

VALORIZACIÓN DE MEZCLAS ALGODÓN/POLIÉSTER MEDIANTE RUTAS TERMOQUÍMICAS PARA LA ELIMINACIÓN DE PARACETAMOL EN AGUAS

M.A. Martín-Lara*, G. Blázquez, L. Arjona, M. Andrades, M. Calero

Universidad de Granada. Dpto. Ingeniería Química. Grupo de Investigación: Tecnologías de Valorización de Residuos y Procesos Catalíticos (RNM-152)

email: marianml@ugr.es

RESUMEN

La creciente generación de residuos textiles postconsumo representa un importante desafío ambiental y, al mismo tiempo, una oportunidad para su valorización dentro de la economía circular. Las tecnologías termoquímicas, como la pirólisis y la carbonización hidrotermal (HTC), permiten transformar estos residuos en materiales carbonosos de mayor valor añadido. Los carbones activados destacan por su potencial en aplicaciones de tratamiento de aguas, especialmente para la eliminación de contaminantes emergentes como el 4-acetamidofenol (paracetamol). Sin embargo, sus propiedades dependen fuertemente de la ruta de conversión y del método de activación empleado. Por ello, este estudio compara la pirólisis y la HTC, combinadas con activación química (ZnCl_2) y física (CO_2), para desarrollar carbones activados a partir de residuos textiles de algodón/poliéster y evaluar su capacidad para la eliminación de 4-acetamidofenol.

METODOLOGÍA

- Se produjeron carbones activados mediante dos rutas termoquímicas: **pirólisis** y **carbonización hidrotermal (HTC)**. En ambas se evaluó el efecto de la activación sobre el rendimiento y las propiedades del material.
- Se compararon tres estrategias de activación: **sin activación (referencia)**, **activación química con ZnCl_2** y **activación física con CO_2** . En HTC se estudiaron tiempos de reacción de 1 y 3 h, seleccionándose posteriormente las condiciones óptimas mediante ensayos preliminares.
- La activación directa con ZnCl_2 durante HTC mostró un desarrollo de poros despreciable. Por ello, se adoptó un proceso **HTC–pirólisis en dos etapas** para la activación química, mientras que la activación física se realizó mediante CO_2 del hidrochar obtenido.
- Cada condición experimental se realizó por duplicado y las muestras se identificaron según los códigos recogidos en la **Tabla 1**.

Tabla 1. Diseño experimental aplicado en este estudio.

Ruta	Activación	HTC (250 °C)	Pirólisis (600 °C)	Código
Pirólisis	No aplicada	No aplicada	N_2	PY-NA
Pirólisis	ZnCl_2	No aplicada	N_2	PY-CA
Pirólisis	CO_2	No aplicada	CO_2	PY-PA
HTC	No aplicada	1 h	No aplicada	HTC-NA-1
HTC	No aplicada	3 h	No aplicada	HTC-NA-3
HTC	ZnCl_2	1 h	No aplicada	HTC-CA-1
HTC	ZnCl_2	3 h	No aplicada	HTC-CA-3
HTC + Pirólisis	No aplicada	1 h	N_2	HTC-NA-PY-1
HTC + Pirólisis	No aplicada	3 h	N_2	HTC-NA-PY-3
HTC + Pirólisis	ZnCl_2	1 h	N_2	HTC-CA-PY-1
HTC + Pirólisis	ZnCl_2	3 h	N_2	HTC-CA-PY-3
HTC + Pirólisis	CO_2	1 h	CO_2	HTC-PA-PY-1
HTC + Pirólisis	CO_2	3 h	CO_2	HTC-PA-PY-3

Síntesis mediante pirólisis

La pirólisis se realizó en un reactor tubular de lecho fijo a 600 °C durante 90 min, con una velocidad de calentamiento de 10 °C·min⁻¹ y bajo flujo continuo de N_2 .

Se evaluaron dos estrategias de activación:

- Activación química (PY-CA): impregnación previa del residuo textil con ZnCl_2 (5 M; relación 1:1), seguida de tratamiento térmico, lavado y secado.
- Activación física (PY-PA): proceso en una sola etapa. Al alcanzar 600 °C, el flujo de N_2 se sustituyó por CO_2 durante 90 min para favorecer la gasificación y el desarrollo de poros. Durante el enfriamiento, el CO_2 se reemplazó nuevamente por N_2 para evitar la oxidación del carbono.

Como referencia se obtuvo el carbón no activado (PY-NA). Los productos de pirólisis se separaron en fracción sólida (char), líquida y gaseosa, y se calcularon sus rendimientos en base seca.

Síntesis mediante carbonización hidrotermal (HTC)

La HTC se realizó en un reactor de alta presión utilizando 30 g de residuo textil y 120 mL de agua Milli-Q (relación sólido/líquido 1:4). El tratamiento se llevó a cabo a 250 °C, alcanzando una presión autógena de aproximadamente 60 bar, durante 1 o 3 h.

Se estudiaron tres rutas:

- HTC sin activación: obtención del hidrochar de referencia.
- Activación química (HTC–pirólisis): impregnación del residuo con ZnCl_2 (5 M; relación 1:1). La activación directa durante HTC mostró un desarrollo de poros despreciable, por lo que se adoptó un proceso en dos etapas: HTC (1 o 3 h) + pirólisis a 600 °C, sin lavado previo del ZnCl_2 .
- Activación física (HTC– CO_2): obtención del hidrochar mediante HTC, seguida de activación con CO_2 a 600 °C durante 90 min. Durante el calentamiento se utilizó N_2 y, durante el enfriamiento, se volvió a N_2 para evitar la oxidación del material. Tras cada tratamiento se recuperaron y cuantificaron las principales fracciones: hidrochar, bio-oil, gases y fracción soluble, calculándose sus rendimientos en base seca mediante balances de masa.

Caracterización de los materiales

Se evaluaron:

- Composición elemental y análisis próximo: C, O, humedad, materia volátil, cenizas y carbono fijo.
- Propiedades texturales: área superficial BET, volumen total y de microporos mediante adsorción-desorción de N_2 .
- Grupos funcionales superficiales: mediante FTIR-ATR.

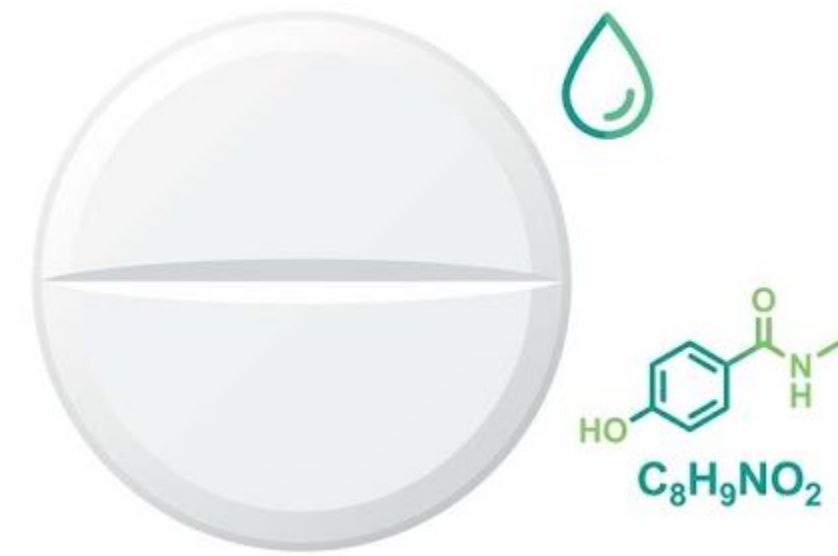
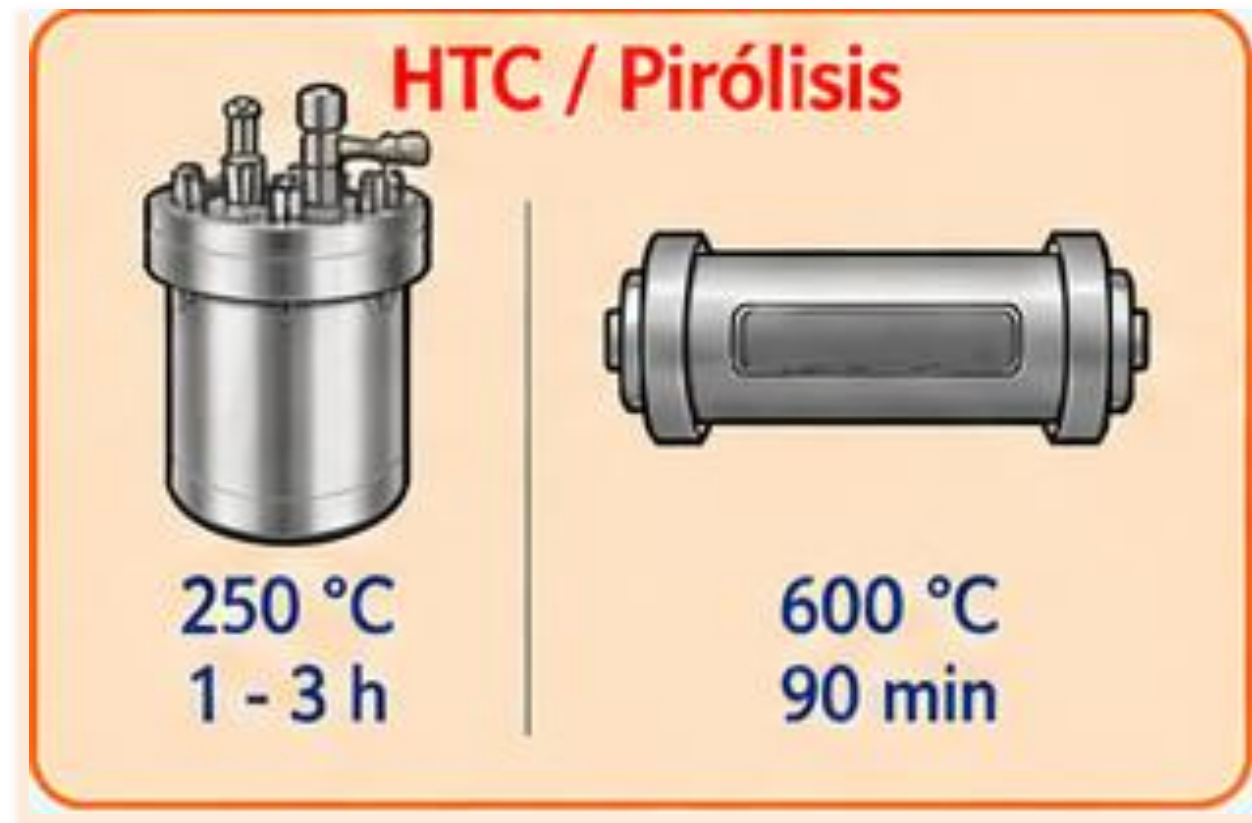
Ensayos de adsorción

La capacidad de los carbones para eliminar 4-acetamidofenol (ACE) se evaluó mediante:

- Ensayos en batch: concentraciones de ACE de 10-300 mg/L, 24 h y temperatura ambiente.
- Columna de lecho fijo: se seleccionó el material con mayor capacidad en batch y se evaluó en flujo continuo con 10 mg/L de ACE y 2 mL/min.
- La concentración de ACE se determinó mediante HPLC.

Análisis estadístico

Se aplicó correlación de Pearson para estudiar la relación entre las propiedades fisicoquímicas de los carbones y su capacidad de adsorción, representando los resultados mediante un mapa de calor.



RESULTADOS Y DISCUSIÓN

RENDIMIENTOS A PRODUCTOS

- Pirólisis directa: produjo principalmente fracción líquida, con un bajo rendimiento de char.
 - Activación con ZnCl_2 : favoreció la retención de carbono y la formación de estructuras aromáticas, aumentando notablemente la fracción sólida y reduciendo líquidos y gases.
 - Activación con CO_2 : promovió la gasificación de la matriz carbonosa, incrementando la producción de gases y favoreciendo el desarrollo de poros.
 - HTC: presentó la mayor recuperación de carbono en la fase sólida, debido a que el medio acuoso favorece la condensación de los productos intermedios y limita su volatilización.
 - La presencia de ZnCl_2 durante HTC favoreció la hidrólisis y solubilización del residuo, reduciendo la formación de hidrochar.
 - Aumentar el tiempo de HTC de 1 a 3 h tuvo un efecto limitado sobre el rendimiento de hidrochar, aunque modificó ligeramente la distribución de las fracciones líquida y gaseosa.
 - El tratamiento posterior HTC–pirólisis provocó una descomposición adicional del hidrochar, cuya intensidad dependió de la estrategia de activación.
- La ruta termoquímica y el agente de activación controlan fuertemente la distribución de productos y la retención de carbono, siendo la HTC especialmente favorable para maximizar la recuperación de la fracción sólida.

Tabla 2. Rendimiento a productos según la ruta termoquímica.

Ruta	Código	Char (%)	Oil (%)	Gas (%)	Solubles (%)
Pirólisis	PY-NA	21.4	50.5	28.1	No aplica
	PY-CA	49.0	28.7	22.2	No aplica
	PY-PA	20.9	39.2	39.9	No aplica
HTC	HTC-NA-1	55.5	17.8	5.7	21.1
	HTC-NA-3	53.0	23.1	6.0	17.9
	HTC-CA-1	18.0	17.7	2.0	62.2
	HTC-CA-3	23.5	20.1	9.0	47.4
HTC + Pirólisis	HTC-NA-PY-1	14.5	40.1	24.5	21.1
	HTC-NA-PY-3	14.6	43.7	23.8	17.9
	HTC-CA-PY-1	13.8	32.7	32.5	20.9
	HTC-CA-PY-3	14.1	36.7	31.3	17.9
	HTC-PA-PY-1	15.8	39.2	24.1	20.9
HTC + Pirólisis*	HTC-PA-PY-3	15.8	42.9	23.4	17.9
	HTC-NA-PY-1	26.1	40.1	33.8	No aplica
	HTC-NA-PY-3	27.6	38.8	33.6	No aplica
	HTC-CA-PY-1	24.9	26.9	48.3	No aplica
	HTC-CA-PY-3	26.5	25.7	47.8	No aplica
HTC + Pirólisis*	HTC-PA-PY-1	28.4	38.6	33.1	No aplica
	HTC-PA-PY-3	29.8	37.3	32.9	No aplica

COMPOSICIÓN ELEMENTAL Y ANÁLISIS PRÓXIMO

- Pirólisis directa:** produjo materiales altamente carbonizados, con elevada fracción de carbono fijo y menor contenido de compuestos volátiles.
- Activación con ZnCl_2 :** modificó notablemente la composición, aumentando la retención de materia sólida y el contenido de cenizas, debido a la presencia de especies inorgánicas residuales.
- HTC:** generó hidrochars menos carbonizados y ricos en grupos oxigenados, debido a las condiciones hidrotermales relativamente suaves.
- HTC + pirólisis:** el tratamiento térmico posterior eliminó gran parte de las especies volátiles y oxigenadas, aumentando significativamente el grado de carbonización.
- HTC + CO_2 + pirólisis:** produjo los materiales con mayor contenido de carbono y menor contenido de oxígeno.

La pirólisis es la etapa clave para aumentar el grado de carbonización, mientras que la HTC favorece la formación de un precursor sólido más rico en funcionalidades oxigenadas.

PROPIEDADES TEXTURALES

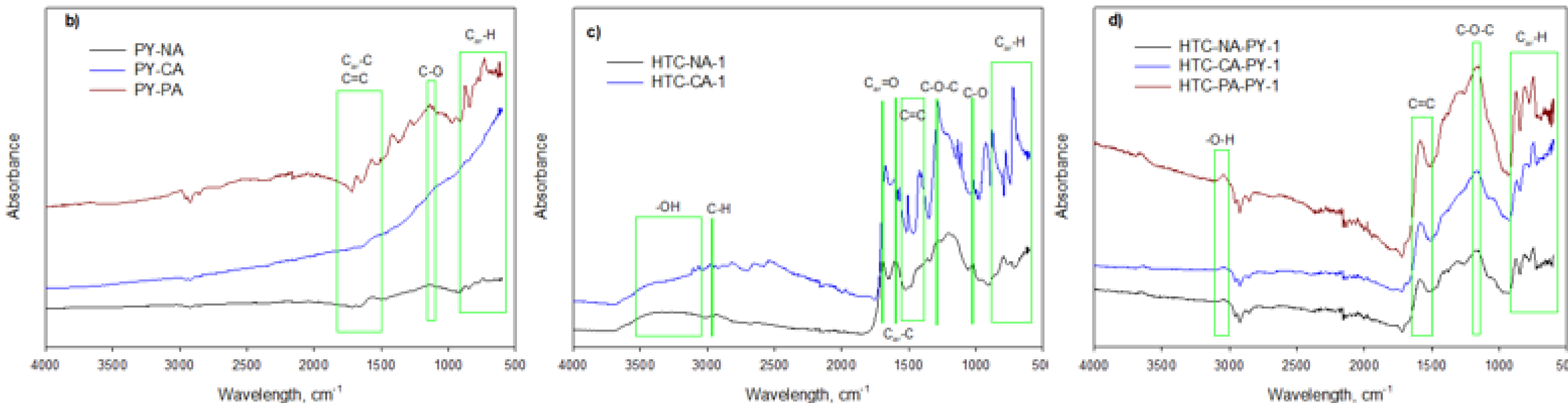
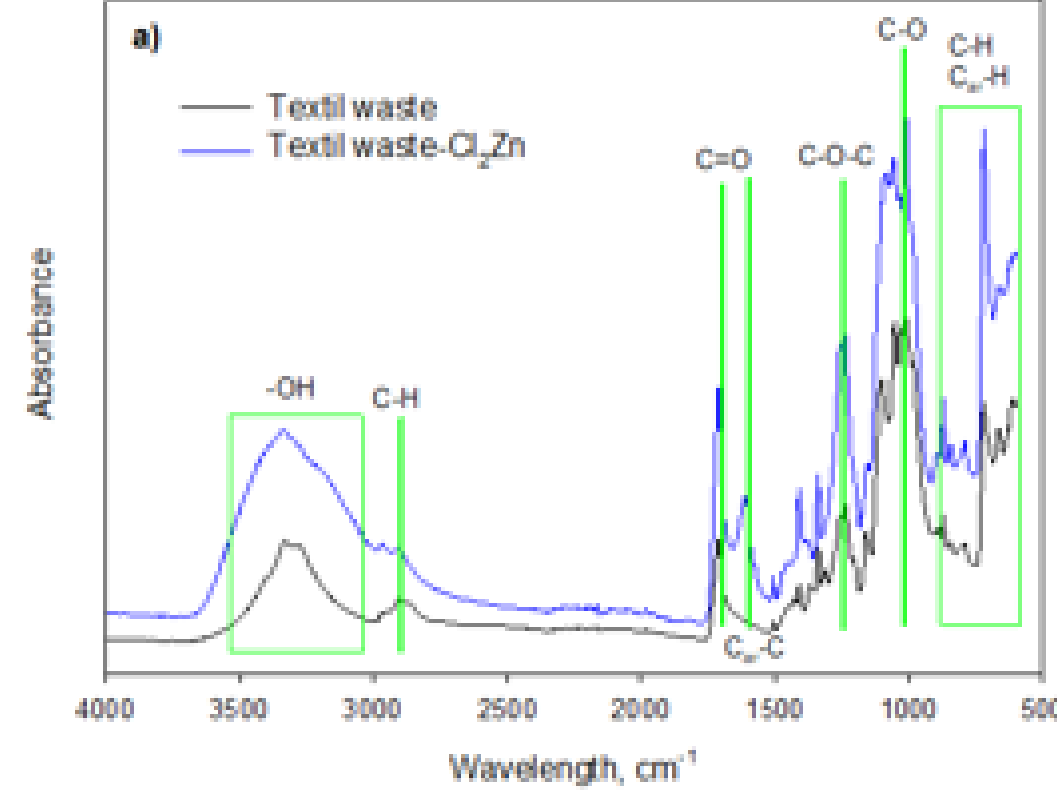
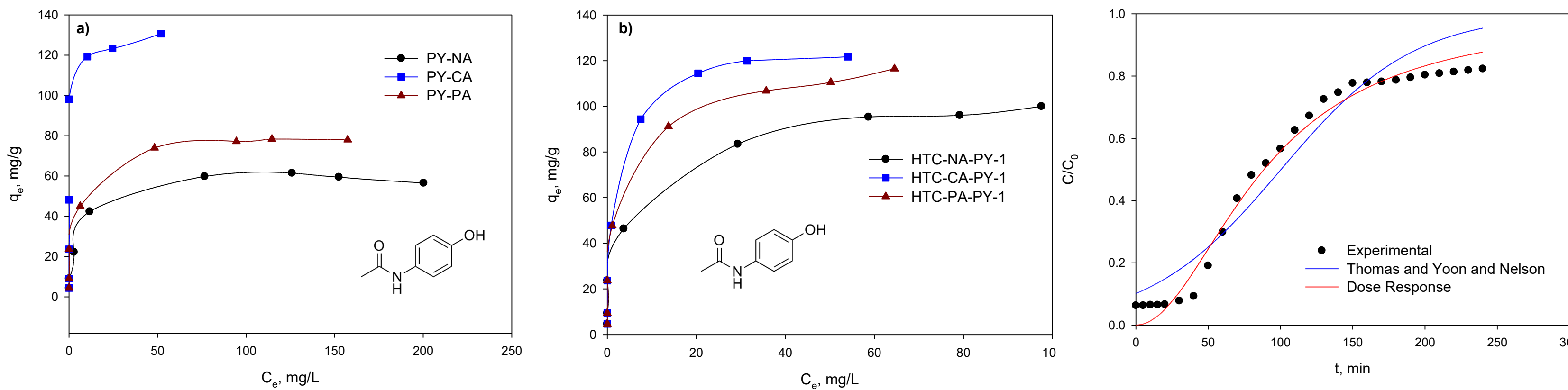
- Pirólisis directa:** desarrolló una estructura predominantemente microporosa.
- ZnCl_2 :** fue la estrategia más efectiva para desarrollar la porosidad, alcanzando la mayor área superficial y volumen de poros.
- CO_2 :** también incrementó la porosidad, aunque en menor medida, favoreciendo parcialmente el ensanchamiento de los microporos.
- HTC:** por sí sola generó materiales con **muy baja porosidad** y sin una red microporosa accesible.
- HTC + pirólisis:** el tratamiento térmico posterior desarrolló una estructura porosa significativa, convirtiendo los hidrochars en materiales predominantemente microporosos.
- El tiempo de HTC tuvo un efecto menor** sobre las propiedades texturales finales frente al efecto de la estrategia de activación.

El desarrollo de la porosidad depende principalmente del tratamiento térmico y del método de activación, siendo ZnCl_2 la estrategia más eficaz.

CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL (FTIR)

- El residuo textil presentó las bandas características de grupos O–H, C–H, C=O/C=C y C–O, asociadas a las estructuras de algodón y poliéster.
- Pirólisis:** redujo las funcionalidades oxigenadas y favoreció la formación de estructuras carbonosas aromáticas.
- ZnCl_2 :** modificó especialmente la química superficial, reduciendo la intensidad de determinadas bandas asociadas a grupos funcionales oxigenados.
- HTC:** conservó gran parte de las funcionalidades oxigenadas del precursor debido a sus condiciones de operación más suaves.
- HTC + pirólisis:** provocó una marcada **desoxigenación y defuncionalización**, acompañada del desarrollo de una estructura aromática más condensada.

Las rutas termoquímicas no solo controlan la porosidad, sino también la química superficial, un factor relevante para el comportamiento adsorbente.



ANÁLISIS ESTADÍSTICO

El análisis de Pearson mostró una fuerte relación entre área superficial, volumen de poros y microporosidad. Sin embargo, la capacidad de adsorción de ACE presentó correlaciones débiles con las propiedades fisicoquímicas individuales, indicando que el rendimiento adsorbente depende de la combinación de estructura porosa, accesibilidad de los poros y química superficial.

	Char (%)	C, %	O, %	FC, %	V, %	S _{BET} , m ² /g	V _t , cm ³ /g	V ₉₉ /V _t , %	q _L , mg/g
Char (%)	1,00	-0,62	0,45	-0,87	0,81	-0,09	-0,11	-0,50	0,21
C, %	-0,62	1,00	-0,97	0,50	-0,48	0,36	0,43	0,78	-0,36
O, %	0,45	-0,97	1,00	-0,40	0,43	-0,52	-0,59	-0,84	0,27
FC, %	-0,87	0,50	-0,40	1,00	-0,98	0,37	0,35	0,58	-0,26
V, %	0,81	-0,48	0,43	-0,98	1,00	-0,54	-0,52	-0,68	0,13
S _{BET} , m ² /g	-0,09	0,36	-0,52	0,37	-0,54	1,00	0,99	0,83	0,25
V _t , cm ³ /g	-0,11	0,43	-0,59	0,35	-0,52	0,99	1,00	0,86	0,25
V ₉₉ /V _t , %	-0,50	0,78	-0,84	0,58	-0,68	0,83	0,86	1,00	0,03
q _L , mg/g	0,21	-0,36	0,27	-0,26	0,13	0,25	0,25	0,03	1,00