



**APLICACIÓN DE LA TÉCNICA DE CALORIMETRÍA DE INMERSIÓN PARA  
ESTUDIAR LAS INTERACCIONES ENTRE CARBONES ACTIVADOS MODIFICADOS  
EN PRESENCIA DE AGUA Y CICLOHEXANO COMO SOLVENTES PUROS Y  
SOLUCIONES DE ÁCIDO BENZOICO EN ESTOS SOLVENTES**

LYDA YOMARY ALAPE ROJAS

UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA  
FACULTAD DE CIENCIAS, DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
BOGOTÁ D.C., COLOMBIA  
2024



**APLICACIÓN DE LA TÉCNICA DE CALORIMETRÍA DE INMERSIÓN PARA ESTUDIAR LAS INTERACCIONES ENTRE CARBONES ACTIVADOS MODIFICADOS EN PRESENCIA DE AGUA Y CICLOHEXANO COMO SOLVENTES PUROS Y SOLUCIONES DE ÁCIDO BENZOICO EN ESTOS SOLVENTES**

LYDA YOMARY ALAPE ROJAS

Trabajo de grado en la modalidad de profundización para optar al título de:  
**Magister en Ciencias Químicas**

Directora  
Dr. Sc. -Química. Liliana Giraldo Gutiérrez

UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA  
FACULTAD DE CIENCIAS, DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
BOGOTÁ D.C., COLOMBIA  
2024

# Tabla de Contenido

Resumen.....	1
Introducción.....	3
Capítulo 1.....	7
<b>1. COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES (COVs).....</b>	<b>7</b>
1.1 Contaminación de los COVs en el ambiente.....	7
1.2 Problemática ambiental.....	7
1.3 Alternativas para a remoción de los COVs.....	8
1.4 Remoción de ácido benzoico en soluciones acuosas.....	9
Capítulo 2.....	11
<b>2. ADSORCIÓN.....</b>	<b>11</b>
2.1 Concepto de adsorción.....	11
2.2 Tipos de adsorción.....	11
2.3 Factores que afectan la adsorción en fase líquida.....	12
2.4 Aspectos de la termodinámica de adsorción.....	14
2.5 Adsorbentes.....	17
2.6 Caracterización del Adsorbente.....	17
2.7 Isotermas de adsorción.....	19
2.7.1 Isotermas de dos parámetros.....	19
2.7.1.1 Isoterma de Langmuir.....	19
2.7.1.2 Isoterma de Freundlich.....	20
2.7.1.3 Isoterma de Dubinin-Radushkevich.....	20
2.7.1.4 Isoterma de Flory-Huggins.....	21
2.7.2 Isoterma de tres parámetros.....	22
2.7.2.1 Isoterma de Sips.....	22
2.7.2.2 Isoterma de Toth.....	23
2.8 Aplicabilidad de las isotermas de estudio.....	23
Capítulo 3.....	25
<b>3. METODOLOGÍA.....</b>	<b>25</b>
3.1 Objetivos del procedimiento a seguir.....	25
3.1.1 Objetivo general.....	25

3.1.2 Objetivos específicos.....	25
3.2 Caracterización Calorimétrica.....	26
3.2.1 Determinación de las entalpías de inmersión.....	26
3.2.2 Calibración del equipo.....	27
3.2.3 Adsorción de ácido benzoico desde solución.....	28
<b>Capítulo 4.....</b>	<b>29</b>
<b>4. ANÁLISIS DE RESULTADOS.....</b>	<b>29</b>
4.1 Hipótesis.....	29
4.2 Análisis de las entalpías de inmersión obtenidas por calorimetría de adsorción..	30
4.3 Aplicación de espectroscopia UV.....	36
4.4 Aplicación de las isothermas de adsorción.....	40
<b>Capítulo 5.....</b>	<b>45</b>
<b>5. Conclusiones y recomendaciones.....</b>	<b>45</b>
5.1 Conclusiones.....	45
5.2 Recomendaciones.....	46
<b>Referencias.....</b>	<b>47</b>

# Lista de figuras

<b>Figura 1:</b> Mecanismo de adsorción.....	11
<b>Figura 2:</b> Factores que afectan la adsorción en la fase líquida. (A) Adsorbato, (B) Fase líquida y (C) adsorbente. ....	14
<b>Figura 3:</b> Clasificación de las isothermas de adsorción.....	19
<b>Figura 4:</b> Esquema de la unidad calorimétrica de conducción de calor construida para la determinación de calores de inmersión de sólidos porosos. ....	28
<b>Figura 5:</b> Curvas calorimétricas de la inmersión en agua de: A) CAON, B) CAG y C) CAON 723.....	31
<b>Figura 6:</b> Curvas calorimétricas de la inmersión en ciclohexano de: A) CAON 723, B) CAON y C) CAG.....	32
<b>Figura 7:</b> Curvas calorimétricas de la inmersión en ácido benzoico y agua de: A) CAON AB/H <sub>2</sub> O, B) CAG AB/H <sub>2</sub> O y C) CAON 723 AB/H <sub>2</sub> O.....	34
<b>Figura 8:</b> Curvas calorimétricas de la inmersión en ácido benzoico y ciclohexano de: A) CAON 723 AB/CH, B) CAG AB/CH.....	35
<b>Figura 9.</b> Curva de calibración del ácido benzoico en agua con su respectiva ecuación lineal y su R <sup>2</sup> .....	37
<b>Figura 10:</b> Curva de calibración del ácido benzoico en ciclohexano con su respectiva ecuación lineal y su R <sup>2</sup> .....	37
<b>Figura 11:</b> Isothermas de Dubinin-Radushkevich (D-R) en los sistemas ácido benzoico (AB)/ agua en: A) CAON 723, B) CAON y C) CAG.....	41
<b>Figura 12:</b> Isothermas de Dubinin-Radushkevich (D-R) en los sistemas ácido benzoico (AB)/ ciclohexano (CH) en: A) CAON 723, B) CAON y C) CAG.....	42

# Lista de tablas

<b>Tabla 1.</b> Comparación entre Fisiadsorción y Quimiadsorción.....	12
<b>Tabla 2.</b> Técnicas de caracterización de adsorbentes.....	18
<b>Tabla 3.</b> Densidad de grupos superficiales por titulación Boehm.....	30
<b>Tabla 4.</b> Entalpías de inmersión de CAON 723, carbón activado granular preparado a partir de cáscara de coco (CAG) y CAON en agua y ciclohexano.....	33
<b>Tabla 5.</b> Entalpías de inmersión de CAON 723, carbón activado granular preparado a partir de cáscara de coco (CAG) y CAON en soluciones de: ácido benzoico – ciclohexano (AB/CH: ácido benzoico soluto, ciclohexano solvente) y ácido benzoico – agua (AB/agua: ácido benzoico soluto, agua solvente) .....	35
<b>Tabla 6.</b> Absorbancias halladas de las concentraciones iniciales ( $C_0$ ) de ácido benzoico en agua y sin carbón activado. Absorbancias halladas de ácido benzoico en agua usando los tres carbones activados de estudio (CAON 723, CAG y CAON) con su respectiva cantidad adsorbida en el equilibrio ( $q_e$ ). .....	38
<b>Tabla 7.</b> Características texturales determinados por medio de isothermas de $N_2$ a 77 K y $CO_2$ a 273 K <sup>(17)</sup> . .....	38
<b>Tabla 8.</b> Absorbancias halladas de las concentraciones iniciales ( $C_0$ ) de ácido benzoico en ciclohexano y sin carbón activado. Absorbancias halladas de ácido benzoico en ciclohexano usando los tres carbones activados de estudio (CAON 723, CAG y CAON) con su respectiva cantidad adsorbida en el equilibrio ( $q_e$ ). .....	40
<b>Tabla 9.</b> Energía característica de la adsorción desde fase líquida de soluciones de ácido benzoico-ciclohexano (AB-CH: ácido benzoico soluto- ciclohexano solvente) y ácido benzoico-agua (AB- $H_2O$ : ácido benzoico soluto- agua solvente) sobre las muestras CAON 273, CAG y CAON.....	43
<b>Tabla 10.</b> Parámetros correspondientes al ajuste a los modelos de Langmuir y Freundlich de las isothermas de adsorción desde fase líquida de soluciones de ácido benzoico en agua (AB/ $H_2O$ ), y ácido benzoico en ciclohexano (AB-CH) sobre el CAON 723, CAG y CAON.....	44

# Resumen

## **Aplicación de la técnica de calorimetría de inmersión para estudiar las interacciones entre carbones activados modificados en presencia de agua y ciclohexano como solventes puros y soluciones de ácido benzoico en estos solventes**

En el presente trabajo se desarrolló una investigación sobre los conceptos más relevantes de los compuestos orgánicos con un anillo aromático y del proceso de adsorción. De este modo, se puede analizar el proceso de adsorción de un contaminante orgánico, como el ácido benzoico, mediante estos conceptos. Por ende, en la presente monografía se pueden estudiar los términos más relevantes de los compuesto orgánicos con funcionalidad aromática y de ácido carboxílico en el capítulo 1 y los conceptos determinantes para entender el proceso de adsorción en el capítulo 2, además, en el capítulo 3 se tiene como valor agregado la metodología de los ensayos (experimentación) del proceso de adsorción del ácido benzoico en agua y del ácido benzoico en ciclohexano, usando como adsorbente 3 diferentes carbones activados. Por consiguiente, el análisis de resultados de estos ensayos se puede encontrar en el capítulo 4, en este apartado se puede encontrar la aplicación de la espectroscopia UV para realizar curvas de calibración de la cantidad de ácido benzoico en una solución y por tanto determinar la cantidad adsorbida del compuesto una vez se pone en contacto con el carbón activado, también se realiza un análisis de las interacciones energéticas usando la técnica de calorimetría de inmersión. Finalmente, se pueden encontrar las conclusiones y recomendaciones en el capítulo 5.

En concordancia con el presente trabajo, se puede aplicar la entalpía de inmersión para estudiar las magnitudes de las interacciones presentes en los sistemas de adsorción y encontrar una relación de este parámetro termodinámico con las propiedades texturales de los adsorbentes y con el estudio de las isothermas de adsorción.

**Palabras claves:** Calorimetría de inmersión, entalpía de inmersión, adsorción, isothermas de adsorción y carbón activado.

# Abstract

## **Application of the immersion calorimetry technique to study the interactions between modified activated carbons in the presence of water and cyclohexane as pure solvents and solutions of benzoic acid in these solvents**

An investigation was done about the most relevant concepts in the field of adsorption and organic compounds with an aromatic ring. Thus, the pollutant adsorption process can be evaluated through these concepts. Therefore, at the present monograph the main terms of organic compound with a carboxylic acid and aromatic ring can be found in the first chapter and the transcendental concepts to understand the adsorption process can be studied in the second chapter, besides the present work has tests (experimentation) and their methodology can be found in the third chapter. At this chapter, one adsorption study was developed in the benzoic acid - water and benzoic acid - cyclohexane using three different activated carbons. Consequently, the results discussion can be analyzed in the fourth chapter, at this section the UV spectroscopy application was carried out to make the calibration curves to determine the adsorbed amount of benzoic acid in solution when the activated carbon is immersed, also the magnitude of interactions was analyzed by immersion calorimetry. Finally, the conclusions and recommendations can be read in the fifth chapter.

In accordance with the present work, the scientific community can apply the immersion enthalpy to study the interactions magnitudes in the adsorption systems and find relations between this thermodynamic parameter with the adsorbents textural characteristics and the adsorption isotherms.

**Key words:** immersion calorimetry, immersion enthalpy, adsorption, adsorption isotherms and activated carbon.

# Introducción

La contaminación de los diferentes ecosistemas a causa de los compuestos orgánicos volátiles (COVs) ha generado una preocupación en la comunidad científica, porque estos compuestos son resistentes a la degradación y pueden vaporizarse fácilmente a condiciones ambientales, generándose así un desplazamiento a largas distancias de estos contaminantes [1]. Los COVs son definidos por la Organización Mundial de la Salud (OMS) como compuestos orgánicos que tienen un punto de ebullición entre 50°C y 260°C y una presión de vapor mayor a 10 Pa a temperatura ambiente [2]. Las fuentes de producción de estos compuestos pueden ser de origen natural o de actividades antropogénicas, en el primer caso se obtienen estas sustancias a partir de las plantas, incendios forestales que ocurren sin intervención humana y de procesos anaeróbicos en los páramos y en el segundo caso los COVs se originan por: fertilizantes, pesticidas, quema de combustibles, almacenamiento y distribución del petróleo, limpieza textil, imprentas, industrias farmacéuticas, etc. [3]

De este modo, la presencia de estos compuestos orgánicos genera efectos adversos sobre la salud humana entre los más comunes se encuentran: náuseas, vómitos, reacciones de hipersensibilidad, problemas respiratorios y alteraciones hepáticas, neurológicas, hematológicas y renales. [4]

El ácido benzoico, que es el compuesto que se estudia en este trabajo, es un ácido carboxílico aromático con la fórmula  $C_6H_5COOH$ . Presente de forma natural en algunos alimentos, este sólido blanco y cristalino es valorado en la industria alimentaria como conservante debido a sus propiedades antimicrobianas. Además, en la química, es un importante precursor en diversas síntesis y reacciones.

Aunque el ácido benzoico no presenta una presión de vapor alta a 25 °C, esta eleva su valor a temperaturas más altas y se puede convertir en un contaminante que presenta efectos en los humanos provocando irritación en la piel, los ojos, el tracto digestivo y el sistema respiratorio.

Las propiedades físicas y químicas importantes de este compuesto químico son:

Punto de ebullición: 249 °C

Solubilidad en agua; 3,4g/100ml a (20°C); 70g/100ml a (95°C)

Punto de Fusión 122°C;

Densidad: 1,3 g/ml

Presión de vapor: Pa a 96°C: 133

Masa molar: 122,12 g/mol

Acidez: 4,204 pKa (10).

Como se observa en las propiedades fisicoquímicas del ácido benzoico, este presenta valores que lo convierten en un posible contaminante y el estudio de su retención se hace interesante [5].

Por ende, se necesitan tecnologías eficientes para reducir las concentraciones de los COVs, entre las mismas se pueden hallar: incineración, oxidación biológica, oxidación química y la adsorción usando carbones activados [1]. Entre estas técnicas de remediación sobresale el proceso de adsorción, porque es una técnica asequible, económica, sencilla, eficiente y existen múltiples materiales que pueden ser usados como adsorbentes con características específicas para la remoción de compuestos nocivos [6]; por consiguiente, se debe elegir un material adsorbente adecuado para la remoción de los compuestos orgánicos volátiles, dentro de los más destacados según la Agencia de Protección Ambiental (EPA) están el carbón activado, la zeolita y los polímeros orgánicos [7].

De esta manera, se selecciona el carbón activado, porque se considera un adsorbente versátil debido a sus valores altos de área superficial específica (600-1400 m<sup>2</sup>/g), su estructura porosa bien desarrollada (0.5-1.4 cm<sup>3</sup>/g) y la alta capacidad de adsorción de COVs (10-600 mg/g) [7]. No obstante, se deben evaluar y analizar los siguientes parámetros del adsorbente: volumen y tamaño del poro, área superficial y grupos funcionales superficiales para obtener un valor óptimo de la capacidad de adsorción, dichos parámetros dependen de los materiales de partida y de las técnicas de activación en la etapa de producción [8].

En el presente estudio se selecciona el ácido benzoico, debido a su alto uso en la industria alimenticia, cosmética, farmacéutica entre otras, pero las fuentes principales de contaminación de este compuesto se relacionan con las plantas de refinería de carbón, la industria del papel y el sector agrícola; por otro lado, este compuesto presenta características carcinogénicas y tóxicas, generando así una problemática ambiental [9, 10]. La remoción de ácido benzoico presente en soluciones acuosas puede llevarse a cabo mediante tratamiento biológico, fotocatalítico y químico; sin embargo, una tecnología viable para la eliminación de esta sustancia puede ser la adsorción [11], por las características previamente mencionadas.

La otra sustancia de análisis es el ciclohexano, se eligió este compuesto porque es uno de los solventes no polares más usados en el mundo [12], también es empleado en la síntesis de ácido adípico y caprolactama, estos últimos compuestos son los precursores del nailon [13] y presenta una alta volatilidad (presión de vapor saturado a 20°C de 12.7 kPa), lo que genera una contaminación de la atmósfera a gran escala [14]. Además, esta sustancia presenta algunos peligros para la salud, al inhalar grandes cantidades se pueden provocar dolores de cabeza, mareo, somnolencia, falta de coordinación y euforia, cuando se ingiere se presenta malestar estomacal, los derrames de ciclohexano sobre la piel puede provocar irritación y si hay un contacto prolongado la piel puede agrietarse y secarse, finalmente el contacto con los ojos genera espasmos, lagrimeo, sensibilidad a la luz e hinchazón de los párpados [15].

De manera, se estudiarán las interacciones entre el carbón activado con un compuesto orgánico volátil (ciclohexano) y un compuesto orgánico semivolátil (ácido benzoico), pero se deben tener en cuenta las propiedades del sólido: estructura porosa, química superficial, contenido de materia mineral; las propiedades del adsorbato: tamaño molecular, solubilidad, capacidad de disociación, grupos funcionales; y las propiedades de la solución: tipo de solvente, pH y fuerza iónica [16]. También se pueden estudiar las interacciones presentes en el sistema de adsorción y clasificarlas como: interacciones dispersivas  $\pi$ - $\pi$ , enlaces de hidrógenos e interacciones donador-aceptor [17].

Asimismo, cada sistema de adsorción puede ser caracterizado mediante diferentes parámetros de adsorción, que pueden ser hallados aplicando diferentes modelos de isotermas de adsorción como: Langmuir, Freundlich y Dubinin-Raduskevich, cada modelo proporciona información relevante para comprender el proceso de adsorción. Otro parámetro de caracterización es la entalpía de inmersión, la cual permite determinar la intensidad de las interacciones presentes entre el sólido microporoso (adsorbente) y el adsorbato [18]. De este modo, mediante análisis de los parámetros termodinámicos y de equilibrio se estudiarán los siguientes sistemas de adsorción: carbón activado-agua, carbón activado -solución acuosa de ácido benzoico, carbón activado-ciclohexano y carbón activado en una mezcla binaria compuesta por ácido benzoico - ciclohexano (ácido benzoico soluto, ciclohexano solvente).

## **CAPÍTULO 1**

### **1. COMPUESTO ORGÁNICOS VOLÁTILES (COVs)**

#### **1.1 Contaminación de los COVs en el ambiente**

La contaminación de la atmósfera y de los cuerpos de agua a causa de los compuestos orgánicos volátiles (COVs) se ha originado por el amplio uso que tienen estas sustancias tanto en la fabricación de productos y/o aplicaciones tanto domésticas como en las industrias; por consiguiente, se han evidenciado múltiples alteraciones a los ecosistemas, perjudicando al ambiente, la biota, y a los seres humanos [19]. Sus consecuencias en gran medida han tenido repercusiones en diferentes países, a tal punto que organismos y entidades regulatorias, buscan los mecanismos para mitigar y disminuir los impactos negativos. Es por esta razón que los investigadores han direccionado sus trabajos hacia la búsqueda de tratamientos alternativos en los cuales se utilicen adsorbentes eficientes y económicos, con la máxima capacidad de adsorción y ambientalmente amigables [20]. En este orden de ideas, es necesario contar con una investigación, completa y con sentido crítico, que permita a los investigadores estudiar y comprender los avances relacionados con el equilibrio y la caracterización energética de los carbones activados modificados en presencia de COVs, los cuales pueden estar en fase gaseosa o líquida. De esta manera, se formula el siguiente problema: ¿El estudio de las interacciones presentes en los sistemas de adsorción, permite entender el mecanismo involucrado en la remoción de los compuestos orgánicos volátiles?, y ¿mediante una caracterización energética se puede encontrar correlaciones entre la eficiencia de remoción de los COVs y las características de estructura y superficie de los carbones activados modificados?

#### **1.2 Problemática ambiental**

Los compuestos orgánicos volátiles (COVs) son unos de los principales contaminantes del aire [21] y algunos compuestos presentan un desagradable olor; por ende, en los años recientes el control de la emisión de los COVs ha sido un problema crucial por los efectos adversos que se pueden presentar en el ecosistema [22,23].

Además, las aguas de vertimiento de diferentes industrias que emplean compuestos orgánicos volátiles (COVs), presentan altos niveles de contaminación, generando también una polución de la atmósfera por las propiedades de estos compuestos (alta presión de vapor y puntos de ebullición entre 50 °C y 260 °C) [24]. De este modo, se evidencian problemas ambientales y riesgos en la salud de los humanos, animales y plantas; por consiguiente, la búsqueda y análisis de adsorbentes prometedores para remover los COVs de los cuerpos de agua y de la atmósfera es de suma importancia para tratamientos alternativos.

### **1.3 Alternativas para la remoción de los COVs**

Existen numerosas técnicas de remoción de los compuestos orgánicos volátiles, entre las más destacadas están: incineración, condensación, degradación biológica, absorción, oxidación catalítica y la adsorción, entre las tecnologías de tratamiento mencionadas, la adsorción ha sido reconocida como una estrategia de control, la cual es económica y eficiente, debido al potencial de recuperar y reutilizar el adsorbente y el adsorbato. De esta manera, se deben evaluar adsorbentes que tengan características óptimas para remover los COVs. [25].

Entre los diferentes adsorbentes usados para remover los COVs, se pueden encontrar: sílice, zeolita, las estructuras metal orgánicas (MOFs), óxido metálicos y el carbón activado, y este último es considerado como uno de los adsorbentes más prometedores para el uso comercial, debido a su alta área superficial, una estructura porosa interna (poros que tienen distribuciones diversas de tamaño), excelente estabilidad química y térmica, bajo costo y su reutilización es práctica, además estos sólidos poseen diferentes grupos funcionales en su superficie [26,27].

Por consiguiente, se pueden elegir los carbones activados para remover los COVs [28], porque estos sólidos presentan alta efectividad [29] en las múltiples industrias que usan estas sustancias. Por ende, se debe evaluar y analizar el proceso de adsorción a través de los siguientes parámetros: cambios en la entalpía de inmersión ( $\Delta H_{Imm}$ ) y de los parámetros obtenidos de las isotermas de adsorción.

De este modo, por medio de estos resultados se podrá determinar cuáles adsorbentes son los más eficientes y adecuados para ser aplicados en las industrias con el objetivo de remover los compuestos orgánicos volátiles presentes en los vertimientos de aguas residuales, espacios internos laborales y espacios externos, mitigando de esta manera el riesgo latente que presentan estos compuestos hacia la comunidad en general.

#### **1.4 Remoción de ácido benzoico en soluciones acuosas**

La comunidad científica ha investigado la remoción del ácido benzoico en soluciones acuosas, por ejemplo: Sanja M. Petrović et al. encontraron las condiciones óptimas para la remoción de ácido benzoico con un pH de 3, tiempo de contacto de 60 min, temperatura de 273.65 K y una carga de adsorbente de 10 g/L. Aunque, solo se analizó una concentración de ácido benzoico, la cual fue de  $1.23 \times 10^{-3}$  M [30]. Erol Ayranci et al. estudiaron los tipos de interacción presentes en la adsorción del ácido benzoico sobre carbón activado en función del pH, de este modo, evaluaron la carga superficial del adsorbente y la disociación del ácido benzoico a diferentes valores de pH, y así determinaron la efectividad de la adsorción por medio de las interacciones de este sistema, encontrándose un valor óptimo de pH de 3.7 [31]. Este valor de pH también fue seleccionado por S. Suresh et al. como el apropiado para la adsorción del ácido benzoico sobre cenizas de bagazo [32]. M. I Gouli Bi et al. analizaron el efecto de la temperatura en la adsorción del ácido benzoico y acético al usar carbón activado y se determinó una mayor adsorción del ácido benzoico en comparación con el ácido acético, este resultado puede ser explicado por la contribución del anillo aromático, el cual le da a esta molécula una alta densidad electrónica, conllevando a una polarización elevada [33]. H. Shahbeig et al. experimentaron la remoción del ácido benzoico con dos carbones activados granulares que presentaron propiedades superficiales similares pero diferente tamaño de partícula y se determinó que el adsorbente con menor tamaño de partícula (1.5 mm) tuvo mayor adsorción en comparación al otro adsorbente (2.5 mm) [34].

En consecuencia, el estudio de las interacciones entre el adsorbato y la superficie del adsorbente son de suma importancia para profundizar y entender el proceso de

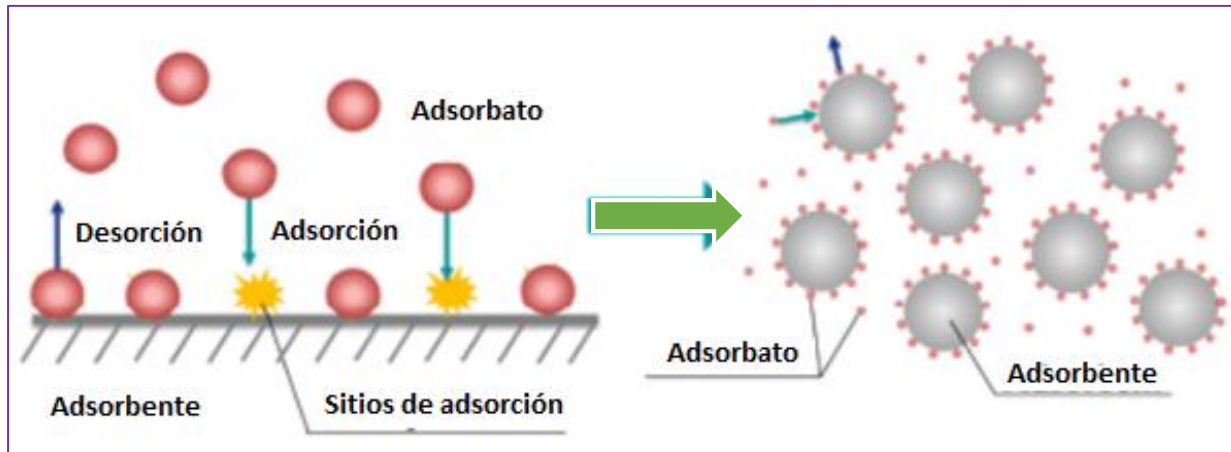
adsorción; de modo que, la experimentación usando técnicas como calorimetría de inmersión y la espectrofotometría, logra la caracterización energética de los sistemas de adsorción como una herramienta adicional para la comunidad científica y logra de este modo un entendimiento más específico del fenómeno de adsorción.

## CAPÍTULO 2

### 2. ADSORCIÓN

#### 2.1 Concepto de adsorción

La adsorción es un fenómeno superficial que involucra la acumulación, retención o concentración de sustancias en una superficie o interfase [35], suele presentarse entre un sólido poroso (adsorbente) y un fluido líquido o gaseoso (adsorbato), ejerciendo atracción ya sea por enlaces químicos o físicos [36]. Además, el fenómeno donde ocurre la liberación del adsorbato de la superficie del adsorbente se denomina desorción [37].



**Figura 1:** Mecanismo de adsorción. **Fuente:** Modificado de [38].

#### 2.2 Tipos de adsorción

Existen dos tipos de adsorción, clasificados como fisisorción y quimiadsorción. En el primer proceso, el adsorbato es atraído a la superficie de las paredes de los poros mediante las fuerzas de Van der Waals; en este proceso la entalpía de adsorción es baja (10-40 kJ/mol), en el segundo proceso las moléculas objetivo experimentan una reacción química para enlazarse a sitios específicos sobre el adsorbente, además la entalpía de adsorción es alta (40-400kJ/mol) (Tabla 1) [39].

**Tabla 1:** Comparación entre Fisiadsorción y Quimiadsorción.

<b>Características</b>	<b>Fisiadsorción</b>	<b>Quimiadsorción</b>
Interacción	Presentan interacciones electrostáticas débiles, como: Fuerzas de London, las fuerzas dipolo- dipolo y Fuerzas de Van der Waals.	Formación de enlaces químicos covalentes
Entalpia de adsorción (kJ/mol)	10-40	40-400
Reversibilidad	Reversible	Irreversible
Energía de activación	No activado	Alta (proceso activado)
Efecto de la temperatura	Se favorece a temperaturas bajas	Se favorece al aumentar la temperatura
Interacciones específicas adsorbato-adsorbente	Muy baja	Alta
Formación de multicapas	Sí	No

### **2.3 Factores que afectan la adsorción en fase líquida**

Los adsorbatos (solutos) presentes en solución interactúan con las cargas y grupos funcionales característicos de cada adsorbente. Los factores más influyentes en el fenómeno de adsorción se pueden visualizar en la Figura 2 [35].

**Área superficial:** En términos muy generales, la capacidad de adsorción del adsorbente se ve afectada por el área superficial del mismo, pero a menor tamaño de partículas mayor es el área superficial; por ende, el proceso de adsorción generalmente se optimiza con materiales de partículas muy pequeñas.

**Tamaño de poro:** El área superficial y el tamaño de poro se relacionan con el número y disponibilidad de los sitios de adsorción, a menor tamaño de poro mayor área superficial [40].

**Volumen de poro:** También se puede hacer una relación entre el área superficial y el volumen del poro, siendo directamente proporcional. Es decir, si se comparan adsorbentes con tamaños de poro similares, al aumentar el área superficial el volumen de poro también aumenta [35].

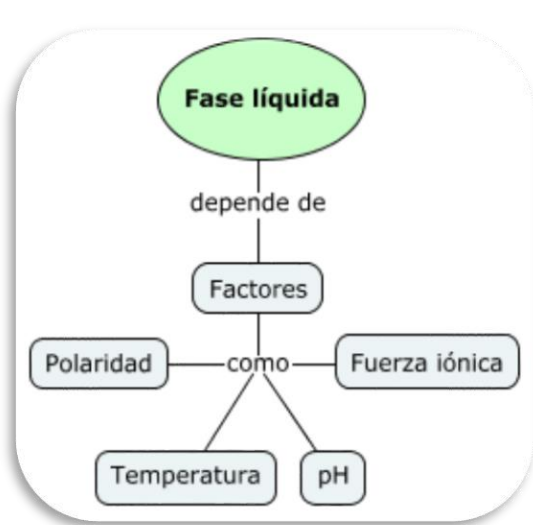
**Tamaño del adsorbato:** El tamaño de la molécula debe ser adecuado para el tamaño del poro, este último puede ser microporo, mesoporo y macroporo, y de esta manera se incrementará la capacidad de adsorción [41].

**Carga superficial y pH de la solución:** Los grupos funcionales presentes en la superficie de los adsorbentes generan cargas electrostáticas superficiales, quienes están en función del pH de la solución, es decir al cambiar el pH la distribución de la carga iónica varía; por consiguiente, la selección de un pH adecuado es útil para elevar los niveles de adsorción y entender el mecanismo [35].

**Temperatura:** El estudio del efecto de la temperatura sobre el proceso de adsorción se relaciona con la constante de velocidad de adsorción. De este modo, al cambiar la temperatura del proceso se obtienen estas constantes, usadas para hallar la energía de activación por medio de la ecuación de Arrhenius [42].

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

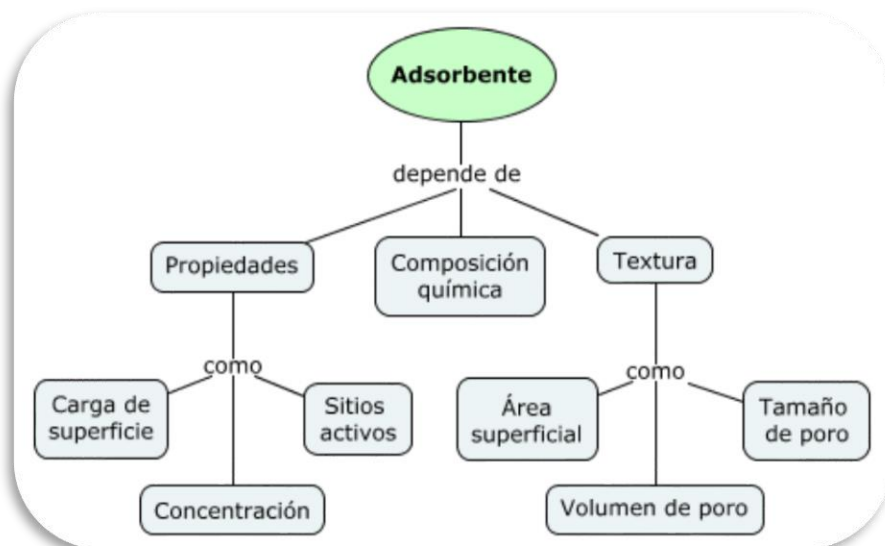
Donde: k es la constante de velocidad, A es la constante de Arrhenius,  $E_a$  es la energía de activación (J/mol), T es la temperatura absoluta (K) y R es la constante universal de los gases (8.314 J/mol.K) [42].



(A)



(B)



(C)

**Figura 2:** Factores que afectan la adsorción en la fase líquida. (A) Adsorbato, (B) Fase líquida y (C) adsorbente.

## 2.4 Aspectos de la Termodinámica de Adsorción

Es necesario estudiar los parámetros termodinámicos del fenómeno de adsorción en la remoción de los compuestos orgánicos volátiles (COVs) para entender a profundidad los cambios energéticos [43]. Si el valor de  $\Delta G^\circ$  es negativo a una temperatura específica, la

adsorción es espontánea, además si  $\Delta H^\circ$  tiene un valor negativo el proceso es exotérmico [36]. Por otra parte, el valor de  $\Delta S^\circ$  se relaciona con la afinidad adsorbato-adsorbente, y el valor positivo de  $\Delta S^\circ$  indica incremento en la aleatoriedad (aumento en la entropía final) en la interfase sólido-líquido [36,44,45].

De este modo, los parámetros termodinámicos se pueden expresar de la siguiente manera [44]: El cambio de la energía libre de Gibbs ( $\Delta G^0$ ) en el proceso de adsorción se puede calcular mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{eq}$$

Donde el valor de la constante de equilibrio ( $K_{eq}$ ) se puede hallar mediante la isoterma de adsorción que más se ajuste al proceso, R es la constante universal de los gases y T es la temperatura absoluta.

También, la energía libre de Gibbs se puede expresar como una función del cambio de la entalpía y la entropía:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

También, se puede hallar el cambio de la entropía y entalpía mediante la ecuación de Van't Hoff:

$$\ln K_{eq} = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{R} \frac{1}{T}$$

Adicionalmente, se puede estudiar la energía de activación ( $E_a$ ) del proceso de adsorción, definida como la energía que debe ser superada por el adsorbato para interactuar con los grupos funcionales presentes en la superficie del adsorbente, la  $E_a$  puede ser hallada usando la ecuación de Arrhenius [45]:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Donde: k es la constante de velocidad de adsorción, A es el factor de frecuencia, la energía de activación es  $E_a$  (kJ/mol), R es la constante universal de los gases (8.314 J/mol\*K) y T es la temperatura absoluta (K).

El valor obtenido de  $E_a$  puede elucidar el tipo de adsorción, si se presenta fisisorción la  $E_a$  usualmente no supera los 4.2 kJ/mol, pero si el proceso es originado por quimisorción la  $E_a$  está entre 8.4 y 83.7 kJ/mol [45].

Por otro lado, el calor isostérico de adsorción ( $\Delta H_x$ ) es el calor hallado cuando se presenta una cantidad constante de adsorbato adsorbido,  $\Delta H_x$  se determina mediante la siguiente ecuación [45]:

$$\ln C_e = -\left(\frac{\Delta H_x}{R}\right)\frac{1}{T} + k$$

Donde:  $C_e$  es la concentración de equilibrio,  $\Delta H_x$  es el calor isostérico,  $R$  es la constante universal de los gases (8.314 J/mol\*K), la temperatura absoluta es  $T$  (K) y  $k$  es una constante.

Con el valor de  $\Delta H_x$ , también se puede determinar el tipo de adsorción, para fisisorción el valor de  $\Delta H_x$  debe ser menor de 80 kJ/mol y para quimisorción el calor isostérico debe estar entre 80 y 400 kJ/mol [45].

Adicionalmente, la calorimetría de inmersión es una técnica poderosa para estimar la entalpía de inmersión, este parámetro depende de las propiedades texturales del sólido (adsorbente) como lo son: área superficial, porosidad y grupos funcionales [46]. De este modo, la entalpía de inmersión es definida como el cambio energético originado a presión y temperatura constante cuando la superficie de un sólido está completamente sumergida en un medio acuoso y este sólido es insoluble y no reacciona en este medio [47]. Por ende, se puede estudiar la magnitud de la interacción entre el adsorbato y el adsorbente mediante la calorimetría de inmersión [48]. La expresión matemática para determinar la entalpía de inmersión es:

$$\Delta H_{Inm} = \frac{Q_{Inm}}{\text{Masa del adsorbente (g)}}$$

Donde:  $\Delta H_{Inm}$  es la entalpía de inmersión y  $Q_{Inm}$  es la energía en forma de calor de inmersión [49].

## **2.5 Adsorbentes**

El adsorbente debe cumplir con las siguientes características para ser un material óptimo : alta eficiencia en la remoción del adsorbato en poco tiempo, abundancia, una adecuada regeneración, aplicación a escala industrial, selectividad hacia el adsorbato, capacidad de adsorción alta, área superficial elevada, diámetro y distribución de tamaños de poros apropiados, grupos funcionales eficientes presentes en la superficie, compatibilidad ambiental y bajo costo [50].

## **2.6 Caracterización del Adsorbente**

Como se ha mencionado, el proceso de adsorción es un fenómeno superficial, donde se remueven contaminantes específicos, a partir de sólidos con propiedades superficiales adecuadas. De este modo la superficie puede ser estudiada aplicando diferentes técnicas de caracterización como: difracción de rayos X (DRX), Microscopía electrónica (SEM y TEM), determinación de área superficial y porosidad, espectroscopía infrarroja (FTIR, ATR), análisis térmico (TGA, DSC), entre otras (Tabla 2) [51].

**Tabla 2. Técnicas de caracterización de adsorbentes.**

**Fuente.** [52,53,54,55].

---

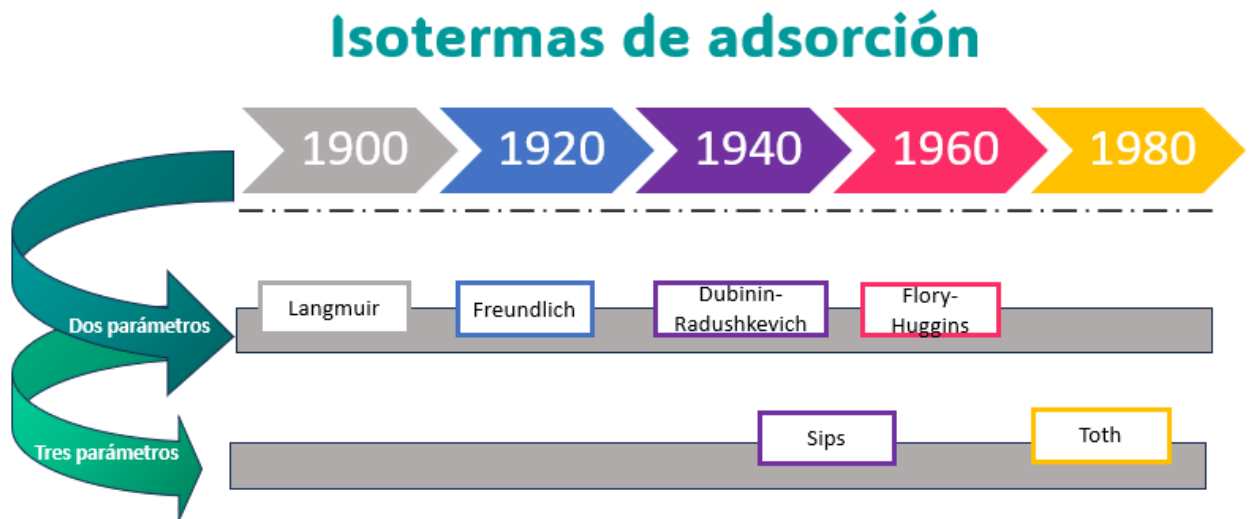
<b>Técnica</b>	<b>Función</b>
<i>Difracción de rayos X(DRX)</i>	Determinación de estructura cristalina del adsorbente. Se puede aproximar el tamaño de partícula aplicando la ecuación de Scherrer. Hallar los planos $d_{(hkl)}$ , lo que conlleva a estudiar los espaciados basales [52].
<i>Microscopia electrónica de barrido (SEM)</i>	Estudiar la morfología de las partículas de adsorbente y analizar los perfiles de composición de la superficie (energía dispersiva de rayos X: EDX) [52].
<i>Microscopía electrónica de transmisión (TEM)</i>	Estudiar con más detalle la morfología del adsorbente, a nivel nanométrico [53].
<i>Adsorción de gases (N<sub>2</sub>)</i>	Determinar el área superficial específica del adsorbente (áreas BET, Langmuir, etc.) y estudiar la porosidad (tipo y volumen de poros) [55].
<i>Espectroscopía IR</i>	Evaluar los grupos funcionales involucrados en el proceso de adsorción [54].
<i>Análisis termogravimétrico y calorimetría de barrido diferencial (TGA/DSC)</i>	Verificar la estabilidad térmica del adsorbente y evaluar cambios de entalpía durante procesos de cambio originados durante el análisis [52,55].

---

## 2.7 Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción describen matemáticamente las relaciones de equilibrio adsorción-desorción entre el adsorbato y el adsorbente, a una temperatura fija. Este equilibrio de adsorción es dinámico, con velocidades iguales de adsorción y desorción [56]. En consecuencia, las isotermas expresan las propiedades superficiales y la capacidad de adsorción de los adsorbentes [57].

Existen diferentes sistemas de adsorción que se ajustan a modelos matemáticos, clasificados por el número de parámetros, como se describe en la Figura 3.



**Figura 3:** Clasificación de las isotermas de adsorción.

**Fuente:** Modificado de [58].

Las isotermas que serán empleadas para analizar los sistemas de adsorción son

### 2.7.1 Isotherma de dos parámetros:

#### 2.7.1.1 Isotherma de Langmuir

En este proceso se forma una monocapa, donde el número de sitios activos de la superficie homogénea del adsorbente se considera limitado, porque cada uno de estos sitios puede estar ocupado por una única molécula del adsorbato, además estos sitios de adsorción tienen la misma energía y afinidad por el adsorbato. Adicionalmente, cuando la molécula es adsorbida no interacciona lateralmente con otras moléculas vecinas adsorbidas [59, 60, 61].

El modelo se describe de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{C_e b q_{max}} + \frac{1}{q_{max}}$$

Donde:  $C_e$  es la concentración del adsorbato en el equilibrio,  $q_e$  es la cantidad del adsorbato adsorbido por gramo de adsorbente (mg/g),  $q_{max}$  es la máxima capacidad de adsorción (mg/g) y  $b$  es la constante de Langmuir (L/mg) [36].

### 2.7.1.2 Isoterma de Freundlich

Representa el equilibrio para superficies heterogéneas, en estas superficies los sitios de adsorción presentan diferentes afinidades y no hay interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas [59, 60].

Ecuación matemática que propone el modelo:

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_F$$

Donde:  $C_e$  es la concentración del adsorbato en el equilibrio,  $q_e$  es la cantidad del adsorbato adsorbido por gramo de adsorbente (mg/g),  $K_F$  es la constante de Freundlich, se relaciona con la capacidad de adsorción del adsorbente (mg/g) y  $1/n$  es una constante relacionada con la intensidad de adsorción (mg/g) [62].

### 2.7.1.3 Isoterma de Dubinin-Radushkevich

Este modelo de isoterma es usado para estudiar el mecanismo de adsorción sobre superficies más heterogéneas (porosidad del adsorbente); sin embargo, esta isoterma de adsorción se ajusta para concentraciones intermedias de adsorbato [63].

Por medio de este modelo se puede obtener la energía media de adsorción (E) y permite determinar si la adsorción se lleva a cabo por un proceso químico o físico. De este modo, cuando  $E < 8$  kJ/mol, las fuerzas físicas pueden afectar la adsorción (fisiadsorción), pero

la adsorción tiene un mecanismo de intercambio iónico (quimiadsorción) si  $8 < E < 16$  kJ/mol [64].

De este modo, para hallar E se usa la siguiente ecuación:

$$\ln Q_e = \ln Q_{DR} - K_{DR} R^2 T^2 \ln^2 \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right)$$

Donde:  $Q_e$  es la cantidad de adsorbato adsorbido por gramo de adsorbente (mg/g),  $Q_{DR}$  es la constante de Dubinin-Radushkevich que representa la capacidad teórica de saturación en monocapa,  $K_{DR}$  es la constante de la energía de adsorción, relacionada con la energía media de adsorción (E),  $C_e$  es la concentración del adsorbato en el equilibrio,  $R$  es la constante universal de los gases y  $T$  es la temperatura absoluta.

Por consiguiente, se grafica  $\ln Q_e$  en función de  $\ln^2 \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right)$  y se obtiene una línea recta con su correspondiente pendiente:

$$Pendiente = -K_{DR} R^2 T^2$$

Por ende, se puede obtener la energía media de adsorción (E) hallando  $K_{DR}$  y usando la siguiente ecuación [44]:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{DR}}} = \frac{RT}{\sqrt{-2 * slope}}$$

#### 2.7.1.4 Isoterma de Flory-Huggins

Esta isoterma describe el nivel de recubrimiento que genera el adsorbato sobre la superficie del adsorbente [65] y también permite estudiar la espontaneidad del proceso de adsorción mediante la energía libre de Gibbs [66].

De este modo, aplicando la ecuación de Flory-Huggins se puede hallar la constante de equilibrio  $K_{FH}$  mediante la siguiente expresión:

$$\ln \left( \frac{\theta}{C_0} \right) = \ln K_{FH} + n \ln (1 - \theta)$$

$$\theta = 1 - \frac{C_e}{C_0}$$

Donde:  $\theta$  es el nivel de recubrimiento de la superficie del adsorbente,  $C_0$  representa la concentración inicial de la especie,  $C_e$  es la concentración del adsorbato en el equilibrio,  $K_{FH}$  es la constante de equilibrio de Flory-Huggins y  $n$  es el número de adsorbatos que ocupan los sitios de adsorción [67].

De esta manera, la constante  $K_{FH}$  es usada para calcular el cambio de la energía libre de Gibbs estándar, aplicando la siguiente ecuación:

$$\Delta G^0 = -RT \ln (K_{FH})$$

Donde:  $\Delta G^0$  es el cambio de la energía libre de Gibbs estándar,  $R$  es la constante universal de los gases,  $T$  es la temperatura absoluta y  $K_{FH}$  es la constante de equilibrio de Flory-Huggins [68, 69].

## 2.7.2 Isotermas de tres parámetros

### 2.7.2.1 Isotherma de Sips

La isoterma de Sips se deriva de las isotermas de Langmuir y Freundlich [70]. De esta manera, se puede obtener una ecuación tipo Langmuir si  $n_s$  es uno o si se tiene una concentración alta de adsorbato (adsorción en monocapa) [71], pero si  $C_e$  o  $K_S$  se aproxima a cero se consigue una ecuación tipo Freundlich [72]; por ende, este modelo es útil para predecir la adsorción en superficies heterogéneas [73].

La ecuación característica de Sips se representa de la siguiente manera:

$$q_e = \frac{q_{ms} K_S C_e^{n_s}}{1 + K_S C_e^{n_s}}$$

Donde:  $n_s$  es la constante de Sips,  $q_e$  es la cantidad de adsorbato adsorbido por gramo de adsorbente (mg/g),  $q_{ms}$  es la capacidad máxima de adsorción,  $K_S$  es la constante de equilibrio y  $C_e$  es la concentración del adsorbato en el equilibrio [74].

### 2.7.2.2 Isoterma de Toth

Este modelo reduce el error presentado en la isoterma de Langmuir, entre la información experimental y la hallada teóricamente para la adsorción en equilibrio. Si en la siguiente ecuación el parámetro  $m_T$  es 1 esta isoterma se transforma a una isoterma tipo Langmuir, pero si  $m_T$  se aleja de 1 indica que el sistema es heterogéneo [71] y para enfatizar la isoterma de Toth puede ser usada para concentraciones bajas y altas de adsorbato [75]. La ecuación característica de la isoterma de Toth es

$$q_e = \frac{q_{mT} K_T C_e}{[1 + (K_T C_e)^{m_T}]^{1/m_T}}$$

Donde:  $q_e$  es la cantidad de adsorbato adsorbido por gramo de adsorbente (mg/g),  $q_{mT}$  es la capacidad máxima de adsorción,  $C_e$  es la concentración del adsorbato en el equilibrio,  $K_T$  es la constante de Toth y  $m_T$  es la constante que me indica la heterogeneidad del sistema [76].

De este modo, al aplicar los modelos de isotermas de adsorción previamente descritos se obtendrá información valiosa; por ende, se debe evaluar el coeficiente de correlación ( $R^2$ ) para hallar la isoterma que describe adecuadamente cada sistema de adsorción. Por consiguiente, cada sistema de adsorción puede tener características diferentes, a continuación, se describe la funcionalidad de cada modelo:

## 2.8 Aplicabilidad de las isotermas de estudio

**Isoterma de Langmuir:** permite establecer que la adsorción se origina en monocapa, indicando que cada molécula de ácido benzoico ocupa solo un sitio activo y cada sitio activo tiene la misma afinidad por el adsorbato.

**Isoterma de Freundlich:** A diferencia del modelo de Langmuir, esta isoterma describe la adsorción en multicapas, además los sitios activos presentan diferentes afinidades hacia el adsorbato. También, se puede evaluar la intensidad de adsorción de la superficie del adsorbente y las moléculas de ácido benzoico mediante el parámetro ( $1/n$ ).

**Isoterma de Dubinin-Radushkevich:** Este modelo se ajusta mejor para superficies heterogéneas (modelo de Freundlich) y se usa principalmente para determinar la energía media de adsorción y así poder establecer si el proceso de adsorción es físico o químico. Es decir, si el adsorbato (ácido benzoico) tiene interacciones de Van der Waals con la superficie del adsorbente se obtiene fisisorción, pero si este adsorbato tiene interacciones fuertes (enlaces químicos) con la superficie se establece un proceso de quimiadsorción.

**Isoterma de Flory-Huggins:** Este modelo es bastante interesante porque permite estudiar si el proceso de adsorción es espontáneo hallando la energía libre de Gibbs ( $\Delta G^0$ ), además brinda información respecto al nivel de recubrimiento del ácido benzoico sobre la superficie de los carbones activados modificados mediante la variable  $\theta$ .

**Isoterma de Sips:** Mediante este modelo se puede validar la información obtenida por las isotermas de Langmuir y Freundlich, y así confirmar si la adsorción del ácido benzoico sobre los diferentes carbones activados modificados se lleva a cabo por la formación de monocapas o multicapas.

**Isoterma de Toth:** Este modelo cumple una función similar al modelo de Sips, en el cual se reafirma la información obtenida por las isotermas de Langmuir y Freundlich, pero a diferencia del modelo de Sips, la isoterma de Toth se puede usar para un amplio intervalo de concentraciones de adsorbato (ácido benzoico).

## **CAPÍTULO 3**

### **3. METODOLOGÍA**

#### **3.1 Objetivos del procedimiento a seguir**

##### **3.1.1 Objetivo general:**

- Desarrollar la caracterización energética de los sistemas de adsorción formados por carbones activados modificados en agua y ciclohexano como solventes y soluciones de ácido benzoico en estos solventes, mediante calorimetría de inmersión.

##### **3.1.2 Objetivos específicos:**

- Evaluar la entalpía de inmersión de tres carbones activados en presencia de solventes (agua o ciclohexano) y soluciones (ácido benzoico en ciclohexano o ácido benzoico en agua).
- Identificar la interacción entre soluciones de ácido benzoico, el ciclohexano y agua con carbones activados con diferentes propiedades fisicoquímicas.
- Correlacionar la estructura de los carbones activados modificados con su capacidad para adsorber ácido benzoico en diferentes medios.
- Comparar los adsorbentes analizados en la remoción de ácido benzoico, seleccionando los adsorbentes económicos, eficientes y ambientalmente amigables.
- Estudiar los sistemas de adsorción mediante la aplicación de las isotermas de adsorción.

### **3.2 Caracterización Calorimétrica**

Con la caracterización energética hallada mediante la aplicación de la calorimetría de inmersión se pueden estudiar las interacciones presentes entre los carbones activados modificados y las moléculas de interés: ácido benzoico, ciclohexano y agua. Además, la superficie de cada adsorbente debe ser analizada según el método de activación (química o térmica) y de esta manera evaluar la efectividad del proceso de activación y por último cada parámetro encontrado mediante la experimentación será correlacionado con cada sistema de adsorción. De este modo, se evaluará los factores fisicoquímicos y ambientales para seleccionar el mejor adsorbente, el cual puede ser potencialmente aplicado a escala industrial.

#### **3.2.1 Determinación de las entalpías de inmersión**

Para la caracterización calorimétrica se determinan las entalpías de inmersión de los sólidos porosos en diferentes líquidos de mojado: ciclohexano, agua y soluciones de ácido benzoico en un microcalorímetro de conducción de calor de construcción local que usa como sensores térmicos termopilas de materiales semiconductores y como depósito de calor un bloque de aluminio en el que se inserta una celda de acero inoxidable de 10 mL de capacidad en la que se colocan 10 mL del solvente a una temperatura de 298 K. Se pesan 0,100 g del carbón activado y se colocan en una ampolleta de vidrio (que consiste en un recipiente de vidrio de 2 mL con un fondo debilitado para asegurar su rompimiento en el momento de la inmersión del carbón activado en el solvente) dentro de la celda calorimétrica y se empieza a capturar el potencial eléctrico de salida de las termopilas por aproximadamente 10 minutos hasta obtener la línea base estable, se realiza la inmersión de la muestra, se registra el aumento de potencial producto del mojado del sólido, se continúa el registro del potencial eléctrico hasta que se regrese nuevamente a la línea base y se procede a realizar la calibración eléctrica.

### 3.2.2 Calibración del equipo

#### **Determinación de la constante de calibración cuando se usa un calorímetro de conducción de calor.**

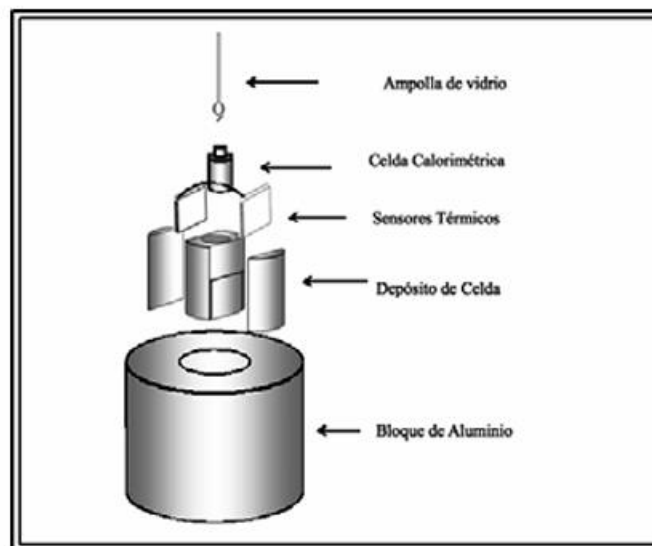
Con el objetivo de evaluar las características del calorímetro, como su sensibilidad, estabilidad térmica y constante de calibración se lleva a cabo la calibración eléctrica. La constante de calibración relaciona el potencial eléctrico generado por sensores térmicos cuando se presenta un flujo de calor proveniente del interior de la celda calorimétrica. La cantidad de energía se conoce ya que se disipa en la celda por medio de la resistencia de calentamiento. La calibración eléctrica se realiza al suministrar un trabajo eléctrico conocido a través de una resistencia de calentamiento de 100 ohmios en la celda de acero inoxidable; por ende, para hallar el trabajo eléctrico (J) se usa un voltaje de 0.5 V, una intensidad de corriente eléctrica de 0.01 A y un tiempo de 180 s.

Para los ensayos de calibración, se depositan 10,0 mL de agua destilada en la celda calorimétrica, y se ensambla el calorímetro hasta que el sistema alcance el equilibrio térmico. Inicialmente se determina la estabilidad de la línea base y posteriormente se realiza la disipación de diferentes cantidades de energía a diferentes niveles de potencia. A partir de estos ensayos se puede calcular la constante de calibración, K, y la sensibilidad (1/K).

Una cantidad de energía eléctrica conocida,  $W_{elec}$ , se disipa en la celda y se relaciona con el área bajo la curva del potencial termoelectrónico en función del tiempo, en el que K, expresado en WV-1, se define como:

$$K = \frac{W_{elec}}{\int V_t dt}$$

Donde:  $V_t$  corresponde al potencial termoelectrónico y  $W_{elec}$  al trabajo eléctrico disipado en la celda. [77]



**Figura 4:** Esquema de la unidad calorimétrica de conducción de calor construida para la determinación de calores de inmersión de sólidos porosos.

### 3.2.3 Adsorción de ácido benzoico desde solución.

Se pesan 0.1 g de cada carbón activado de estudio (una muestra de carbón activado granular preparado a partir de cáscara de coco (CAG), del cual una fracción se somete a un proceso de oxidación con ácido nítrico 6 M (CAON), después una fracción del carbón activado oxidado fue expuesta a tratamiento térmico a 723 K (CAON723)), esta cantidad de masa se adiciona a los frascos que contienen diferentes concentraciones (20,40,60,80 y 100 mg/L) de ácido benzoico en agua destilada y de ácido benzoico en ciclohexano, los frascos se mantienen a temperatura constante de 20 °C durante un periodo de 48 horas para asegurar condiciones de equilibrio, luego las mezclas se filtran en algodón y la concentración de ácido benzoico adsorbido se determina por espectroscopía UV en un equipo Thermo Spectronic Genesys 5 a  $\lambda_{\text{máx}}$  ( $\lambda_{\text{máx}}$  del ácido benzoico en agua es de 226 nm y para el ácido benzoico en ciclohexano es de 230nm).

## CAPÍTULO 4

### 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

#### 4.1 Hipótesis

La modificación del carbón activado, que se usará en este trabajo, puede desarrollarse mediante dos procesos, el primero es el proceso de oxidación de la superficie del adsorbente mediante la aplicación de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) y en el segundo proceso se utiliza un tratamiento térmico. De este modo, se espera una mayor afinidad de la superficie del carbón activado hacia las moléculas polares al tener un carbón activado tratado con ácido nítrico, porque con este tratamiento se generan grupos oxigenados que favorece la adsorción de moléculas polares y con el proceso térmico se remueven los grupos oxigenados presentes en la superficie del adsorbente, generando una mayor afinidad hacia las moléculas apolares. Además, la efectividad de cada sistema de adsorción se relaciona con el tipo de interacciones presentes entre la superficie del carbón activado modificado y las moléculas de interés (ácido benzoico, ciclohexano, agua) y de las soluciones de estudio: ácido benzoico (solute) y agua (solvente) y ácido benzoico (solute) y ciclohexano (solvente). De este modo, la aplicación de la calorimetría de inmersión y de las isothermas de adsorción permitirá encontrar el adsorbente más adecuado para remover compuestos orgánicos, como el ácido benzoico desde un medio acuoso o un medio orgánico.

También se espera estudiar los factores que pueden afectar el sistema de adsorción, de acuerdo con lo consultado existen variables críticas como: la variación del pH, cambios en la temperatura, tamaño de partícula del adsorbente (área superficial), carga superficial, constantes de disociación del adsorbato, cantidad de adsorbente usada, tiempo de contacto, concentración del adsorbato, estructura molecular del adsorbato, entre otras. En consecuencia, cada experimento se debe diseñar teniendo en cuenta las variables de control, para así optimizar el sistema de adsorción y lograr una capacidad máxima de adsorción aceptable para cada adsorbato de estudio.

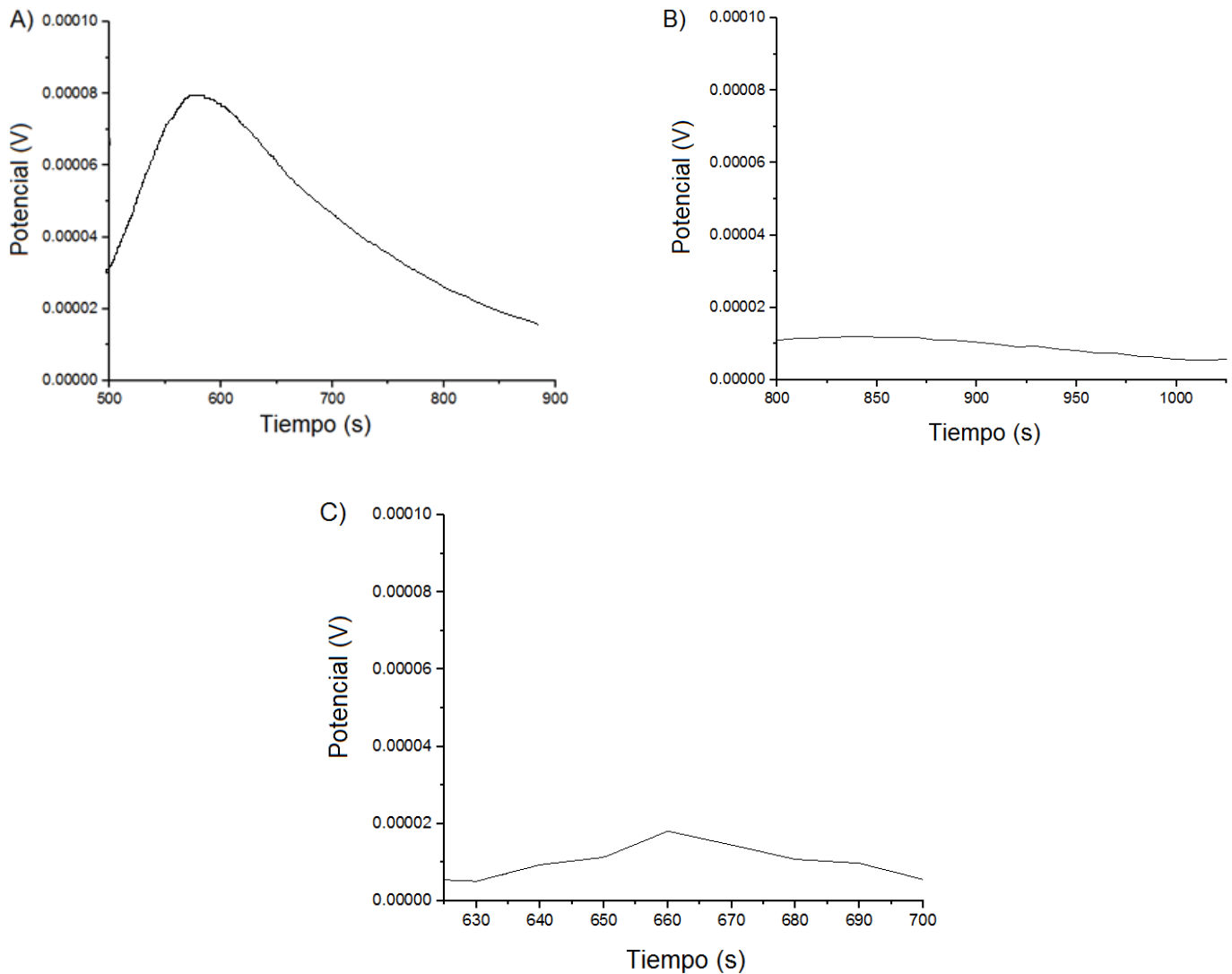
#### 4.2 Análisis de las entalpías de inmersión obtenidas por calorimetría de inmersión

El conocimiento de los grupos superficiales presentes en los carbones activados empleados es de suma importancia para poder entender las interacciones presentes; por ende, se presentan las cantidades de estos grupos funcionales en la Tabla 3:

**Tabla 3.** Densidad de grupos superficiales determinados por titulación Boehm. **Fuente:** Tomado de [78].

Muestra	Carboxílico Moléculas nm <sup>-2</sup>	Lactónico Moléculas nm <sup>-2</sup>	Fenólico Moléculas nm <sup>-2</sup>	Acidez Total Moléculas nm <sup>-2</sup>	Basicidad Total Moléculas nm <sup>-2</sup>
CAG	0,05	0,03	0,06	0,14	0,06
CAON	0,20	0,04	0,05	0,29	0,04
CAON723	0,06	0,04	0,08	0,19	0,07

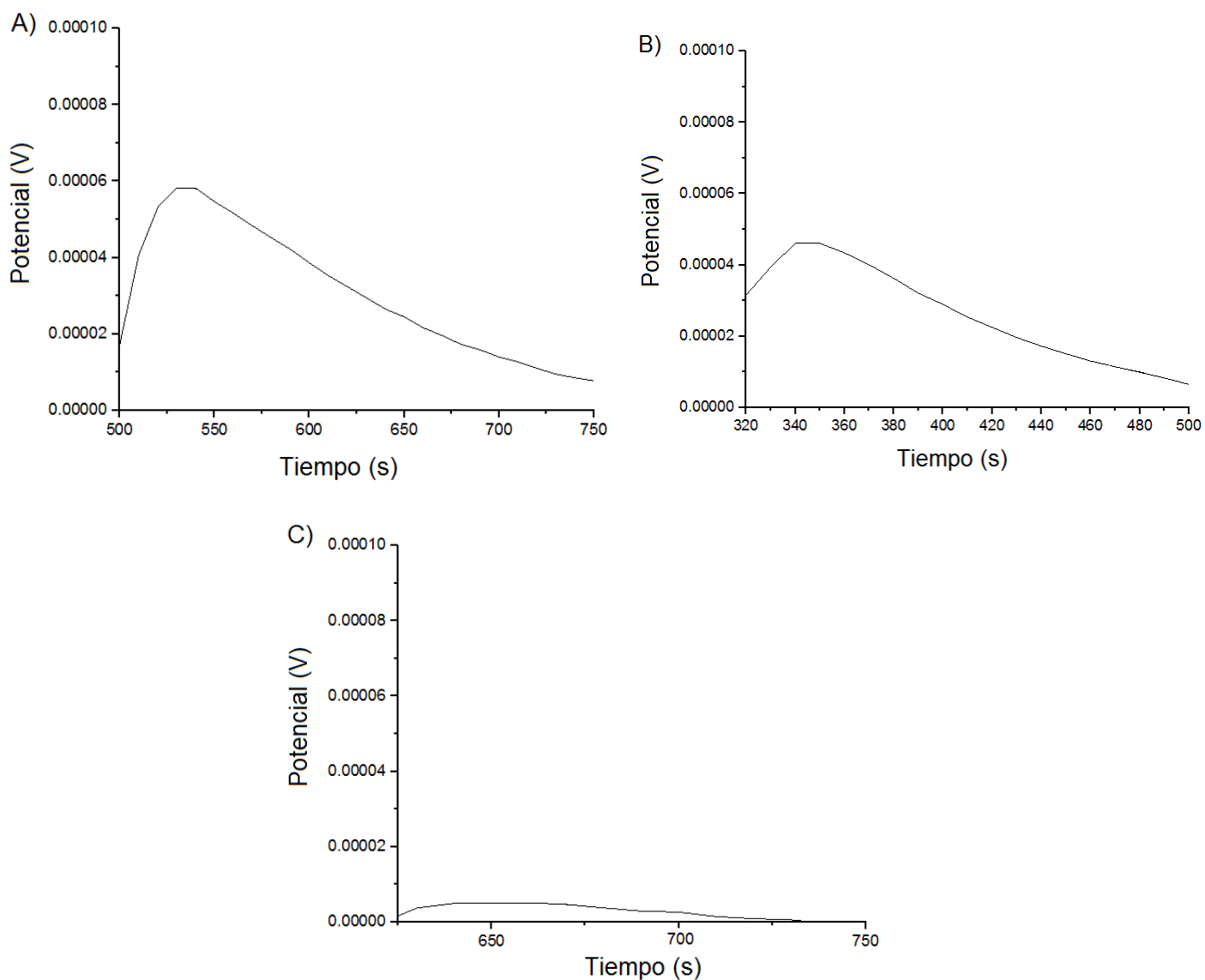
Como consecuencia, se analizan las entalpías de inmersión de los 3 carbones activados en los dos solventes usados (agua y ciclohexano). En primer lugar, se deben analizar las curvas calorimétricas de los carbones activados usados en agua y ciclohexano, las cuales se presentan a continuación, teniendo en cuenta que los termogramas permiten calcular la  $\Delta H_{inm}$  a partir del área bajo la curva del pico que se genera en la gráfica de potencial en función del tiempo que se obtiene en un calorímetro de conducción de calor.



**Figura 5.** Curvas calorimétricas de la inmersión en agua de: A) CAON, B) CAG y C) CAON 723.

En la Figura 5 se evidencia una mayor área de inmersión para el carbón activado CAON en presencia de agua (solvente), indicando mayores interacciones de la superficie de este carbón activado oxidado con las moléculas de agua. En cambio, los otros 2 carbones activados presentan bajas áreas de inmersión, lo que indica la poca afinidad de estas superficies hacia las moléculas de agua.

Las curvas calorimétricas generadas por la inmersión de los adsorbentes en ciclohexano se presentan en la Figura 6:



**Figura 6.** Curvas calorimétricas de la inmersión en ciclohexano de: A) CAON 723, B) CAON y C) CAG.

El adsorbente CAON 723 presenta la mayor área de inmersión, indicando la alta afinidad de esta superficie tratada térmicamente a 723 K por las moléculas de ciclohexano. Los otros dos adsorbentes presentan menores áreas de inmersión, indicando una menor afinidad por el ciclohexano, este comportamiento puede explicarse por la basicidad que presentan estos adsorbentes.

De este modo, mediante la aplicación del trabajo eléctrico (J), área de calibración (W/V), área de inmersión y la masa (g) de adsorbente se pueden hallar las entalpías de inmersión de estos adsorbentes en agua y en ciclohexano (Tabla 4):

**Tabla 4.** Entalpías de inmersión de CAON 723, carbón activado granular preparado a partir de cáscara de coco (CAG) y CAON en agua y ciclohexano.

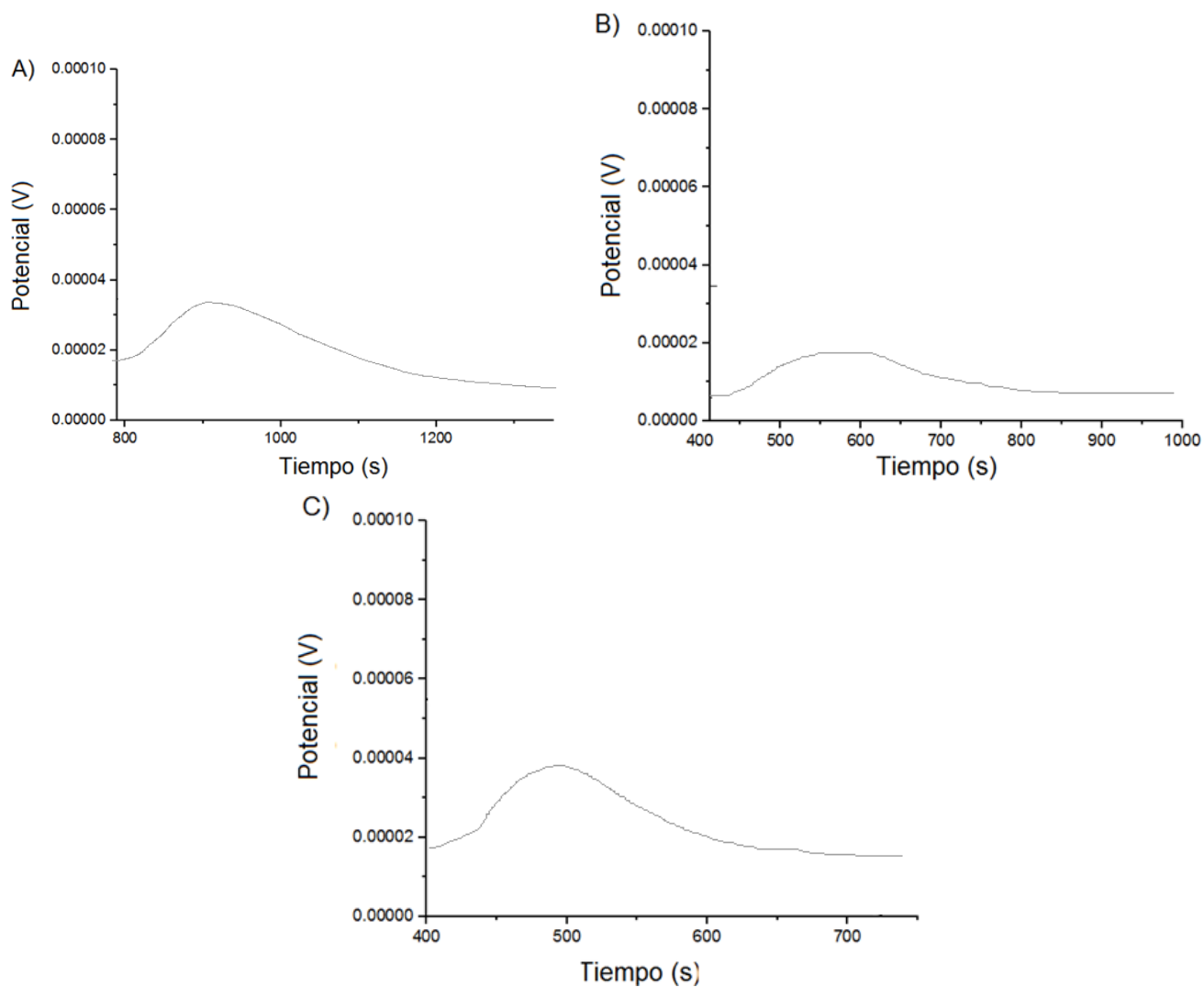
Solvente \ Muestra	CAON 723	CAG	CAON
$-\Delta H_{Inm}$ (J g <sup>-1</sup> ) Agua	3.5	6.6	186.7
$-\Delta H_{Inm}$ (J g <sup>-1</sup> ) Ciclohexano	373.1	10.4	16.8

De este modo, se determina que el carbón activado rotulado como CAON presenta el valor de la entalpía de inmersión más alto (-186.7 J g<sup>-1</sup>) en presencia de agua, este comportamiento se puede explicar por la alta presencia de grupos carboxilo (0.20 moléculas nm<sup>-2</sup>), lo que permite la formación de enlaces de hidrógeno con las moléculas de agua, además también se pueden presentar estas interacciones con los grupos lactónicos (0.4 moléculas nm<sup>-2</sup>) y con los grupos fenólicos (0.05 moléculas nm<sup>-2</sup>). Esta gran cantidad de grupos oxigenados en este carbón es producto de la oxidación con ácido nítrico 6M del CAG; por ende, su acidez es alta (0.29 moléculas nm<sup>-2</sup>).

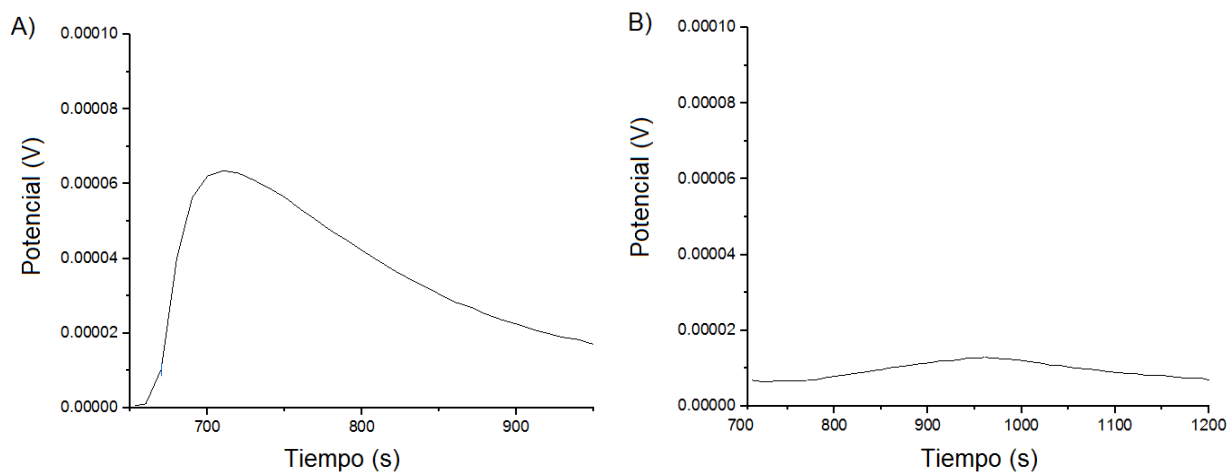
Por otro lado, el carbón activado denominado CAON 723 presenta el valor de entalpía de inmersión más alto (-373 J g<sup>-1</sup>) en presencia de ciclohexano, este resultado es originado por el tratamiento térmico de este carbón activado, el cual fue tratado a 723 K, originando la remoción de grupos oxigenados. De esta manera, el CAON 723 presenta menos grupos oxigenados en comparación con el CAON. Por consiguiente, se favorecen las interacciones con las moléculas apolares como el ciclohexano.

Además, este carbón activado presenta la basicidad más alta ( $0,07 \text{ moléculas nm}^{-2}$ ), indicando la desorción de los grupos funcionales ácidos presentes en la superficie, generándose así insaturaciones, las cuales presentan electrones  $\pi$  deslocalizados; por ende, habrá una mayor interacción (fuerzas de Van der Waals) entre las moléculas de ciclohexano sobre las capas gráficas del carbón activado CAON 723 [79,80,81].

Posteriormente, se analizan las curvas calorimétricas de los 3 carbones activados en las mezclas binarias: ácido benzoico (AB) y agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ); ácido benzoico (AB) y ciclohexano (CH), estas curvas se presentan en la Figura 7 y 8:



**Figura 7.** Curvas calorimétricas de la inmersión en ácido benzoico y agua de: A) CAON AB/H<sub>2</sub>O, B) CAG AB/H<sub>2</sub>O y C) CAON 723 AB/H<sub>2</sub>O.



**Figura 8.** Curvas calorimétricas de la inmersión en ácido benzoico y ciclohexano de: A) CAON 723 AB/CH, B) CAG AB/CH.

Mediante las áreas halladas en estas curvas calorimétricas, se procedió con el cálculo de las entalpías de inmersión (Tabla 5).

**Tabla 5.** Entalpías de inmersión de CAON 723, carbón activado granular preparado a partir de cáscara de coco (CAG) y CAON en soluciones de: ácido benzoico – ciclohexano (AB/CH: ácido benzoico soluto, ciclohexano solvente) y ácido benzoico – agua (AB/agua: ácido benzoico soluto, agua solvente).

Solución \ Muestra	CAON 723	CAG	CAON
- $\Delta H_{Inm}$ (J g <sup>-1</sup> ) AB/agua	8.2	4.9	173.3
- $\Delta H_{Inm}$ (J g <sup>-1</sup> ) AB/CH	195.8	3.3	-

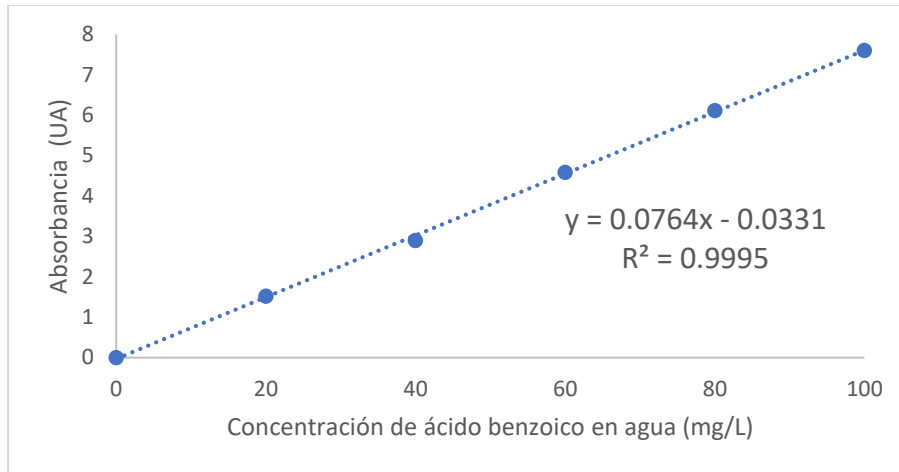
Los resultados presentados en la Tabla 5 están en concordancia con lo presentado en la Tabla 4, el CAON 723 tiene mayor afinidad por las moléculas apolares; por ende, existen interacciones entre los electrones  $\pi$  del anillo aromático del ácido benzoico y los electrones  $\pi$  presentes en las zonas de alta densidad de carga de las capas grafénicas del CAON 723. Además, estas interacciones pueden llevar a un apilamiento del soluto, generando una mayor interacción  $\pi$ - $\pi$  en el sistema de adsorción [82]. Sin embargo, la entalpía de inmersión del CAON 723 es mayor con el solvente ciclohexano en comparación a la mezcla binaria, este comportamiento se puede explicar por la presencia del grupo carboxilo en el ácido benzoico, generando una repulsión de los dos oxígenos del ácido con las estructuras grafénicas del carbón activado.

La entalpía de inmersión del CAON en la mezcla binaria de ácido benzoico en agua es de  $-173.3 \text{ J g}^{-1}$ , confirmando la afinidad de este adsorbente por las moléculas que tienden a formar enlaces de hidrógeno, en el caso del ácido benzoico debido a su grupo carboxilo se pueden formar enlaces de hidrógeno con los grupos oxigenados presentes en la superficie del carbón activado.

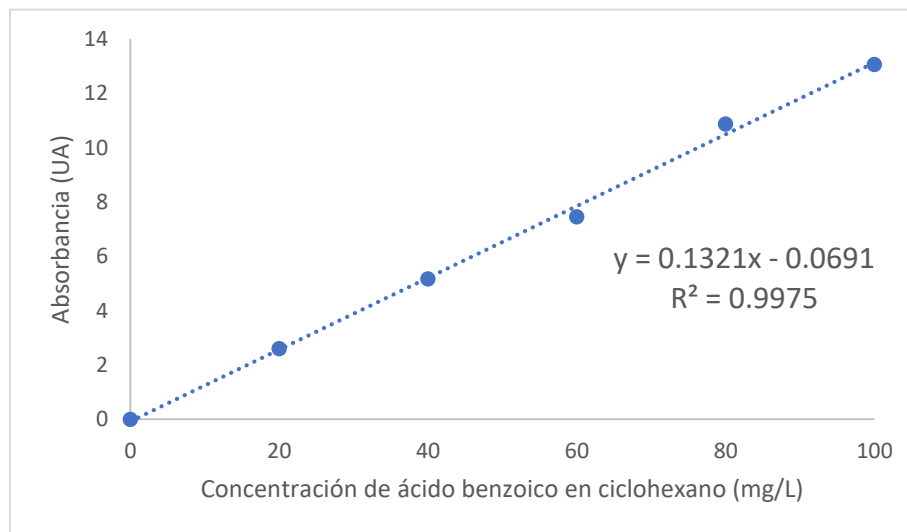
Desde otro punto de vista, en la Figura 8 no se evidencia una curva calorimétrica entre el CAON y el AB/CH al generar la inmersión del CAON; por consiguiente, el área de inmersión es cero. Este resultado se puede explicar por la alta presencia de grupos oxigenados sobre la superficie del CAON; por ende, no se presentan fuerzas dispersivas tipo Van der Waals entre el solvente-adsorbente ni interacciones  $\pi$ - $\pi$  entre el soluto-adsorbente.

### **4.3 Aplicación de espectroscopia UV**

Para determinar la cantidad de ácido benzoico (soluto) adsorbida por los tres diferentes carbones activados en presencia de agua (solvente) o ciclohexano (solvente) se procedió a realizar 2 curvas de calibración, usando un intervalo de concentraciones de 20 mg/L a 100 mg/L ; por ende, se puede hallar la cantidad adsorbida de soluto mediante la longitud de máxima absorción ( $\lambda_{\text{máx}}$ ), para el caso del ácido benzoico en agua su  $\lambda_{\text{máx}}$  es 226 nm y para el ácido benzoico en ciclohexano su  $\lambda_{\text{máx}}$  es de 230 nm. En las siguientes gráficas se pueden visualizar las dos curvas de calibración obtenidas:



**Figura 9.** Curva de calibración del ácido benzoico en agua con su respectiva ecuación lineal y su  $R^2$ .



**Figura 10.** Curva de calibración del ácido benzoico en ciclohexano con su respectiva ecuación lineal y su  $R^2$ .

En las dos curvas de calibración se presentan coeficientes de correlación aceptables ( $R^2$ ); por consiguiente, se puede evaluar la cantidad de ácido benzoico en una solución determinada, de esta forma se puede conocer la cantidad adsorbida de soluto por cada carbón activado en el proceso de adsorción. Por otro lado, se aclara la magnitud del eje y (absorbancia) en las curvas de calibración, estos valores son altos porque en las soluciones de 40, 60, 80 y 100 mg/L se realizó un factor de dilución (Fd) de 5 para poder tener las lecturas de estas 4 concentraciones en el espectrofotómetro UV; por ende, las absorbancias obtenidas fueron multiplicadas por 5 para así tener una proporcionalidad

con la concentración del ácido benzoico. De este modo, se procedió a interpolar las concentraciones con los valores de absorbancia obtenidos.

En concordancia, los datos obtenidos de absorbancia para los tres carbones activados en la mezcla binaria de agua y ácido benzoico se presentan en la Tabla 6:

**Tabla 6.** Absorbancias halladas de las concentraciones iniciales ( $C_0$ ) de ácido benzoico en agua y sin carbón activado. Concentraciones finales ( $C_f$ ) halladas de ácido benzoico en agua usando los tres carbones activados de estudio (CAON 723, CAG y CAON) con su respectiva cantidad adsorbida en el equilibrio ( $q_e$ ).

Sin carbón activado		CAON 723		CAG		CAON	
$C_0$ (mg/L)	Absorbancia	$q_e$ (mg/g)	$C_f$	$q_e$ (mg/g)	$C_f$	$q_e$ (mg/g)	$C_f$
20	1.518	4.1	3.7	4.6	3.0	3.5	6.1
40	2.900	8.9	4.5	8.9	4.4	7.9	8.5
60	4.585	13.7	5.2	13.8	4.7	12.2	11.3
80	6.110	18.6	5.5	18.6	5.5	16.6	13.6
100	7.600	23.0	8.0	22.5	10.1	21.3	14.9

Se evidencia en la Tabla 6 un comportamiento similar de cantidad adsorbida en el equilibrio ( $q_e$ ) entre los carbones CAON 723 y CAG, en cambio los resultados de  $q_e$  para el CAON son más bajos, indicando la menor eficiencia en la adsorción del ácido benzoico en agua. Para entender este comportamiento se deben analizar los parámetros texturales de estos carbones activados, los cuales se muestran en la Tabla 7:

**Tabla 7.** Características texturales determinados por medio de isotermas de  $N_2$  a 77 K y  $CO_2$  a 273 K <sup>(17)</sup>.

Muestra	$N_2$				$CO_2$
	Área BET ( $m^2g^{-1}$ )	$V_t$ ( $cm^3g^{-1}$ )	$V_{meso}$ ( $cm^3g^{-1}$ )	$V_o$ ( $cm^3g^{-1}$ )	$V_n$ ( $cm^3g^{-1}$ )
CAG	842	0,38	0,04	0,34	0,35
CAON723	903	0,40	0,05	0,32	0,37
CAON	816	0,37	0,05	0,35	0,38

De esta manera, el CAON es el carbón activado que presenta menor área superficial ( $816 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ), además su volumen total de poros ( $V_t$ ) es el más bajo ( $0,37 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ ) y el volumen de microporosidad estrecha ( $V_n$ ) es el más alto ( $0,38 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ ), estos resultados pueden deberse a la orientación espacial de los grupos oxigenados, los cuales se localizan en los bordes de los poros, generando una menor adsorción del ácido benzoico. Además, podría ocurrir una repulsión del grupo carbonilo del ácido con estos grupos oxigenados superficiales. Por consiguiente, se puede inferir la existencia de una mayor interacción del CAON con la molécula de agua en el sistema ácido benzoico-agua donde se presenta una entalpía de inmersión de  $-173.3 \text{ J g}^{-1}$ . En cambio, los otros dos carbones activados presentan mayores áreas totales y volúmenes total de poros, generando una mayor adsorción del ácido benzoico en agua, aunque sus entalpías de inmersión son mucho más bajas que las del CAON, el factor del área superficial y el volumen de poro son características críticas en el proceso de adsorción. Sin embargo, se aclara que estas entalpías de inmersión fueron halladas para una concentración de ácido benzoico de  $100 \text{ mg/L}$ ; por ende, para estudiar el desplazamiento de las moléculas de solvente adsorbidas sobre el carbón activado se deben interpretar las gráficas de las entalpías de inmersión en función de la fracción molar del analito.

Por otro lado, se analizan las absorbancias obtenidas en el sistema de ácido benzoico-ciclohexano en la Tabla 8:

**Tabla 8.** Absorbancias halladas de las concentraciones iniciales ( $C_0$ ) de ácido benzoico en ciclohexano y sin carbón activado. Concentraciones finales ( $C_f$ ) halladas de ácido benzoico en ciclohexano usando los tres carbones activados de estudio (CAON 723, CAG y CAON) con su respectiva cantidad adsorbida en el equilibrio ( $q_e$ ).

Sin carbón activado		CAON 723		CAG		CAON	
$C_0$ (mg/L)	Absorbancia	$q_e$ (mg/g)	$C_f$	$q_e$ (mg/g)	$C_f$	$q_e$ (mg/g)	$C_f$
20	2.613	3.6	5.5	3.1	7.6	2.8	8.9
40	5.180	8.5	6.0	7.7	9.3	7.7	9.3
60	7.460	13.0	8.0	12.6	9.5	12.5	10.1
80	10.87	17.8	8.9	16.8	12.6	17.2	11.4
100	13.07	22.3	10.9	21.5	14.2	21.1	15.5

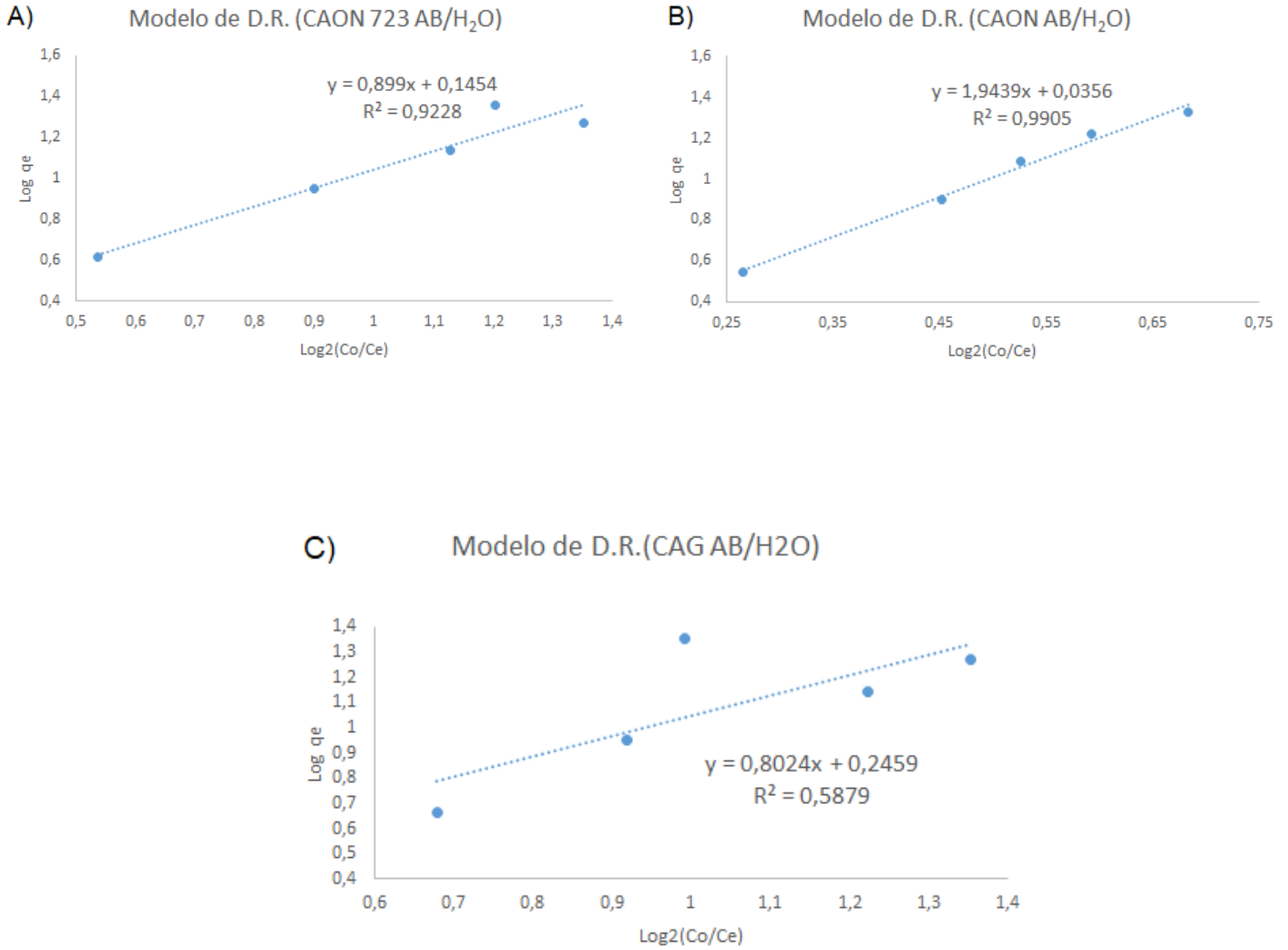
En la Tabla 8, las cantidades adsorbidas en el equilibrio ( $q_e$ ) más altas corresponde al adsorbente CAON 723, este resultado se puede explicar por la remoción de los grupos oxigenados al tratar este carbón activado a 723 K, generando insaturaciones (mayor basicidad) y favoreciendo las interacciones CH- $\pi$  entre el ciclohexano y la superficie del CAON 723, también se favorecen las interacciones  $\pi$ - $\pi$  entre el anillo aromático del ácido benzoico y las capas grafénicas de este carbón activado. Por ende, el valor de la entalpía de inmersión en este sistema se debe a las interacciones de la superficie del CAON 723 con el ciclohexano, el cual es apolar y con la zona hidrofóbica (anillo aromático) del ácido benzoico. Además, como se explicó previamente este carbón activado tiene la mayor área superficial ( $903 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) y el mayor volumen total de poro ( $0,40 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ ), favoreciendo una mayor adsorción del soluto.

En cambio, el CAON presenta la menor adsorción del ácido benzoico en ciclohexano, este comportamiento se genera por la repulsión de los grupos oxigenados superficiales con la estructura cíclica del ciclohexano y con el anillo aromático del ácido, además sus propiedades texturales no presentan los valores más adecuados para presentar una alta adsorción del soluto.

#### 4.4 Aplicación de las isotermas de adsorción

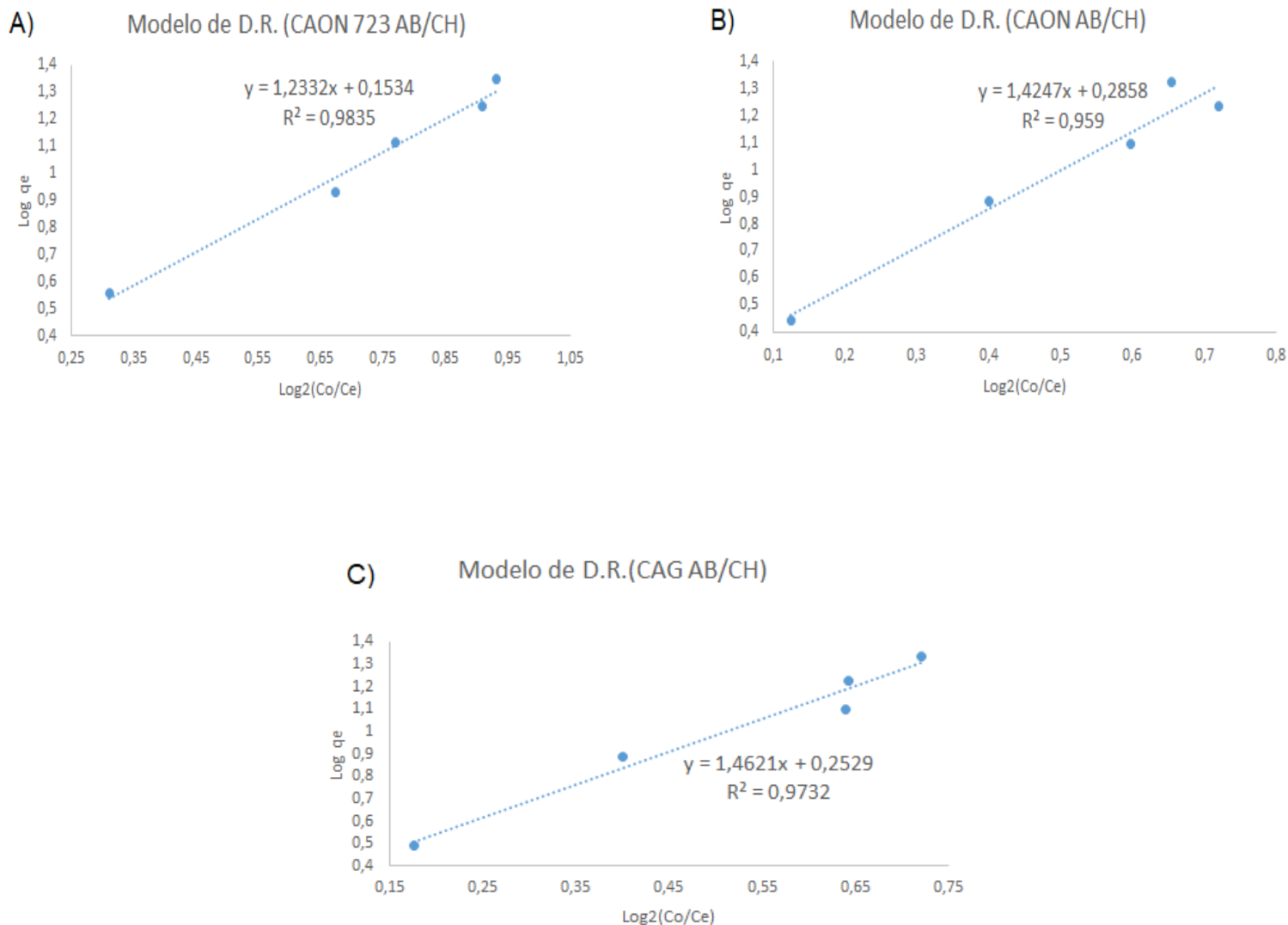
Adicionalmente, se analizan las isotermas de adsorción para estudiar con mayor detalle los sistemas de adsorción; por ende, se aplicaron las isotermas Langmuir, Freundlich y Dubinin-Radushkevich (D-R) en los sistemas de ácido benzoico-agua y ácido benzoico-ciclohexano con los tres adsorbentes de estudio. Para los adsorbentes CAON 723 y CAON en presencia de AB-H<sub>2</sub>O el mejor ajuste según el coeficiente de correlación ( $R^2$ ) corresponde al modelo D-R. Sin embargo, para un análisis energético también se

muestra la gráfica del modelo D-R para el adsorbente CAG. Sus correspondientes gráficas se presentan a continuación:



**Figura 11.** Isothermas de Dubinin-Radushkevich (D-R) en los sistemas ácido benzoico (AB)/ agua en: A) CAON 723, B) CAON y C) CAG.

Para generar un comparativo entre los solventes usados también se deben interpretar las isothermas DR de los sistemas AB/ciclohexano (CH), estas isothermas se presentan a continuación:



**Figura 12.** Isothermas de Dubinin-Radushkevich (D-R) en los sistemas ácido benzoico (AB)/ ciclohexano (CH) en: A) CAON 723, B) CAON y C) CAG.

Por ende, mediante la ecuación lineal obtenida se puede hallar la energía característica de adsorción ( $E_0$ ) de cada sistema, estos datos se presentan en la Tabla 9:

**Tabla 9.** Energía característica de la adsorción desde fase líquida de soluciones de ácido benzoico-ciclohexano (AB-CH: ácido benzoico soluto- ciclohexano solvente) y ácido

benzoico-agua (AB-H<sub>2</sub>O: ácido benzoico soluto- agua solvente) sobre las muestras CAON 273, CAG y CAON.

<b>Solución (soluto-solvente)</b>	<b>E<sub>o</sub> (Jg<sup>-1</sup>) CAON 723</b>	<b>E<sub>o</sub> (Jg<sup>-1</sup>) CAG</b>	<b>E<sub>o</sub> (Jg<sup>-1</sup>) CAON</b>
Ácido benzoico-ciclohexano	2193,62	2014,60	2040,87
Ácido benzoico-agua	2569,20	2719,46	1747,19

En la anterior Tabla, se puede asociar los valores bajos de  $q_e$  obtenidos para el CAON con la energía más baja de adsorción (1747,19 Jg<sup>-1</sup>) en la mezcla binaria de AB/H<sub>2</sub>O, confirmando la importancia de las propiedades texturales de los adsorbentes, donde el CAON tiene las propiedades más bajas respecto al área superficial y el volumen total de poros. En cambio, el adsorbente CAG presenta la mayor energía de adsorción (2719,46 Jg<sup>-1</sup>), lo cual corresponde con los valores más altos de  $q_e$  presentados en la Tabla 6, un comportamiento similar se observa para el CAON 723 (2569,20 Jg<sup>-1</sup>), donde los valores de  $q_e$  son similares a los hallados en el CAG.

En la mezcla binaria de AB/CH el valor más alto de la energía de adsorción corresponde al CAON 723 (2193,62 Jg<sup>-1</sup>), este valor esta en concordancia con los valores hallados para la cantidad adsorbida en el equilibrio ( $q_e$ ), los cuales son los más altos, confirmando la gran afinidad de este adsorbente por el soluto y solvente. En síntesis, el ácido benzoico presenta mayores  $E_o$  en presencia de agua (solvente), exceptuando cuando se usa el adsorbente CAON.

También se puede verificar el mecanismo de adsorción mediante las isotermas de Langmuir y Freundlich; pro consiguiente, se expresan los parámetros de estos modelos en la Tabla 10.

**Tabla 10.** Parámetros correspondientes al ajuste a los modelos de Langmuir y Freundlich de las isothermas de adsorción desde fase líquida de soluciones de ácido benzoico en agua (AB/H<sub>2</sub>O), y ácido benzoico en ciclohexano (AB-CH) sobre el CAON 723, CAG y CAON.

Modelo	Parámetro	CAON 723		CAG		CAON	
		AB/H <sub>2</sub> O	AB/CH	AB/H <sub>2</sub> O	AB/CH	AB/H <sub>2</sub> O	AB/CH
Langmuir	$q_{\text{máx}}$ (mmol g <sup>-1</sup> )	5,974	5,342	15,974	3,582	7,974	3,208
	b (Lmmol <sup>-1</sup> )	0,122	0,084	0,081	0,068	0,052	0,066
	R <sup>2</sup>	0,807	0,755	0,856	0,772	0,961	0,491
Freundlich	1/n	2,193	2,434	1,283	2,838	1,937	2,887
	$K_f$ (mmol g <sup>-1</sup> * mmol L <sup>-1</sup> )	3,194	12,789	1,469	75,498	8,914	97,281
	R <sup>2</sup>	0,836	0,883	0,798	0,858	0,990	0,637

Se puede hallar en la Tabla 10, que la superficie de todos los adsorbentes (CAON 723, CAG Y CAON) presenta una alta intensidad de adsorción porque 1/n es mayor que 1. Para el caso del CAON 723, las dos mezclas binarias se pueden describir mediante el modelo de Freundlich, porque los valores de R<sup>2</sup> son más altos 0,836 y 0,883 para AB/H<sub>2</sub>O y AB/CH respectivamente en comparación al modelo de Langmuir; por ende, la adsorción del soluto se origina con la formación de multicapas. Además, el CAON 723 en el sistema AB/CH presenta la mayor capacidad de adsorción con un valor de 12,789 mmol g<sup>-1</sup> mmol L<sup>-1</sup>, este valor está de acuerdo con los parámetros previamente hallados, lo cual se favorece la adsorción del ácido benzoico en ciclohexano. En el caso del CAG, la adsorción del AB/H<sub>2</sub>O se describe mediante la isoterma de Langmuir, indicando una adsorción en monocapa con una capacidad máxima de adsorción de 15,974 mmol g<sup>-1</sup>. En cambio, al usar el CAG en el sistema AB/CH el modelo que describe la adsorción es el de Freundlich, además su capacidad de adsorción es considerable 75,498 mmol g<sup>-1</sup> \* mmol L<sup>-1</sup>). Para el último adsorbente, el CAON en la mezcla de AB/H<sub>2</sub>O presenta un coeficiente de correlación (R<sup>2</sup>) alto de 0,99 para el modelo de Freundlich; por ende, la adsorción ocurre en multicapas. Por último, al determinar el modelo que se ajusta al sistema CAON en presencia de AB/CH, no se obtienen coeficientes de correlación adecuados; aunque, el valor más alto corresponde al modelo de Freundlich. Indicando una posible adsorción en multicapa del soluto.

## CAPÍTULO 5

### 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

#### 5.1 Conclusiones

La técnica de calorimetría de inmersión permite estudiar la magnitud de las interacciones presentes entre el solvente-adsorbente y el adsorbato-adsorbente; por ende, mediante las curvas calorimétricas se puede hallar el parámetro termodinámico de entalpía de inmersión ( $\Delta H_{Imm}$ ) y así determinar la afinidad de la superficie del adsorbente por ciertas estructuras moleculares. Sin embargo, esta técnica debe ser complementada mediante espectroscopia UV para determinar la cantidad reducida del contaminante (ácido benzoico) y así determinar el adsorbente más eficiente en el proceso de adsorción.

De este modo, se evidencia que el CAON a pesar de tener grupos oxigenados superficiales, presenta la menor adsorción de ácido benzoico en agua, este comportamiento corresponde a sus propiedades texturales, las cuales en comparación con los otros dos adsorbentes son la menos adecuadas; por consiguiente, su alto valor de entalpía de inmersión ( $-173.3 \text{ J g}^{-1}$ ) en la mezcla binaria, corresponde principalmente a la interacción solvente-adsorbente. Sin embargo, los tres carbones activados presentaron una reducción significativa del soluto (ácido benzoico) en agua.

Por otro lado, en la mezcla binaria ácido benzoico en ciclohexano el adsorbente prometedor es el CAON 723, porque presenta las concentraciones finales más bajas, indicando la mayor adsorción del soluto, este comportamiento es consecuencia de su alta área superficial ( $903 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) y su alto valor de volumen total de poros ( $0.40 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ). Además, su valor de entalpía es de  $-195.8 \text{ J g}^{-1}$ , indicando una gran afinidad de esta superficie por las moléculas de soluto.

Las isothermas de adsorción permiten analizar como la magnitud de la interacción en cada sistema de adsorción lleva a una determinada cantidad adsorbida; por ende, se determina si la adsorción ocurre en monocapa, multicapa, la intensidad de la interacción y la energía característica de la adsorción. De este modo, se determinó que en todas las mezclas binarias se presenta un valor mayor de uno en el parámetro  $1/n$ , indicando una

alta intensidad de adsorción y el único sistema que presenta adsorción en monocapa es el sistema AB/H<sub>2</sub>O con un coeficiente de correlación de 0,856.

En concordancia con lo analizado, los carbones activados deben tener propiedades texturales y grupos funcionales superficiales indicados para lograr una mayor adsorción de un contaminante recalcitrante, además las interacciones presentes en el sistema de adsorción pueden ser estudiadas mediante un parámetro termodinámico poco usado, como lo es la entalpía de inmersión ( $\Delta H_{Inm}$ ).

## 5.2 Recomendaciones

Para profundizar en el estudio de las interacciones del ácido benzoico con los carbones activados usados se recomienda hallar los cambios en las entalpías diferenciales ( $\Delta H_{Dif}$  (J)), las cuales permiten hallar las energías presentes en las interacciones entre estos 3 carbones activados y cada componente de la mezcla binaria.

También se pueden realizar los análisis de las gráficas de las entalpías de inmersión en función de la fracción molar del analito (ácido benzoico) y así determinar procesos exotérmicos y endotérmicos, los cuales permiten estudiar el desplazamiento de las moléculas adsorbidas del solvente.

## Referencias

- [1] E. David y V.-C. Niculescu, «Volatile Organic Compounds (VOCs) as Environmental Pollutants: Occurrence and Mitigation Using Nanomaterials,» *Int J Environ Res Public Health*, vol. 18, p. 1, 2021.
- [2] N. Pinthong, S. Thepanondh y A. Kondo, «Source Identification of VOCs and their Environmental Health Risk in a Petrochemical Industrial Area,» *Aerosol and Air Quality Research*, vol. 22, p. 1, 2022.
- [3] P. Pandey y R. Yadav, «A Review on Volatile Organic Compounds (VOCs) as Environmental Pollutants: Fate and Distribution,» *International Journal of Plant and Environment*, vol. 4, p. 14, 2018.
- [4] J. L. Domingo y M. Nadal, «Domestic waste composting facilities: A review of human health risks,» *Environment International*, vol. 35, pp. 383-384, 2008.
- [5] A. Russell y G. Gould, *Food Preservatives*, New York: Kluwer Academic/Plenum, 2003.
- [6] M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim y A. Ahmad, «Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review,» *J Hazard Mater*, p. 70, 2010.
- [7] L. Zhu, D. Shen y K. H. Luo, «A critical review on VOCs adsorption by different porous materials: Species, mechanisms and modification methods,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 389, p. 3, 2020.
- [8] X. Zhao, X. Li, T. Zhu y X. Tang, «Adsorption behavior of chloroform, carbon disulfide, and acetone on coconut shell-derived carbon: experimental investigation, simulation, and model study,» *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 25, pp. 1-2, 2018.
- [9] S. M. Petrović, S. R. Savić, J. B. Zvezdanović, L. B. Nikolić y S. T. Stojiljković, «BENZOIC ACID REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY ACTIVATED CHARCOAL,» *Advanced technologies*, vol. 10, p. 5, 2021.
- [10] P. De Luca, C. Siciliano, A. Macario y J. B. Nagy, «The Role of Carbon Nanotube Pretreatments in the Adsorption of Benzoic Acid,» *Materials*, vol. 14, p. 1, 2021.
- [11] H. Qin, R. Xiao, R. Zhang y J. Chen, «Efficient adsorption of benzoic acid from aqueous solution by nitrogen-containing activated carbon,» *Water Science & Technology*, p. 1, 2018.
- [12] U. H. Dahiru, F. Saleem, K. Zhang y A. P. Harvey, «Removal of cyclohexane as a toxic pollutant from air using a non-thermal plasma: Influence of different parameters,» *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 9, p. 1, 2021.
- [13] A. Valencia, R. Muñoz Valencia, S. G. Ceballos Magaña, C. K. Rojas Mayorga, A. Bonilla Petriciolet, J. González y I. A. Aguayo Villarreal, «Cyclohexane and benzene separation by fixed-bed adsorption on activated carbons prepared from coconut shell,» *Environmental Technology & Innovation*, vol. 25, pp. 1,2, 2021.
- [14] Z. Sun, Z. Cheng, P. Luo, J. Chen, J. Yu, D. Chen y P. Zhao, «Cyclohexane removal and UV post-control of bioaerosols in a combination of UV pretreatment and biotrickling filtration,» *Frontiers in Environmental Science*, vol. 10, p. 2, 2022.
- [15] Public Health England, *Cyclohexane General Information. Compendium of Chemical Hazards: Cyclohexane*, 2017.

- [16] A. D. Marczewska, D. Sternik, A. Swiatkowski, K. Kusmierek, W. Gac y B. Buczek, «Adsorption of phenol from aqueous and cyclohexane solutions on activated carbons with differentiated surface chemistry,» *Thermochimica Acta*, vol. 715, 2022.
- [17] A. D. Marczewska, A. Swiatkowski, S. Biniak y M. Walczyk, «Effect of properties of chemically modified activated carbon and aromatic adsorbate molecule on adsorption from liquid phase,» *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 327, 2008.
- [18] D. Hernández Monje, L. Giraldo y J. C. Moreno Piraján, «Immersion Enthalpy of Activated Carbon–Cyclohexane and Activated Carbon–Hexane. Difference in the Solid–Liquid Interaction Enthalpy Due to the Structure of the Solvent,» *Processes*, vol. 7, p. 2, 2019.
- [19] L. Mei-syue , W. Siang Chen y S. Yang-hsin, «Characterization of volatile organic compound adsorption on multiwall carbon nanotubes under different levels of relative humidity using linear solvation energy relationship,» *Journal of Hazardous Materials* , vol. 315, pp. 35-36, 2016.
- [20] L. Huijuan, W. Keyan, Y. Yansong y L. Chao , «Predicting adsorption coefficients of VOCs using polyparameter linear free energy relationship based on the evaluation of dispersive and specific interactions,» *Environmental Pollution*, vol. 113224, n° 255, 2019.
- [21] C. Li, . Q. Li, D. Tong, Q. Wang, M. Wu, B. Sun, G. Xu y L. Tan, «Environmental impact and health risk assessment of volatile organic compound emissions during different seasons in Beijing,» *Journal of Environmental Sciences*, vol. 93, 2020.
- [22] H. Wu, H. Yan, Y. Quan, H. Zhao, N. Jiang y C. Yin, «Recent progress and perspectives in biotrickling filters for VOCs and odorous gases treatment,» *Journal of Environmental Management*, vol. 222, 2018.
- [23] M. Qu, . Z. Cheng, Z. Sun, D. Chen, . J. Yu y J. Chen, «Non-thermal plasma coupled with catalysis for VOCs abatement: A review,» *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 153, 2021.
- [24] L. Casas y N. Le Moual, «Indoor air and respiratory health: Volatile organic compounds and cleaning products,» 2024.
- [25] X. Zhang, B. Gao, A. E. Creamer, C. Cao y Y. Li, «Adsorption of VOCs onto engineered carbon materials: A review,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 338, 2017.
- [26] P. González García, «Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 82, 2018.
- [27] K. Zhoua, L. Li, X. Ma, . Y. Mo, R. Chen, H. Li y H. Li, «Activated carbons modified by magnesium oxide as highly efficient sorbents for acetone,» *10.1039/C7RA11740J* , vol. 8, 2018.
- [28] M. A. Firdaus Mazlan, . Y. Uemura, . S. Yusup, F. Elhassan, . A. Uddin, A. Hiwada y . M. Demiya, «Activated Carbon from Rubber Wood Sawdust by Carbon Dioxide Activation,» *Procedia Engineering*, vol. 148, 2016.
- [29] Y. Guo, Y. Li, J. Wang, T. Zhu y . M. Ye, «Effects of activated carbon properties on chlorobenzene adsorption and adsorption product analysis,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 236, 2014.

- [30] S. M. Petrović, S. R. Savić, J. B. Zvezdanović, L. B. Nikolić y S. T. Stojiljković, «BENZOIC ACID REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY ACTIVATED CHARCOAL,» *Advanced technologies*, vol. 10, pp. 5-9, 2020.
- [31] E. Ayranci, N. Hoda y . E. Bayram, «Adsorption of benzoic acid onto high specific area activated carbon cloth,» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 284, pp. 83-88, 2004.
- [32] S. Suresh, «Adsorption of Benzoic Acid in Aqueous Solution by Bagasse Fly Ash,» *Journal of The Institution of Engineers (India): Series A*, vol. 93, pp. 151-161, 2012.
- [33] M. I. Gouli Bi, A. Jacques Yapó, A. Serge Ello, D. Diabaté y A. Trokourey, «Adsorption of Acetic and Benzoic Acids from Aqueous Solutions on Activated Carbon,» *J. Soc. Ouest-Afr. Chim.*, vol. 026, pp. 53-57, 2008.
- [34] H. Shahbeig, N. Bagheri, S. A. Ghorbanian, A. Hallajisani y S. Poorkarimi, «A new adsorption isotherm model of aqueous solutions on granular activated carbon,» *World Journal of Modelling and Simulation*, vol. 9, pp. 243-252, 2013.
- [35] R. Leyva Ramos, «IMPORTANCIA Y APLICACIONES DE LA ADSORCION EN FASE LIQUIDA,» San Luis Potosí, 2017, p. 155.
- [36] M. A. Al-Ghouti y D. A. Da'ana, «Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 393, n° 122383, pp. 1-13, 5 July 2020.
- [37] F. Granados Correa, J. Serrano Gómez y J. Bonifacio Martínez, «Síntesis y caracterización de materiales inorgánicos para ser empleados como adsorbentes de metales tóxicos y de interés nuclear,» de *Contribuciones del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares al avance de la Ciencia y la Tecnología en México*, 2010, p. 196.
- [38] J. Wang y X. Guo, «Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving,» *Journal Pre-proof*, p. 17, 2020.
- [39] A. Hughmanick Berger y A. S. Bhowan, «Comparing Physisorption and Chemisorption Solid Sorbents for use Separating CO<sub>2</sub> from Flue Gas using Temperature Swing Adsorption,» *Energy Procedia*, vol. 4, p. 563, 2011.
- [40] A. Mihai Grumezescu, «Nanotechnology For Drinking Water Purification,» de *Water Purification*, vol. 9, 2017, p. 93.
- [41] M. Bugdayc y L. Oncel, «Adsorption Properties of Composites Produced by Combustion Synthesis,» de *Advances in Combustion Synthesis and Technology*, 2022, p. 99.
- [42] C. P. Bergmann y F. Machado Machado, «Experimental Adsorption,» de *Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications*, Brasil, Springer, 2015, p. 77.
- [43] L. Hu, Z. Yang, Y. Wang, Y. Li, D. Fan, D. Wu, Q. Wei y B. Du, «Facile preparation of water-soluble hyperbranched polyamine functionalized multiwalled carbon nanotubes for high-efficiency organic dye removal from aqueous solution,» *Scientific Reports*, vol. 7, n° 3611, p. 8, 2017.
- [44] Y. Liu y Y.-J. Liu, «Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics,» *Separation and Purification Technology*, vol. 61, n° 3, pp. 230-240, 2008.
- [45] P. Saha y S. Chowdhury, «Insight Into Adsorption Thermodynamics,» de *Thermodynamics*, IntechOpen, 2011, pp. 351-360.

- [46] O. Parkkima, A. Silvestre, J. Silvestre y M. Karppinen, «Oxygen-Nonstoichiometric YBaCo<sub>4</sub>O<sub>7+d</sub> as a Catalyst in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Oxidation of Cyclohexene,» *Catalysis Letters*, vol. 145, 2014.
- [47] L. Giraldo, P. Rodríguez y J. C. Moreno, «Calorimetry of Immersion in the Energetic,» 2018.
- [48] V. Bernal, . A. Erto, L. Giraldo y . J. C. Moreno, «Effect of Solution pH on the Adsorption of Paracetamol,» *Molecules*, vol. 22, 2017.
- [49] V. Bernal, J. C. Moreno, L. Giraldo y F. Gómez, «The Immersion Calorimetry as a Tool to Study of the Adsorbate-Adsorbent Interactions on the Adsorption of Emerging Pollutants onto Activated Carbon from Water: Case Methylparaben and Paracetamol,» 2021.
- [50] M. Ghaedi, «Adsorbent,» de *Adsorption: Fundamental Processes and Applications*, 2021, pp. 73-84.
- [51] B. A. Bhanvase, S. H. Sonawane, V. B. Pawade y A. B. Pandit, «Nanomaterials for adsorption of pollutants and heavy metals,» de *Handbook of Nanomaterials for Wastewater Treatment: Fundamentals and Scale up Issues*, 2021, p. 349.
- [52] U. Maheshwari, *Removal of Metal Ions from Wastewater using Adsorption: Experimental and Theoretical Studies*, Pilani, 2015.
- [53] D. Toboła, J. Morgiel y Ł. Maj, «TEM analysis of surface layer of Ti-6Al-4V ELI alloy after slide burnishing and low-temperature gas nitriding,» *Applied Surface Science*, vol. 515, 2020.
- [54] H. B. Asberrya, C. YihKuo, C. HauGung, E. D. Conte y S. YiSuencd, «Characterization of water bamboo husk biosorbents and their application in heavy metal ion trapping,» *Microchemical Journal*, vol. 113, p. 59, 2014.
- [55] M. Almazroueia, S. Elagroudy y I. Janajreha, «Transesterification of waste cooking oil: Quality assessment via thermogravimetric analysis,» *Energy Procedia*, vol. 158, p. 2070, 2019.
- [56] K. Y. Foo y B. H. Hameed, «Insights into the modeling of adsorption isotherm systems,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 156, p. 3, 2010.
- [57] M. I. El-Khaiary, «Least-squares regression of adsorption equilibrium data: Comparing the options,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 158, p. 73, 2008.
- [58] M. Mozaffari Majd, V. Kordzadeh-Kermani, V. Ghalandari, A. Askari y M. Sillanpää , «Adsorption isotherm models: A comprehensive and systematic review (2010–2020),» *Science of The Total Environment*, vol. 812, 2022.
- [59] M. Belhachemi y F. Addoun, «Comparative adsorption isotherms and modeling of methylene blue onto activated carbons,» *Applied Water Science*, vol. 1, n° 3-4, pp. 112-113, 2011.
- [60] S. Alam, B. Ullah , M. Sufaid Khan, N. u. Rahman, L. Khan, L. Ali Shah, I. Zekker , J. Burlakovs , A. Kallistova, N. Pimenov , E. Yandri, R. Hendroko Setyobudi , Y. Jani y M. Zahoor , «Adsorption Kinetics and Isotherm Study of Basic Red 5 on Synthesized Silica Monolith Particles,» *Water*, vol. 13, n° 20, pp. 9-10, 2021.
- [61] S. Nethaji, A. Sivasamy y A. B. Mandal, «Adsorption isotherms, kinetics and mechanism for the adsorption of cationic and anionic dyes onto carbonaceous particles prepared from

- Juglans regia shell biomass,» *International Journal of Environmental Science and Technology*, vol. 10, n° 2, pp. 234-236, 2013.
- [62] O. Hamdaoui y E. Naffrechoux, «Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 147, n° 1-2, pp. 382-384, 2007.
- [63] M. Can, «Rhodium Adsorption on Gallic Acid Resol Resin,» *ACTA PHYSICA POLONICA A*, vol. 127, n° 4, pp. 1302-1303, 2015.
- [64] M. A. Al-Ghouti y S. S. Dib, «Utilization of nano-olive stones in environmental remediation of methylene blue from water,» *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, vol. 18, n° 1, p. 72, 2020.
- [65] E. Newton Augustus, A. Seimokumo Samuel, A. Nimibofa y W. Donbebe, «Removal of Congo Red from Aqueous Solutions Using Fly Ash Modified with Hydrochloric Acid,» *British Journal of Applied Science & Technology*, vol. 20, p. 3, 2017.
- [66] M. Horsfall Jnr y A. I. Spiff, «Equilibrium Sorption Study of Al<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup> and Ag<sup>+</sup> in Aqueous Solutions by Fluted Pumpkin (Telfairia Occidentalis HOOK f) Waste Biomass,» *Acta Chimica Slovenica*, vol. 52, p. 178, 2005.
- [67] G. NECHIFOR, D.-E. PASCU, M. PASCU, G. A. TRAISTARU y P. Constantin ALBU, «COMPARATIVE STUDY OF TEMKIN AND FLORY-HUGGINS ISOTHERMS FOR ADSORPTION OF PHOSPHATE ANION ON MEMBRANES,» *UPB Scientific Bulletin, Series B*, vol. 77, pp. 67-68, 2015.
- [68] V. O. Shikuku y T. Mishra, «Adsorption isotherm modeling for methylene blue removal onto magnetic kaolinite clay: a comparison of two-parameter isotherms,» *Applied Water Science*, vol. 11, p. 6, 2021.
- [69] K. Foo y B. Hameed, «Insights into the modeling of adsorption isotherm systems,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 156, p. 4, 2010.
- [70] E. Repo, L. Malinen, R. Koivula, R. Harjula y M. Sillanpää, «Capture of Co(II) from its aqueous EDTA-chelate by DTPA-modified silica gel and chitosan,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 187, p. 128, 2011.
- [71] N. Ayawei, A. Newton Ebelegi y D. Wankasi, «Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms,» *Hindawi Journal of Chemistry*, p. 5, 2017.
- [72] M. Belhachemi y F. Addoun, «Comparative adsorption isotherms and modeling of methylene blue onto activated carbons,» *Applied Water Science*, vol. 1, pp. 112-113, 2011.
- [73] S. Nethaji, A. Sivasamy y A. B. Mandal, «Adsorption isotherms, kinetics and mechanism for the adsorption of cationic and anionic dyes onto carbonaceous particles prepared from Juglans regia shell biomass,» *International Journal of Environmental Science and Technology*, vol. 10, p. 236, 2013.
- [74] Y. Liu y Y.-J. Liu, «Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics,» *Separation and Purification Technology*, vol. 61, pp. 230-240, 2008.
- [75] A. M. Carvajal Bernal y F. A. Gómez Granados, *Estudio Termodinámico de la Adsorción de Hidrocarburos Lineales y Compuestos Fenólicos sobre Carbones Activados*, Bogotá D.C., 2018, p. 92.

- [76] T. Benzaoui, A. Selatnia y D. Djabali, «Adsorption of copper (II) ions from aqueous solution using bottom ash of expired drugs incineration,» *Adsorption Science & Technology*, vol. 36, p. 7, 2017.
- [77] G. A. Rodriguez, L. Giraldo y J. Moreno, «Evaluación de la señal calorimétrica en una unidad de conducción de calor, como herramienta en la caracterización de carbones activados,» *Revista de Química Teórica y Aplicada*, vol. 68, n° 551, pp. 33-37, 2011.
- [78] D. C. Hernández Monje, «Adsorción de Benceno, Hexano y Ciclohexano desde Fase Gas sobre Carbones Activados Granulares Modificados. Estudio Entálpico y de Equilibrio.,» Bogotá D.C., 2016 .
- [79] A. Bhatnagar , W. Hogland, M. Marques y M. Sillanpää, «An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications,» *Chemical Engineering Journal* , vol. 219, 2013.
- [80] W. M. A. Wan Daud y A. H. Houshamnd, «Textural characteristics, surface chemistry and oxidation of activated carbon,» *Journal of Natural Gas Chemistry*, vol. 19, 2010.
- [81] M. A. Montes-Morán, D. Suárez, J. A. Menéndez y E. Fuente, «The Basicity of Carbons,» de *Novel carbon adsorbents: The basicity of carbons*, 2012.
- [82] E. E. de Moraes, M. Z. Tone, S. B. Fagan y M. C. Barbosa, «Density functional theory study of  $\pi$ -aromatic interaction of benzene, phenol, catechol, dopamine isolated dimers and adsorbed on graphene surface,» *Journal of Molecular Modeling* , vol. 25, 2019.