [mg/g]	76,410	E [kJ/mol]	16,114		0,909
	Dubinin-Astokov	q_{max} [mg/g]	73,170	E [kJ/mol]	14,845	n 3,200	0,976
	Temkin	K_T [L/g]	83,211	B_1 [J/mol]	297,316		0,849
	Redlich - Peterson	K_R [L/g]	41,707	a_R [L/mg]	0,493	β 1,034	0,996
	Radke-Prausnitz	q_{mRP} [mg/g]	0,532	K_{RP} [L/mg]	83,485	m_{RP} 1,035	0,996
	Toth	q_{Th} [mg/g]	71,607	K_{Th} [(mg/L) Th]	2,691	Th 1,366	0,997

Pr = Carbón pirolítico, precursor.

CK.750.5 = carbón activado elaborado a 750°C, con R_i de 5 g AA/g Pr durante 60 min.

CAC= Carbón activado comercial usado como referencia.