



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Modificación Química de Carbones Activados y su Efecto en la Adsorción de Compuestos Fenólicos

Ana María Carvajal Bernal

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ciencias - Departamento de Química

Programa de Maestría en Ciencias - Química

Modalidad de Profundización

Bogotá, Colombia

2014

Modificación Química de Carbones Activados y su Efecto en la Adsorción de Compuestos Fenólicos

Ana María Carvajal Bernal

Trabajo de investigación presentado como requisito parcial para optar al título de:

Magister en Ciencias - Química

Director:

Dr. Fernando Gómez Granados

Línea de Investigación:

Termodinámica

Grupo de Investigación:

Calorimetría

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ciencias - Departamento de Química

Programa de Maestría en Ciencias - Química

Modalidad de Profundización

Bogotá, Colombia

2014

A mis padres que siempre han creído en mí,

A mis hijas que son mi motivación

A Raúl y Diego por todo su apoyo

Y a todos mis amigos

Que hicieron de la Maestría

Una experiencia maravillosa

Agradecimientos

La autora de este trabajo, expresa sus agradecimientos a:

Las directivas, docentes y administrativos de la Universidad Nacional de Colombia, quienes me acogieron como estudiante y hoy me entregan a la sociedad con la misión y el compromiso de participar en programas de investigación que permitan dar solución a problemas disciplinarios e interdisciplinarios.

Al Doctor Fernando Gómez Granados, por su asesoría, amistad, apoyo y tiempo dedicado a este trabajo.

A la Doctora Liliana Giraldo Gutiérrez, por su asesoría, amistad, ayuda y tiempo dedicado a esta investigación. Además, por brindarme las bases del conocimiento que hoy estructuran este trabajo, sin dejar de lado su esencia y excelencia personal.

Al Doctor Juan Carlos Moreno Piraján por su apoyo, amistad, ayuda y sugerencias entorno a esta investigación. Además, por permitirme realizar algunas determinaciones en su laboratorio de investigación de sólidos porosos y calorimetría de la Universidad de los Andes.

A mis compañeros y amigos: Paola Rodríguez, Diana Vargas, Yesid Murillo, Rafael Fonseca, Pablo Húmpola y Gabriela Misnaza, por su apoyo y amistad.

A mis padres, por todas sus enseñanzas, amor, confianza en mí y mis sueños.

A mis niñas Gabriela y Silvana que cada día me fortalecen para continuar.

A Raúl que me ha apoyado en todo momento.

A Diego Zamudio por quererme tanto a mí y a mi familia

Resumen

Se realizó la impregnación de dos carbones activados comerciales, uno granular y otro pelletizado, con soluciones acuosas de ácido fosfórico (H_3PO_4), ácido nítrico (HNO_3), cloruro de zinc (ZnCl_2) e hidróxido de potasio (KOH) en concentraciones de 60% p/p.

Los carbones así modificados se caracterizaron por acidez y basicidad total, determinación del pH en el punto de carga cero y espectroscopía FTIR. Los parámetros texturales tales como área BET, volumen y distribución de tamaño de poro se evaluaron por adsorción de N_2 . La capacidad de adsorción se determinó a partir de la elaboración de las isothermas desde solución acuosa de fenol y 2,4-dinitrofenol, y la posterior aplicación de los modelos de Freundlich, Langmuir, Prausnitz-Radke y Toth de los cuales se obtuvieron los mejores ajustes para Langmuir en el caso de adsorción de fenol, y Toth para la adsorción de 2,4-dinitrofenol.

Los resultados obtenidos muestran que la impregnación de los carbones activados produce un aumento en la capacidad de adsorción de 2,4-dinitrofenol con respecto a los carbones de partida siguiendo el orden de $\text{H}_3\text{PO}_4 > \text{HNO}_3 > \text{ZnCl}_2$, en cuanto a la adsorción de fenol esta se ve favorecida por la impregnación con ZnCl_2 .

Los resultados permiten concluir que la impregnación de los carbones post activación sin un posterior calentamiento, sigue generando modificaciones en su química superficial y estructura porosa.

Palabras clave. Adsorción, modificación, impregnantes

Abstract

Two commercial activated carbons, one granular and other pelletized were impregnated with aqueous solutions of phosphoric acid (H_3PO_4), nitric acid (HNO_3), zinc chloride (ZnCl_2) or potassium hydroxide (KOH) in 60 % w/w concentrations under moderate temperature conditions (291 K).

Textural parameters such as B.E.T. area, volume and pore size distribution were evaluated by N_2 adsorption. The modified carbons were characterized for total acidity and basicity, pH at zero charge point determination and FTIR spectroscopy.

Isotherms were determined in aqueous solution of phenol and 2,4-dinitrophenol and the experimental data were fitted to the Freundlich, Langmuir, Prausnitz - Radke and Toth models. Langmuir was the closest fit in the case of the phenol adsorption, and the Toth model in the case of 2,4-dinitrophenol adsorption.

The results showed that impregnation of the activated carbons produced an increase in the adsorption capacity for 2,4-dinitrophenol relative to original activated coals in the order of $\text{H}_3\text{PO}_4 > \text{HNO}_3 > \text{ZnCl}_2$, with adsorption capacity values of 1.628, 1.489 and 0.949 mmol/g for granular activated carbons and 1.103, 1.014 and 0.858 mmol/g for pelleted forms respectively. Regarding the phenol adsorption, this was favored by ZnCl_2 impregnation; the adsorption capacity was 3.614 mmol/g for the granular sample and 2.684 mmol/g for the pelletized sample.

The results show that impregnation of activated carbon without further heating, nevertheless generates changes in its surface chemistry and porous structure.

Keywords. Adsorption, modification, impregnation

Contenido

	Pág.
Resumen	IX
Lista de figuras	XIII
Lista de tablas	XIV
Lista de Símbolos y abreviaturas	XVI
Introducción	3
1. Marco teórico	7
1.1 Generalidades	7
1.2 Fundamentos de la adsorción en solución	8
1.3 Aplicaciones de la adsorción en soluciones acuosas: purificación de aguas ..	10
1.4 Factores que influyen en la adsorción en solución	11
1.4.1 Superficie específica	12
1.4.2 Naturaleza del adsorbente	12
1.4.3 Naturaleza del adsorbato	14
1.4.4 Temperatura	20
1.4.5 pH	20
1.4.6 Naturaleza del disolvente	21
1.5 Caracterización de sólidos porosos	22
1.5.1 Isotermas desde solución acuosa	22
1.5.2 Análisis Textural	25
1.5.3 Química Superficial	30
2. Metodología	34
2.1 Preparación de las muestras	34
2.1.1 Modificación química de los carbones activados	34
2.1.2 Identificación de las muestras	35
2.2 Caracterización de las muestras	36
2.2.1 Isotermas de adsorción de N ₂ a 77K	36
2.2.2 Difracción de rayos X (DRX)	36
2.2.3 DRIFTS (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy) ..	36
2.2.4 Acidez y basicidad	37
2.2.5 Punto de carga cero	37
2.2.6 Calorimetría de inmersión	37
2.3 Isotermas desde solución acuosa de fenol y 2,4 dinitrofenol	38

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1-1. Clasificación de Brunauer, Deming, Deming y Teller (BDDT) .	27
Figura 2- 2 Preparación de las muestras	35
Figura 3-3 Isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K.	39
Figura 3-4 Distribución de tamaño de microporo a partir del modelo de DA	44
Figura 3-5. Relación entre n y E del modelo de Dubinin-Astakhov	44
Figura 3-6 Espectros FTIR para las muestras a partir de carbón granular	47
Figura 3-7 Espectros FTIR para las muestras a partir de carbón pelletizado	47
Figura 3-8 Difracción de rayos X muestras granulares.	48
Figura 3-9 Difracción de rayos X de las muestras pelletizadas	48
Figura 3-10 Carbón granular modificado con KOH	49
Figura 3-11 Carbón pelletizado modificado con KOH	50
Figura 3-12 Carbón granular modificado con HNO_3	51
Figura 3-13 Carbón pelletizado modificado con HNO_3	52
Figura 3-14 Carbón granular modificado con H_3PO_4	53
Figura 3-15 Carbón pelletizado modificado con H_3PO_4	53
Figura 3-16 Carbón pelletizado modificado con ZnCl_2	54
Figura 3-17 Carbón pelletizado modificado con ZnCl_2	55
Figura 3-18 Relación entre los parámetros n y R_L	58
Figura 3-19 Relación entre la entalpía de inmersión en benceno e hidrofobicidad	64

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1-1 Características generales de los fenoles en estudio	20
Tabla 1-2 Clasificación IUPAC de poros según sus dimensiones	27
Tabla 2-3 pH de equilibrio para las muestras	35
Tabla 3-4 Caracterización textural de los carbones activados	40
Tabla 3-5 Distribución de tamaño de microporo y mesoporo	42
Tabla 3-6 Parámetros químicos de las muestras de carbón activado	46
Tabla 3-7 Parámetros de los Modelos de Freundlich y Langmuir	56
Tabla 3-8 Parámetros de los Modelos Prausnitz-Radke y Toth	59
Tabla 3-9 Entalpías de inmersión en agua y benceno y factor hidrofóbico	63

Lista de Símbolos y abreviaturas

Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
a_{RP}	Constante Prausnitz-Radke	-	Ec. 6
a_T	Constante de Toth	L/mol	Ec. 5
C_0	Concentración inicial de adsorbato en solución	mmol/L	Ec. 1,2,3,4
C_e	Concentración en el equilibrio adsorbato en solución	mmol/L	Ec. 1,2,3,4
C	Fuerza de interacción adsorbente-adsorbato		Ec 7
E_0	Energía de adsorción característica	-	Ec. 8
K_F	Constante de Freundlich	mmol/g(mmol/L) ⁿ	Ec. 2
K_L	Constante de Langmuir	L/mmol	Ec 3
K_T	Constante de Toth	mmol/g	Ec. 5
m	Peso del adsorbente	g	Ec.1
n	Constante ecuación de Freundlich	adimensional	Ec 2
n_a	Moles de gas adsorbido por gramo adsorbente	mmol/g	Ec. 7
n_m	Adsorbato en monocapa	mol/g	Ec 7
P	Presión	atm	Ec 7
P°	Presión de referencia	atm	Ec 7
q_e	Cantidad de soluto adsorbido por unidad de masa de adsorbente	mmol/g	Ec. 1
q_0	Capacidad de adsorción máxima por unidad de masa de carbón	Mmol/g	Ec. 3
R	Constante de los gases	atmL/molK	Ec. 8

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
R_L	Factor de separación	Adimensional	Ec. 4
r_R	Constante Prausnitz-Radke	-	Ec. 6
T	Temperatura	K	Ec. 8
t	Exponente modelo de Toth	Adimensional	Ec. 5
V_a	Volumen específico de adsorbato adsorbido	cm ³ /g	Ec. 8
V_{micro}	Volumen total de microporos	L	Ec. 1

Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
α_{BET}	Factor de superficie	$\frac{m^2}{g}$	$(W_{F,wat})(A_{BET})$
β	Coficiente de afinidad	-	Ec. 8
β_{PR}	Constante Prausnitz-Radke	-	Ec. 6

Abreviaturas

Abreviatura	Término
DR	Dubinin-Radushkevich
DNF	Dinitrofenol
DA	Dubinin-Astakhov
DRIFTS	Difuse reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy
FTIR	Fourier Transform Infrared

Introducción

El desarrollo industrial trae consigo el uso de productos con alta tecnología y desempeño pero que generan residuos que afectan significativamente el medio ambiente. Una línea de productos que ha tenido mucho éxito industrial es aquella que utiliza dentro de sus materias primas compuestos fenólicos, como es el caso de los productos de aseo. Estos compuestos son resistentes a la degradación y también a los tratamientos de coagulación y floculación que se utilizan habitualmente en la purificación de aguas.

Uno de los tratamientos que se emplea posterior a la separación primaria de residuos, es el uso de carbones activados como filtros finales, que por su porosidad y química superficial, ofrecen buenos resultados en la adsorción de contaminantes como es el caso de los compuestos fenólicos, aunque en algunos casos estos procedimientos no alcanzan el grado de pureza que exige la ley o el requerido para el uso posterior del agua que se trata. Este hecho hace necesario tanto el desarrollo de nuevas tecnologías de purificación como la optimización de las ya existentes.

Las aplicaciones de los carbones activados se condicionan a su química superficial y el contenido de heteroátomos como nitrógeno, oxígeno e hidrógeno, que confieren al material diferentes características ácidas, básicas u oxido-reductoras, e influyen en sus propiedades [1-3]. Los átomos de carbono en los extremos de una lámina aromática son susceptibles a la formación de enlaces C-O, C-S, C-Cl, etc, y gracias a esta propiedad, es posible incorporar heteroátomos con el fin de modificar las propiedades adsorbentes del carbón activado y también las propiedades ácido-base de las soluciones que entran en contacto con él. Existen estudios que reportan que la composición química del carbón

activado se puede alterar más si se impregna con un producto químico que permita que la adsorción se acompañe de una reacción de la sustancia en el interior del carbón o que actúe como catalizador que favorezca su oxidación o transformación. Un ejemplo se encuentra en la impregnación de carbón activado con ácido fosfórico para la eliminación de amoníaco, mediante la formación de fosfato amónico.

La impregnación se lleva a cabo sumergiendo o rociando el carbón activado con una disolución del reactivo. A continuación se seca y, si es necesario, se calienta a mayor temperatura para descomponer la sal y formar la fase activa. Es importante que el producto químico impregnante se distribuya homogéneamente en la superficie interna del carbón activado, evitando que tapone los microporos e impida el acceso a las sustancias a eliminar. Algunos ejemplos incluyen la impregnación con sales de cobre y de cromo para la eliminación de gases tóxicos, o de hidróxido de sodio o de potasio para neutralizar gases ácidos [4].

Una de las rutas experimentales que se emplea en la preparación de carbones activados con una porosidad altamente desarrollada a partir de materiales celulósicos, lignocelulósicos y algunos tipos de carbón, es la activación química con agentes deshidratantes como ácido fosfórico, ácido sulfúrico, cloruro de zinc e hidróxido de potasio entre otros. La mezcla de carbón y agente impregnante se seca y posteriormente se somete a un proceso de carbonización entre 400 y 700°C; el producto resultante se lava para eliminar el exceso de agente activante.

La activación química con ácido fosfórico es la más habitual en la industria, y a la vez produce la hidrólisis del material y la extracción parcial de algunos componentes; una característica general cuando se utiliza este agente, es la amplia distribución de tamaño de poro; la activación con cloruro de zinc que también actúa como agente deshidratante es además inhibidor de la formación de alquitrán, aromatización del esqueleto de carbono y mejora en la estructura porosa. La activación con ácido fosfórico y cloruro de zinc es similar: la impregnación produce reacciones que causan fragmentación de la celulosa y otros componentes como hemicelulosa y lignina; la partícula impregnada con ácido fosfórico se hace elástica porque el ácido separa las fibras y produce una

despolimerización parcial de la hemicelulosa y de la lignina produciendo una disminución de las propiedades mecánicas.

A diferencia de la activación química con H_3PO_4 y $ZnCl_2$, las partículas impregnadas con KOH no muestran cambios visibles y no se forma alquitrán en la superficie; este agente produce probablemente la fragmentación de la lignina y hemicelulosa, menos polimerizadas que la celulosa por la presencia de hidroxilos fuertemente nucleofílicos; durante el tratamiento térmico, el KOH produce deshidratación de los componentes de la partícula pero no parece afectar el proceso de carbonización que transcurre de forma similar al material sin impregnar; el resultado final es que mientras la activación con H_3PO_4 y $ZnCl_2$ produce rendimientos hasta del 44%, el rendimiento en la activación con KOH no suele pasar del 25% para materiales lignocelulósicos. [5,6].

La impregnación de carbones activados con compuestos químicos se realiza para modificar la capacidad de adsorción de contaminantes orgánicos que se encuentran en agua; en este trabajo se lleva a cabo la impregnación de carbones activados, que tienen una porosidad y química superficial ya desarrolladas, con dos compuestos KOH y H_3PO_4 que se usan como agentes activantes cuando se preparan los carbones activados por activación química; la impregnación sin posterior calentamiento tiene como propósito, observar su influencia en la adsorción de compuestos orgánicos.

1. Marco teórico

1.1 Generalidades

La adsorción es un fenómeno superficial caracterizado por el aumento de la concentración de un determinado compuesto en una interfase. El compuesto que se concentra en la interfase se denomina **adsorbato**, mientras que el sistema sobre el que se produce la acumulación se denomina **adsorbente**. Este proceso puede ocurrir en una interfase gas-sólido, líquido-sólido, líquido-líquido o gas-líquido [7].

El fenómeno de la adsorción se debe a fuerzas presentes en la superficie del adsorbente. Estas fuerzas son de la misma naturaleza que las existentes en el seno de un líquido o de un sólido, y son motivadas por el desequilibrio de fuerzas que aparecen en la superficie del adsorbente, lo que provoca una fuerza atractiva neta normal a la superficie del mismo. Atendiendo a la naturaleza de las fuerzas que provocan el fenómeno se acostumbra a distinguir entre dos tipos de adsorción:

- Adsorción física o fisorción
- Adsorción química o quimisorción

La adsorción física o fisorción, se debe principalmente a fuerzas de atracción de Van der Waals. Las moléculas no comparten ni transfieren electrones, por lo que tanto el adsorbato como el adsorbente mantienen su individualidad. Por esta razón, la adsorción es totalmente reversible en el sentido de la recuperación total del adsorbato, pudiendo producirse la desorción a la misma temperatura. La adsorción física no es específica y, en general, progresa hasta la formación de multicapas. El calor de adsorción es bajo, siendo normalmente del orden del calor de vaporización del adsorbato puro, entre los 5-40 kJ/mol.

En la adsorción química o quimisorción, se producen verdaderos enlaces químicos, entre el adsorbente y el adsorbato, tendiendo el mismo, por lo tanto a ser un fenómeno irreversible. Al contrario de lo que ocurría con la fisorción, la quimisorción es específica, teniendo lugar solamente en determinadas zonas que se denominan centros activos. Dado que en la quimisorción se producen verdaderos enlaces químicos, los calores de

adsorción son del mismo orden de magnitud que los de las reacciones químicas, entre 83.6 y 418 kJ/mol. Además es un proceso activado, lo que provoca que se favorezca con el aumento de la temperatura al contrario de la fisisorción que se incrementa a medida que la temperatura disminuye.

Aunque esta clasificación está ampliamente aceptada, en la práctica existen muchos casos de adsorción intermedia que no pueden ser incluidos en ninguno de los dos tipos anteriores. De hecho, la mayor parte de los fenómenos de adsorción en los que intervienen moléculas orgánicas se producen como resultado de interacciones específicas entre elementos estructurales identificables del adsorbato y adsorbente. Estas interacciones se conocen en la bibliografía como “adsorción específica”[8] en contraste con la adsorción puramente física. Este tipo de adsorción presenta un intervalo muy amplio de energías de enlace que van desde valores asociados con la adsorción física, hasta valores típicos de la quimisorción. Como ejemplo de adsorción específica se pueden citar los casos de compuestos aromáticos con grupos nitro (-NO₂) o hidroxilo (-OH), (fenoles, nitrofenoles, nitrobencenos, etc.), sobre algunos tipos de carbón activado.

El carbón activado es el nombre comercial de un grupo de carbones que se caracterizan por tener una estructura porosa y una superficie interna elevada. En la mayoría de los casos se preparan por tratamiento con gases oxidantes de precursores carbonizados, o por carbonización de materiales carbonosos mezclados con productos químicos deshidratantes en las condiciones adecuadas para que desarrollen porosidad.

1.2 Fundamentos de la adsorción en solución

La adsorción líquido-sólido difiere del gas-sólido en que la solución contiene al menos dos componentes (disolvente y soluto) que pueden formar una capa compacta en la superficie del adsorbente. Debido a esto, no existen zonas vacías en la superficie del sólido y sólo es posible la sustitución de moléculas de un componente por otro.

La adsorción líquido-sólido es compleja puesto que las fuerzas de interacción no son sólo adsorbente-adsorbato, sino que también intervienen fuerzas de interacción adsorbato-disolvente, adsorbente-disolvente y adsorbato-adsorbato. Este hecho motiva que la afinidad de un compuesto por un adsorbente determinado dependa también del

disolvente en que se encuentre disuelto. Por ejemplo, en la adsorción de compuestos orgánicos de series homólogas se observa una regularidad en las cantidades adsorbidas. Este hecho, conocido como **regla de Traube**, [9], muestra la importancia de las fuerzas de interacción adsorbente-adsorbato. Sin embargo, debido a las interacciones adsorbato-disolvente, este orden de adsorción puede invertirse dependiendo del carácter polar del disolvente. La influencia del adsorbente y del disolvente ha sido puesta de manifiesto en la adsorción de orto, meta y p-nitrofenoles en soluciones de metanol o benceno sobre carbón y alúmina, además, los derivados meta, con mayor momento dipolar, eran los que mejor se adsorbían sobre alúmina (polar) a partir de disoluciones de benceno (apolar), mientras que los derivados orto, con menor momento dipolar, se adsorbían preferentemente sobre carbón (apolar) a partir de disoluciones de metanol (polar).

Las interacciones adsorbato-adsorbato han sido puestas de manifiesto por el mismo autor que observó que la adsorción de algunos surfactantes iónicos (electrólitos parafínicos de cadena larga) sobre alúmina presentaba isothermas en forma de S o sigmoideas. Esto era debido a que la adsorción tenía lugar en dos etapas. En la primera habría una adsorción monomolecular, al ser atraídos los grupos polares de las moléculas por los centros activos de la alúmina, mientras que en la segunda se formarían más capas debido a las fuerzas de Van der Waals entre las cadenas no polares de las moléculas.

De todo lo expuesto se puede deducir que la adsorción se ve favorecida cuanto menor es la afinidad del adsorbato por el disolvente y mayor lo es por el adsorbente. Más recientemente Groszek [10], puso de manifiesto la reversibilidad o irreversibilidad de la adsorción de metales pesados en soluciones diluidas sobre carbones grafiticos. El trabajo muestra que, en todos los casos, una proporción significativa de solutos es adsorbida irreversiblemente, al mismo tiempo, también tiene lugar la adsorción reversible del soluto. Estos efectos fueron más pronunciados para la adsorción de carbones activados que contienen entre el 2 al 5 % de su superficie en la forma de sitios hidrofílicos y generalmente los calores de adsorción irreversibles son muy altos.

1.3 Aplicaciones de la adsorción en soluciones acuosas: purificación de aguas.

El uso de carbón en el tratamiento de agua potable se cree que data de más de 4000 años, ya que hay pruebas arqueológicas y escritos que la filtración empleando carbón fue utilizada para mejorar el sabor del agua potable hace alrededor de 2000 años aC. En los tiempos modernos y desde la década de 1920, el carbón activado se ha utilizado conjuntamente con los procesos de tratamiento convencional de agua, para mejorar la calidad estética (sabor, olor, color) y reducir la probabilidad que potencialmente compuestos tóxicos lleguen al consumidor [11]

La purificación de agua es la aplicación más importante del carbón activado. Actúa con tanta eficiencia que la adsorción con carbón activado es reconocida como la mejor tecnología de control para el tratamiento de agua. Además, es previsible que el consumo de carbón crezca en la medida que las ciudades demanden más agua, porque aumenta la densidad de población y el estándar de vida [11].

En el tratamiento de agua el carbón activado actúa solamente como adsorbente, y tiene el papel de mejorar el sabor y olor del agua, eliminar contaminantes como pesticidas, químicos industriales y farmacéuticos, productos de cuidado personal que pueden entrar en las fuentes de agua potable y reducir la materia orgánica natural y así limitar al máximo la formación de subproductos de desinfección y/o oxidación como trihalometanos [11]. En definitiva, el carbón activado ha de eliminar sustancias de concentración, composición y tamaño variable y cambiante.

En muchas partes del mundo, es una práctica común, liberar el agua tratada a las vías navegables. Como resultado, muchos productos farmacéuticos como antibióticos y medicamentos hormonales y productos de cuidado personal como jabones, champús y lociones hidratantes (por ejemplo, sustancias que contienen fenoles y ftalatos), están presentes en fuentes de agua potable; estos, en poco tiempo, tienden a convertirse en un problema importante y se sabe que pueden perturbar el sistema endocrino de los animales, incluyendo seres humanos; la eliminación de sabores y olores que, aunque no son un problema de salud, son de preocupación para los consumidores, y da lugar a quejas ante las autoridades encargadas del suministro y control de calidad del agua. En

menor grado, pero muy importante, el uso de carbón activado está dirigido a la eliminación de metabolitos tóxicos de algas verde-azuladas (cianobacterias). Estos compuestos pueden causar una serie de enfermedades incluyendo hepáticas y daños en el sistema nervioso. A pesar que no están presentes en altas concentraciones en la mayoría de las aguas, son de gran importancia para la Industria, por sus efectos adversos para la salud [11].

Existen carbones activados preparados a partir de diversos materiales que como precursores, proporcionan al carbón diferentes características en porosidad y capacidad de adsorción; adicionalmente, los carbones activados se pueden modificar en sus características superficiales incorporando átomos ó moléculas que permitan al carbón una mayor capacidad de adsorción o cierta selectividad por algún adsorbato en particular.

1.4 Factores que influyen en la adsorción en solución

La adsorción es un proceso espontáneo que tiene lugar si la energía libre de adsorción es negativa. Existe un amplio rango de energías que contribuyen a la energía libre de adsorción, que se pueden dividir entre no electrostática y electrostáticas. Aunque a nivel atómico y molecular todas las interacciones iónicas pueden ser interpretadas como "eléctricas", este término se limita a las interacciones de Coulomb y todas las otras interacciones se denominan electrostáticas, sea cual sea su origen. Las interacciones electrostáticas aparecen cuando la adsorción, en las condiciones experimentales, interviene un electrolito que está disociado o protonado en solución acuosa. Estas interacciones, que pueden ser atractivas o repulsivas, dependerán de la densidad de carga de la superficie y el adsorbato y de la fuerza iónica de la solución. Las interacciones no electrostática son siempre atractivas y pueden incluir las fuerzas de Van der Waals e interacciones hidrofóbicas [11].

Los factores que influyen en el proceso de adsorción son: las características del adsorbente y el adsorbato, la química de la solución y la temperatura de adsorción. Entre las características del adsorbente, se mencionan: su textura, porosidad, química de superficie y contenido de materia mineral. Las características del adsorbato son su tamaño molecular, solubilidad, polaridad, pK_a y la naturaleza de los sustituyentes, si es

aromático. Por último, los factores de la química de la solución son el pH y la fuerza iónica [12].

1.4.1 Superficie específica

En términos generales y, dado que la adsorción es un fenómeno superficial, cuanto mayor es la superficie tanto mayor es su grado de adsorción. Es por esto que los adsorbentes utilizados (carbón activado, resinas sintéticas, zeolitas, etc.) son sólidos muy porosos con un gran desarrollo superficial, que llega a sobrepasar los 1000 m²/g en algunos carbones activados. Debido a la relación entre la superficie y el grado de adsorción, la superficie específica de los adsorbentes se calcula a partir de medidas de adsorción, bien en fase gaseosa o líquida [13].

1.4.2 Naturaleza del adsorbente

Este es uno de los factores más importantes al ser causa principal del fenómeno de la adsorción. Los factores más determinantes son por un lado la naturaleza química de la superficie, que influirá en la interacción entre el adsorbato y el adsorbente, especialmente en soluciones diluidas; y por otro lado, las características estructurales, en especial: superficie específica, distribución de volumen de poros y tamaño de las partículas de adsorbente.

La capacidad de adsorción de materiales carbonosos no está relacionada de una manera sencilla con su área superficial y porosidad. La capacidad de adsorción dependerá de la accesibilidad de las moléculas orgánicas a la superficie interna del adsorbente, lo cual depende de su tamaño. Así, en condiciones experimentales apropiadas, pequeñas moléculas (por ejemplo, el fenol) pueden acceder a microporos, materia orgánica natural a los mesoporos, y las bacterias pueden tener acceso a los macroporos.

Otro factor importante es la heterogeneidad de los carbones activados, que puede ser tanto de carácter químico como geométrico. La geometría está asociada a la diferencia de tamaños y formas de los poros mientras que la heterogeneidad química se debe a los diferentes grupos (principalmente grupos oxigenados) presentes en la superficie. Estos

grupos, como así también los electrones deslocalizados de la estructura grafénica son responsables de las características de la superficie [14].

La química superficial de carbones activados depende principalmente de su contenido de heteroátomos, sobre todo el contenido de complejos de oxígeno superficiales, lo que determina la carga de la superficie, su hidrofobicidad y la densidad electrónica de las capas de grafeno. Así, cuando un sólido como un material de carbonoso encuentra inmerso en una solución acuosa, se desarrolla una carga superficial que se deriva de la disociación de los grupos de la superficie o la adsorción de los iones de la solución. La carga de la superficie dependerá del pH de la solución y de las características de superficie del carbón. Una carga negativa es el resultado de la disociación de complejos de oxígeno superficiales de carácter ácido como los grupos carboxilo y fenólicos. Por lo tanto, estos sitios ácidos superficiales son de tipo de Brönsted. El origen de la superficie con carga positiva es más incierto, ya que, en carbones sin funciones nitrógeno, se puede deber a los complejos de oxígeno de carácter básico como pironas o cromenos en la superficie o a la existencia de regiones ricas de electrones en las capas de grafeno que actúan como centros básicos de Lewis, que aceptan protones desde la solución acuosa [15].

Los complejos de oxígeno superficiales también afectan la hidrofobicidad de superficie. El conocimiento de esta, es de gran valor para una caracterización más completa de la química superficial de los carbones que se utilizarán como adsorbentes en soluciones acuosas. El enlace hidrófobo se produce exclusivamente en disolución acuosa: de hecho, proviene principalmente de la fuerte tendencia de las moléculas de agua a asociarse entre sí por puentes de hidrógeno y de la estructura característica de la molécula de agua. La unión hidrofóbica juega un papel importante en las interfases y la ciencia de los coloides [16]. Por lo tanto, es importante trazar isothermas de adsorción para adsorbatos con diferentes solubilidades en función de la concentración relativa en la solución saturada. Esto elimina la normalización de las diferencias en la hidrofobicidad entre las moléculas adsorbidas, de modo que las isothermas así normalizadas, reflejan realmente la afinidad por la superficie.

Un aumento en el contenido de oxígeno en la superficie del carbón produce una disminución de su hidrofobicidad. Así, la energía total de la superficie se puede dividir en

polar y en componentes de dispersión. La oxidación del carbón con aire y ozono aumenta considerablemente la contribución polar y en menor medida, la componente de dispersión [17]. Por lo tanto, el efecto neto de la oxidación es un gran aumento de la energía total de superficie, que normalmente produce un aumento de las fuerzas en la interfase. Esto mejora la adherencia de unión a líquidos polares y disminuye el efecto hidrófobo. Además, se produce la unión puente de hidrogeno de las moléculas de agua a los complejos de oxígeno superficiales, especialmente los grupos carboxílicos, lo que reduce la accesibilidad de las moléculas de adsorbato a una parte de la superficie del carbón. Los complejos de oxígeno superficiales también afectan a la densidad electrónica de las capas de grafeno [18], que a su vez afecta las interacciones por dispersión entre la superficie del carbón y las moléculas de adsorbato. Por último, otra de las características del adsorbente que controla el proceso de adsorción, es su contenido en minerales. Esto tiene un efecto nocivo en general sobre la adsorción, ya que puede bloquear la porosidad de la matriz de carbón y pueden preferentemente adsorber agua debido a su carácter hidrofílico, lo que reduce la adsorción del adsorbato.

1.4.3 Naturaleza del adsorbato

Dentro de la naturaleza del adsorbato se pueden distinguir varios aspectos importantes. El primero de ellos es la solubilidad, cuanto mayor es la solubilidad del adsorbato menor es el grado de adsorción (regla de Lundelius) [11]. De hecho, cuando el adsorbato es parcialmente soluble en el disolvente, a medida que la concentración se acerca a la de saturación, el grado de adsorción aumenta asintóticamente, obteniéndose isothermas con forma de S. La solubilidad está relacionada con la estructura del soluto: por ejemplo, se observa que en series homólogas de compuestos orgánicos el grado de adsorción aumenta con la longitud de la cadena (regla de Traube) [11]. No obstante hay que destacar que en el caso de adsorbentes microporosos la mayor parte de la superficie específica se encuentra en poros de pequeño diámetro que sólo son accesible a moléculas de pequeño tamaño, y por lo tanto sólo éstas podrán adsorberse en los mismos (tamices moleculares) [18]

En la estructura de la molécula de adsorbato, es de gran importancia la presencia de grupos funcionales que puedan interactuar con otros grupos polares del adsorbente dando lugar a la adsorción específica. En estudios de adsorción en fase líquida del fenol

por carbones activados preparados a partir de carbones bituminosos con diferente contenido de oxígeno [19], se encontró, acorde con el modelo de Lagmuir, que los procesos de adsorción son afectados significativamente por el contenido de oxígeno en los precursores del carbón.

Asimismo, hay que tener en cuenta la naturaleza iónica del adsorbato. La mayor parte de los compuestos presentes en las aguas residuales como es el caso de los alquilbencenos sulfonados, ácidos grasos, derivados fenólicos y aminas, son fácilmente ionizables. Este factor es de gran importancia puesto que el carbón lleva asociada corrientemente una carga superficial neta negativa.

- Fenol

La adsorción de fenol y compuestos fenólicos en solución acuosa es por lejos la más estudiada de todas las fases líquidas en adsorbentes carbonosos [15]. Esto se debe a que el fenol se utiliza como una molécula aromática modelo y ha sido declarado dentro de los contaminantes prioritarios. A continuación se describe en detalle la adsorción de fenol y fenoles sustituidos, más que la adsorción de otros solutos orgánicos teniendo en cuenta el objetivo de este estudio.

Se sabe desde hace tiempo, y más recientemente se ha confirmado por muchos autores [15- 22] que la adsorción de fenol presenta ciertas complejidades. Tres mecanismos principales han sido propuestos para explicar el comportamiento del fenol en la adsorción: mecanismo de interacción por dispersión π - π , formación de puentes de hidrogeno y mecanismo del tipo donador-aceptor.

Los dos primeros mecanismos fueron propuestos por Coughlin y Ezra en 1968 [18], y el tercer mecanismo fue propuesto por Mattson y colaboradores en 1969 [8]. Hasta ese momento, se conocía que el fenol era adsorbido en una posición horizontal en las capas de grafeno, y en esta situación, la adsorción se daba por fuerzas debidas a interacciones por dispersión π - π entre el anillo aromático del fenol y la estructura aromática de las capas de grafeno. Coughlin y Ezra [18], propusieron que el oxígeno presente en grupos ácidos de la superficie que se encuentran en los bordes de los planos basales, sustrae electrones del sistema electrónico π , dejando "huecos positivos" para formar bandas π en los planos de grafito. Esto llevaría a un debilitamiento de las interacciones entre los

electrones π del anillo aromático del fenol y los electrones π de los planos basales, lo que reduce la adsorción de fenol. Coughlin [18] también propuso que el enlace de hidrógeno de las moléculas de agua en los grupos funcionales oxígeno pueden desempeñar un papel importante en la adsorción de compuestos fenólicos. En este caso, Coughlin aprobó la propuesta de Dubinin [18], en donde las moléculas de aguas adsorbidas en los grupos oxígeno se convierten en centros de adsorción secundarios, reteniendo otras moléculas de agua a través de los puentes de hidrógeno. Como resultado, se forman complejos con agua dentro de los poros del carbón. Estos complejos podrían impedir la migración de las moléculas orgánicas en una gran parte de la superficie activa. Este mecanismo fue descartado finalmente por Coughlin, y los resultados indicaron que los complejos de oxígeno superficiales no tenían influencia en la captación de fenol en soluciones concentradas (segunda meseta de las isothermas) [18].

Mattson y colaboradores sugirieron que la adsorción de compuestos aromáticos en carbones activados es un complejo mecanismo del tipo aceptor-donor, con el oxígeno del carbonilo de la superficie del carbón actuando como donador de electrones y el anillo aromático del adsorbato en calidad de aceptor. Ellos explicaron que la disminución de la adsorción de fenol después de la oxidación del carbón se debe a la oxidación de los grupos carbonilo a grupos carboxilo. Como resultado, no se forma un complejo donador-aceptor. Uno de los puntos débiles del mecanismo propuesto por Mattson es que hay muchas pruebas experimentales de que a pesar que la oxidación de los carbones aumenta la concentración de CO_2 ligado a grupos de superficie, también aumenta CO ligado a los grupos superficiales o permanece esencialmente sin cambios [23]

Desde las propuestas inicialmente realizadas por Coughlin y Mattson, muchos trabajos publicados han tratado de mostrar el mecanismo más adecuado para explicar la adsorción de los compuestos fenólicos y de compuestos aromáticos en general sobre materiales carbonosos. Tal vez la primera evidencia experimental de los mecanismos de interacción por dispersión π - π fue proporcionada por Mahajan y colaboradores [23] en 1980 en su estudio de la adsorción de fenol en grafito y grafito dopado en boro. Ellos informaron que la presencia de boro sustituyendo la red policristalina de grafito, elimina electrones π de la superficie, y provoca una disminución de la adsorción de fenol en agua. Estos autores también indicaron que tanto el fenol como el agua pueden competir

por la formación de puentes de hidrógeno con los grupos oxígeno de la superficie, tales como los grupos carboxilo. En esta competencia, las moléculas de agua se unen preferentemente mediante puentes de hidrógeno.

En el 2000, Franz, M. y colaboradores [24] revisaron esto mediante el estudio de la adsorción de fenol, anilina, nitrobenzono y ácido benzoico, en soluciones acuosas y de ciclohexano. Sus resultados experimentales parecen indicar que el mecanismo de adsorción se da por enlace puente de hidrógeno del agua con los grupos carboxilo y por interacciones de dispersión π - π entre el anillo aromático y las capas de grafeno. Estos autores también concluyeron que el mecanismo de Mattson no está dado por fuerzas que conducen la adsorción de compuestos aromáticos en carbones activados.

Nevskaia, [25] también llegó a la conclusión en un estudio sobre cinética de adsorción de fenol en carbones activados no oxidados y oxidados, que la competencia específica de las moléculas de agua con los grupos de oxígeno inhibe la superficie para la adsorción de fenol en soluciones diluidas.

El bloqueo preferencial de los complejos superficiales de oxígeno por el agua, explica la reducción de la captación de fenol y oxidación de la superficie cada vez mayor. En el caso de las soluciones concentradas, el agua seguía siendo preferentemente adsorbida por los complejos de oxígeno superficiales, y el fenol ocupa la fracción de volumen de microporos no ocupadas por agua. Los dos mecanismos propuestos por Coughlin pueden explicar mucho mejor los resultados experimentales obtenidos hasta la fecha. Sin embargo, un mecanismo donador-aceptor no puede ser completamente descartado, ya que podría explicar la adsorción química o irreversible de compuestos fenólicos. Se sabe que la adsorción de los compuestos fenólicos se debe en parte a un proceso físico y en parte a uno químico.

La reversibilidad de la adsorción de fenol se discutió por primera vez en detalle por Magne y Walker [26], quienes informaron que el fenol fisisorbido puede convertirse en especies quimisorbidas con el transcurso del tiempo o por el aumento de la temperatura. Estos autores también concluyen que los sitios responsables de la quimisorción de fenol son espacios de la superficie del carbón activado libres de oxígeno, ubicados principalmente en los bordes de las capas de grafeno; mientras que

la fisisorción se lleva a cabo en toda la superficie. El fenol fisisorbido puede ser desorbido por tratamiento con disolventes o por diferentes tratamientos térmicos en atmósfera inerte. Sin embargo, la fracción quimisorbida no puede ser desorbida, incluso a altas temperaturas, y se convierte en gases ligeros y productos pesados conjuntamente con un polímero residual en la superficie del carbón [27]. Este residuo puede estar relacionado con la condensación de los grandes radicales aromáticos por extensión de su estructura sp^2 y la posterior conversión a H_2 ; por otra parte, este residuo reduce la capacidad de adsorción de los carbones activados regenerados térmicamente. En este mismo estudio también se señala que los complejos de oxígeno superficiales juegan un papel importante en la producción de gases ligeros, porque actúan como centros para el debilitamiento de las moléculas fenólicas.

La irreversibilidad de la adsorción de fenol fue estudiada también por Grant y King en 1990 [28], quienes propusieron que la adsorción irreversible es causada por reacciones oxidativas de acoplamiento de fenol en la superficie de carbón en presencia de oxígeno molecular disuelto. Estos procesos, que fueron lentos en comparación con la fisisorción a 25°C , producen compuestos poliméricos. Vidic y colaboradores [29] demostraron que la presencia de oxígeno disuelto en la solución del adsorbato aumenta la adsorción de compuestos fenólicos en carbones activados. Esta mejora se debe a las reacciones de polimerización mencionadas en la adsorción, que son acompañadas por un consumo de oxígeno importante y por una reducción en la recuperación de los adsorbentes por extracción con disolventes. La reacción de polimerización parece estar catalizada por superficies básicas del carbón y retrasadas mediante el aumento de la acidez superficial. También se ha reportado [29-33] que estos grupos básicos fueron de tipo pirona y no relacionados con regiones ricas en electrones dentro de las capas de grafeno del adsorbente; además, el contenido de metales en el carbón no afectó de forma significativa la reacción anterior, aunque algunos metales se sospecha pueden actuar como promotores sin ser considerados esenciales para la polimerización.

Más recientemente, Terzyk [20], sugirió que la irreversibilidad de la adsorción de fenol se debe a la formación de fuertes complejos entre los grupos carbonilos y lactonas de la superficie con el fenol polimerizado.

Salame y Bandosz [34] en 2003 estudiaron la adsorción de fenol a 303 y 333 K en carbones activados oxidados y no oxidados, y llegaron a la conclusión, a partir de análisis de las isothermas aplicando el modelo de Freundlich y datos de la acidez superficial de los carbones, que el fenol fue fisisorbido por interacciones de dispersión tipo π - π , mientras que se quimisorbió mediante la formación de ésteres entre el grupo -OH del fenol y los grupos carboxilo de la superficie.

Todos estos datos indican que los compuestos fenólicos quimisorbidos están fuertemente unidos por fuerzas distintas de las de dispersión. Estas, probablemente impliquen la transferencia de carga de los complejos en donde la dirección de la transferencia de electrones puede ser similar al propuesto por Mattson y podría implicar la polimerización bajo ciertas circunstancias. Sin embargo, otro tipo de uniones no pueden ser descartadas. Por lo tanto, la investigación sobre el carácter irreversible de la adsorción de compuestos fenólicos es necesaria para aclarar su complejo mecanismo.

La Agencia de Protección Ambiental (EPA) ha reglamentado reducir el contenido de fenol en aguas residuales a menos de 1 mg/L debido a su toxicidad. Las concentraciones de fenol por encima de 2 mg/L son tóxicas para la vida acuática y concentraciones entre 10 y 100 mg/L resultan en la muerte de la vida acuática en un periodo de 96 h. Aparte de su toxicidad y carcinogenicidad, el fenol puede causar mal sabor y olor, incluso en bajas concentraciones. Por lo tanto es necesario que las aguas residuales que contengan fenol previamente, se les realice tratamiento cuidadoso antes de la descarga en los cuerpos de agua receptores [35].

- 2,4 Dinitrofenol

El 2,4-dinitrofenol (2,4-DNF) es el nitrofenol comercialmente más importante y es ampliamente utilizado para fabricar tinturas, preservativos para madera, explosivos, sustancias para controlar insectos y otros productos químicos.

Estos compuestos son altamente tóxicos para el ser humano y mamíferos dado que son sustancias que pueden llevar a la formación de metahemoglobina y son potentes desacoplantes de la fosforilación oxidativa. El 2,4-DNF es un compuesto persistente en el

ambiente, considerado contaminante prioritario por la EPA, que recomienda un nivel guía en aguas naturales menor de 10 ng/L. Es común encontrar este compuesto en aguas residuales industriales, hospitalarias, agrícolas, y cloacales que son vertidas a los cursos de agua sin tratamiento previo o escasamente tratadas provocando serios impactos ambientales.

Tabla 1-1. Características generales de los fenoles en estudio. (Solubilidad y pKa tomados a 25°C)

Fenoles	Peso molecular (g/mol)	Tamaño molecular (Å)	Solubilidad (g/L)	pKa
Fenol	94,1	5,76X4,17	93	9,89
2,4-dinitrofenol	184,1	6,84X5,76	0,6	4,09

1.4.4 Temperatura

La adsorción se ve desfavorecida al aumentar la temperatura, debido a su naturaleza en general exotérmica. También se debe tener en cuenta que las variaciones de temperatura no pueden ser muy grandes, ya que tampoco lo son las entalpías de adsorción.

1.4.5 pH

La importancia del pH en la solución, está relacionada con la fuerte adsorción de los iones hidronio e hidroxilo, dado que la misma afecta el grado de disociación del adsorbato, situación que se vuelve crucial, cuando dichos adsorbatos son contaminantes fenólicos. Diversos autores observaron [28-31] –hace aproximadamente unos 20 años atrás- que en el caso del fenol y p-nitrofenol la máxima adsorción se produce cuando estos compuestos se encuentran en su forma neutra, pudiendo ser este fenómeno debido a la repulsión electrostática que se produce entre los grupos polares; más recientemente estudios de caracterización superficial de un carbón activado predominantemente microporoso producido por polietilentereftalato (PET) mediante

activación física, mostraron que el mecanismo de adsorción depende tanto del pH de las soluciones como el pKa de los fenoles [31]

Por otra parte, el pH de la solución es uno de los factores claves que controlan el proceso de adsorción de electrolitos orgánicos débiles y polielectrolitos en materiales carbonosos, debido a que controla las interacciones electrostáticas entre el adsorbente y el adsorbato. Además, el pH de la solución también controla la disociación o ionización de la electrolitos a través de su pKa. Por lo tanto, electrolitos ácidos se disocian a $\text{pH} > \text{pKa}$ y el pH de la solución controla las interacciones electrostáticas entre adsorbente-adsorbato y adsorbato-adsorbato, las cuales pueden tener un profundo efecto en el proceso de adsorción [32] y en consecuencia la adsorción de fenoles sustituidos en carbón activado depende del pH de la solución [33,36]. Los resultados encontrados demostraron la máxima adsorción a pH ácido, porque los fenoles son indisociables y predominan las interacciones por dispersión. A pH básico, sin embargo, la adsorción es menor debido a repulsiones electrostáticas entre la carga negativa de superficie y el anión fenolato y entre aniones fenolato-fenolato en la solución.

1.4.6 Naturaleza del disolvente

El disolvente es otro de los factores a tener en cuenta en la adsorción sólido líquido, aunque se pueden distinguir dos aspectos:

- Naturaleza química del disolvente:

Influirá en las interacciones con el adsorbente y con el soluto, tanto en la disolución (solubilidad) como en la fase adsorbida. El grado de adsorción de un adsorbato varía, dependiendo del disolvente en el que se encuentre disuelto. Debido a la importancia del disolvente en el fenómeno de la adsorción, se ha hecho incluso una clasificación de los disolventes a partir de su capacidad para formar puentes de hidrógeno [33].

- Tensión superficial del disolvente:

Dentro de la influencia de la tensión superficial se pueden distinguir dos factores. Por un lado, se observa que según la isoterma de Gibbs los adsorbatos que disminuyen la tensión superficial tienden a acumularse en la interfase, con lo que la adsorción se verá

favorecida; mientras que la tensión superficial influye en el ángulo de contacto entre el sólido y el líquido, y por lo tanto determinará la superficie eficaz para la adsorción [33].

En el caso de sólidos microporosos, habituales en la práctica de la adsorción, la mayor parte de la superficie es interna, por lo que el líquido tiene que llenar estos poros para que el adsorbato pueda acceder a la superficie. Es bien conocido que cuanto mayor es la tensión superficial de un líquido, más difícil es la penetración en los poros del adsorbente y por lo tanto la adsorción se verá desfavorecida. Así por ejemplo el mercurio, con una tensión superficial de $435,5 \text{ din.cm}^{-1}$ sólo puede penetrar en poros mayores de 10000 nm a presión atmosférica, mientras que a presiones mayores puede penetrar en poros de hasta 100 nm . En este fenómeno se basa la porosimetría de mercurio utilizada para medir distribuciones de tamaño de poros.

1.5 Caracterización de sólidos porosos.

1.5.1 Isotermas desde solución acuosa

Durante el proceso de adsorción se produce una acumulación del soluto en la superficie sólida, que debiera ir acompañada de una disminución de la concentración del mismo en el seno de la disolución. Por lo tanto la velocidad de adsorción disminuye a medida que lo hace la diferencia de concentraciones entre ambas fases, mientras que aumentará la velocidad de desorción. Llegará por tanto, un momento en que ambas velocidades se igualen y ya no se produzca más acumulación en la superficie del sólido. Cuando llega este momento, se dice que se ha alcanzado el **equilibrio de adsorción**. Se trata, pues, de un equilibrio dinámico que es característico de cada sistema: adsorbato, pH, adsorbente y disolvente, de la temperatura, etc [33].

Las cantidades adsorbidas aumentan normalmente con las concentraciones en la fase líquida, y la distribución de adsorbato entre ambas fases representa el equilibrio de adsorción, normalmente éste se suele representar como la cantidad de soluto adsorbido por unidad de masa de adsorbente, q_e (mmol/g) en función de la concentración de soluto en la disolución, C_e (mmol/L) de acuerdo como se describe en la Ecuación 1.

$$q_e = V \frac{C_o - C_e}{m} \quad Ec. 1$$

Donde C_o y C_e son las concentraciones inicial y en el equilibrio respectivamente del adsorbato en solución (mmol/L); V es el volumen de la solución (L) y m es el peso de adsorbente (g).

La representación de estas distribuciones recibe diversos nombres dependiendo de las condiciones en que se hayan determinado. Así, cuando se realizan a temperatura constante reciben el nombre de **isotermas de adsorción**, cuando se determinan a presión constante **isobara de adsorción** y cuando es a grado de adsorción constante **isocora de adsorción**. Las representaciones más habituales son las primeras, y son las que se utilizan en este trabajo.

En la adsorción de un solo componente, existen diversas isotermas de adsorción, difiriendo entre sí en las hipótesis de partida y en el número de parámetros característicos de cada una de ellas. A continuación se presentan algunas de las ecuaciones más utilizadas en estudios de adsorción de líquidos sobre sólidos, realizando una mayor ampliación de su utilidad en las de Freundlich, Langmuir, Prausnitz-Radke y Toth por ser las empleadas para el análisis de los datos experimentales en este trabajo:

- Freundlich.

La isoterma de adsorción de Freundlich (1926) [37] es un modelo ampliamente usado en sistemas líquido-sólido y se trata de una ecuación empírica que asume que la adsorción ocurre sobre una superficie energéticamente heterogénea a través de un mecanismo de adsorción en multicapa, el modelo supone que la energía de adsorción varía de forma exponencial con el recubrimiento de la superficie y existen fuerzas de interacción entre las moléculas de adsorbente. La isoterma de Freundlich tiene la siguiente forma:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad Ec. 2$$

Donde q_e es la cantidad de fenol o 2,4-DNF adsorbido por unidad de masa de carbón (mmol/g) K_F es la constante de Freundlich relacionada con la capacidad de adsorción (mmol/g(mmol/L)ⁿ), C_e es la concentración de adsorbato en la solución en el equilibrio (mmol/L) y n es un parámetro empírico que representa la heterogenicidad energética e intensidad de los sitios de adsorción (adimensional). La adsorción se considera como satisfactoria cuando la constante de Freundlich n toma valores en el rango 1-10.

- Langmuir.

El modelo de Langmuir [37,38], se basa en la suposición de que existe un límite máximo de adsorción correspondiente a una monocapa saturada de moléculas de adsorbato sobre la superficie de adsorbente. En este modelo, todos los sitios de adsorción tienen la misma energía de activación y se asume que la energía de adsorción para la primera capa es mucho mayor, y la adsorción en multicapas es solo posible a presiones mayores a las requeridas para completar la monocapa. Este modelo se puede describir como:

$$q_e = \frac{q_0 K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Ec. 3}$$

Donde q_e y C_e tienen el mismo significado que en la isoterma de Freundlich, q_0 es la capacidad de adsorción máxima por unidad de masa de carbón (mmol/g), K_L es una constante que se relaciona con la energía libre de la adsorción (L/mmol). El modelo de Langmuir considera diferentes supuestos: la adsorción es localizada, todos los sitios activos sobre la superficie tienen energías similares y no existe interacción entre las moléculas adsorbidas.

Las características esenciales de la isoterma de Langmuir, se pueden expresar mediante una constante adimensional llamada Factor de Separación (ó parámetro de equilibrio) R_L , el cual se define mediante la ecuación:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o} \quad \text{Ec. 4}$$

La adsorción se considera irreversible cuando $R_L=0$, favorable cuando $0 < R_L < 1$, lineal cuando $R_L=1$, y no favorable cuando $R_L > 1$.

- Toth

El modelo de adsorción de Toth [39], es una ecuación empírica que se desarrolla para mejorar la isoterma de Langmuir y se utiliza para describir los sistemas de adsorción heterogénea, ya que satisface un amplio rango de concentraciones, esta correlación presupone una distribución de energía asimétrica cuasi-gaussiana, en la que muchos de los sitios tienen una energía de adsorción más baja que el valor medio. El modelo se describe mediante la ecuación:

$$q_e = \frac{K_T C_e}{(a_T + C_e)^{1/t}} \quad \text{Ec. 5}$$

Donde K_T (mmol/g) y a_T (L/mmol) son constantes y t es el exponente del modelo.

- Prausnitz-Radke

El modelo de Prausnitz-Radke [39,40] se basa en las siguientes hipótesis: la superficie disponible es invariante y equivalente para todos los compuestos y la fase adsorbida constituida por n compuestos, se comporta como una solución ideal. El modelo se representa por la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{a_{RP} r_R C_e^\beta}{a_{RP} + r_R C_e^{(\beta-1)}} \quad \text{Ec. 6}$$

Donde a_{RP} , r_R son constantes que se relacionan con la capacidad de adsorción del carbón y β_R es una constante relacionada con la heterogeneidad de la superficie.

1.5.2 Análisis Textural.

La adsorción física de gases y vapores en sólidos es una de las técnicas más usadas para el estudio de la textura porosa de sólidos de todo tipo. En la caracterización de la textura porosa de un sólido los parámetros a determinar son: área superficial (o superficie aparente), volumen y distribución de tamaño de poro [41].

Área superficial (o superficie aparente) se determina habitualmente mediante la adsorción de un gas -(N₂ se obtiene información de poros desde 35 hasta 4000 Å, CO₂ se

obtiene información de la microporosidad más estrecha de 5-35 Å)- en condiciones isotérmicas. La isoterma de adsorción se analiza mediante la aplicación de una ecuación dada para determinar el llamado volumen de monocapa, a partir del cual se calcula el área aparente si se conoce el área ocupada por cada molécula [42].

La ecuación habitualmente utilizada para calcular el área superficial es el denominado método BET desarrollado por Brauner, Emmet y Teller [43], este se basa en la medida de sucesivos volúmenes de un gas no polar, generalmente nitrógeno o gases nobles, adsorbidos sobre la superficie interna de los poros del sólido a la vez que se mide la presión de las moléculas que se adsorben, hasta lograr la saturación de la superficie. De acuerdo con el tipo de superficie y porosidad se presentan diferentes formas en la isoterma de adsorción. La forma lineal de la ecuación de BET puesta en forma práctica para su aplicación gráfica, es:

$$\frac{P/P_0}{n_a(1 - P/P_0)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{(C - 1)}{n_m C} \cdot P/P_0 \quad \text{Ec. 7}$$

Donde P/P_0 es la presión relativa de equilibrio, n_a es el número de moles de gas adsorbido en un gramo de adsorbente (mol/g), n_m es la cantidad de adsorbato necesaria para cubrir la superficie con una monocapa completa de moléculas (mol/g) y C proporciona un indicativo de la fuerza de interacción adsorbente-adsorbato.

- Clasificación de los poros

Los sistemas de poros en sólidos son de muy variados tipos. Los poros individuales pueden variar mucho en tamaño y forma, aún en un mismo sólido. Una característica de interés para muchos propósitos es el denominado ancho, w , de los poros, es decir, el diámetro de un poro cilíndrico o la distancia entre los planos que forman un poro tipo rendija (slit-shaped). Dubinin propuso una clasificación de los poros de acuerdo con su ancho que ahora ha sido adoptada por la IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada) [44]. Esta clasificación se muestra en la Tabla 1-2

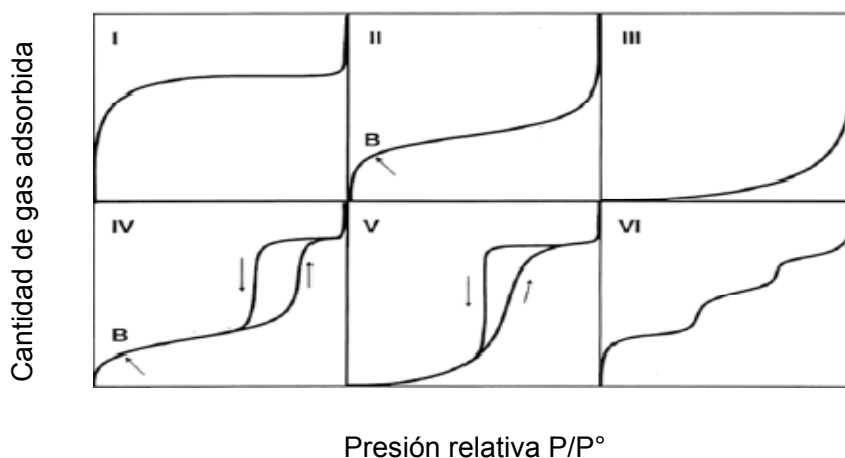
Tabla 1-2. Clasificación IUPAC de poros según sus dimensiones. Norma ISO 15901-2

Poros	Ancho	
	Nm	Å
Microporo	< 2	< 20
Mesoporo	2 – 50	20 - 500
Macroporo	> 50	> 500

El fundamento de esta clasificación es que, cada uno de los rangos de anchos indicados, está asociado con ciertas características sobre la forma de la isoterma. En el caso de microporos, el potencial de interacción es significativamente mayor que en un poro más ancho debido a la proximidad de las paredes del poro. En los mesoporos se produce el fenómeno de condensación capilar, característica de las isotermas con lazos de histéresis. En el caso de macroporos, éstos son tan amplios que es virtualmente imposible evidenciarlos en la isoterma pues se manifiestan a presiones relativas prácticamente iguales a 1.

Las isotermas de adsorción han sido clasificadas por Brunauer, Deming, Deming y Teller, en categorías o tipos según su forma, clasificación que fue luego adoptada por la IUPAC [43]. En la Figura 1-1 se muestran todos los tipos de isotermas, de la I a la VI, donde se han graficado la cantidad adsorbida en función de la presión relativa $x=p/p_0$, donde p es la presión del adsorbato en el equilibrio y p_0 es la presión de saturación del adsorbato a la temperatura de adsorción [45].

Figura1-1. Clasificación de Brunauer, Deming, Deming y Teller (BDDT) de las isotermas de adsorción adoptada por la IUPAC. El punto B corresponde a la monocapa completa.



- Volumen de microporo

Un punto importante en la caracterización de sólidos microporosos es la evaluación de los parámetros que caracterizan la estructura microporosa. Dubinin y Radushkevich (DR) propusieron una ecuación para describir la adsorción física de los gases en sólidos microporosos. Esta ecuación es una de las más populares de la teoría de la adsorción, y ha sido ampliamente utilizada para describir los datos experimentales de adsorción de gases y vapores en carbones microporosos [46].

El modelo de Dubinin-Radushkevich (DR) establece que a presiones muy bajas, es decir, $p/p_0 \leq 0.01$, se lleva a cabo el proceso de llenado de microporos. A partir de la teoría del potencial de Polanyi según la cual cada sistema adsorbato/adsorbente se caracteriza por un potencial de adsorción (E), que depende fundamentalmente de las propiedades químicas del material adsorbente, Dubinin dedujo la primera teoría para el mecanismo del llenado de los microporos asumiendo que el potencial de adsorción (E) equivale al trabajo requerido para arrancar una molécula de gas adsorbido y llevarla a la fase gaseosa. En el trabajo original de Dubinin en 1947, se expuso que para un determinado adsorbente y diferentes adsorbatos, un mismo valor de potencial de adsorción, implicaba la adsorción de volúmenes iguales. De esta manera, se puede caracterizar la interacción entre un adsorbente y un determinado adsorbato por su potencial de adsorción. A partir de la distribución de Weibull [33] se tiene que:

$$V_a = V_{micro} \exp\left\{\left(\left(\frac{RT}{\beta E_0}\right) \ln \frac{p_0}{p}\right)^n\right\} \quad Ec. 8$$

Siendo esta la función considerada como la distribución de llenado de microporos, donde V_a es el volumen específico de adsorbato adsorbido (cm^3/g), V_{micro} es el volumen total de microporos, R es la constante de los gases ideales, T la temperatura, β el coeficiente de afinidad y E_0 es la energía de adsorción característica (relacionada con la distribución de tamaño de poro). El parámetro $n = 2$ fue sugerido por primera vez por Dubinin y Radushkevich en 1947.

Se ha encontrado que la ecuación de DR se puede aplicar sólo en sólidos con una estructura uniforme de microporos [47]. Varias ecuaciones se han propuesto para

carbones con una estructura microporosa no homogénea. Una de ellas es la ecuación de Dubinin-Astakhov (DA) la cual se ha usado para describir el volumen de llenado de microporos y la heterogeneidad energética de los sólidos.

Para sólidos carbonosos que presentan un alto grado de quemado durante la activación, el grado de heterogeneidad aumenta a causa de una distribución de tamaño de poros más amplia, y en tales casos la ecuación DR no describe bien los datos de equilibrio. Con este fin, Dubinin y Astakhov [46], propusieron considerar la heterogeneidad superficial a través del parámetro n de la Ecuación 8 ya que como se mencionó, este describe la heterogeneidad superficial y el potencial de adsorción: cuando $n = 2$, la ecuación DA reduce a la ecuación DR.

La energía característica es una medida de la fuerza de interacción entre el adsorbato y el adsorbente, y es diferente a la energía de interacción existente en el modelo de Langmuir [33]. En este mecanismo de adsorción en monocapa, la energía de interacción es una medida de la interacción entre una molécula de adsorbato y átomos de la superficie. En el caso del llenado de microporos, la interacción es entre el adsorbente y el volumen de adsorbato que reside dentro del microporo, siendo esta interacción, la energía característica.

- El parámetro de heterogeneidad n

Debido a que el grado de nitidez de la isoterma de adsorción frente al potencial de adsorción o los incrementos de las bajas presiones, aumenta el parámetro n , este puede ser utilizado como un parámetro empírico para caracterizar la heterogeneidad del sistema. Puesto que es empírico, no apuntan a conocer el origen de la heterogeneidad, sin embargo, puede ser utilizado como una medida macroscópica de la nitidez de la distribución del tamaño de microporos. Para los sólidos que tienen una distribución estrecha del tamaño de microporo, tal como carbones empleados como tamices moleculares, la ecuación de DA con $n = 3$, describe bien los datos. Por lo tanto, si el parámetro n de un sistema dado se desvía de 3 (generalmente menor que 3), se dice que el sistema es heterogéneo o tiene una distribución de tamaño microporos más amplia.

Los valores típicos de n para carbones activados están descritos entre 1.2 y 1.8. Para las zeolitas que tienen una distribución de tamaño de microporos extremadamente estrecha, el parámetro n se encuentra entre 3 y 6. Así, la ecuación de DA proporciona flexibilidad en la descripción de los datos de adsorción de muchos sólidos microporosos que van desde una estrecha a una amplia distribución tamaño de microporos.

1.5.3 Química Superficial

Además de determinar la textura porosa y el volumen de poros, es necesario caracterizar la química superficial pues como hemos visto, este es uno de los factores que condicionan la capacidad de adsorción, para esto se puede emplear diferentes técnicas:

- Espectrometría DRIFT

La caracterización de los grupos funcionales superficiales presentes en los sólidos porosos mediante DRIFT, se basa en los mismos principios del análisis funcional tradicional de la química orgánica. Así cada grupo se asocia a una o varias bandas características. Sin embargo, los valores característicos de número de onda (cm^{-1}) de los grupos funcionales de los carbones activados, a los cuales aparece una determinada banda en el espectro, puede variar respecto del correspondiente valor que se presenta del grupo aislado. Lo anterior debido a la alta conjugación o efecto de matriz que se presenta en la superficie de estos materiales [48,49].

Otro aspecto experimental que debe tenerse en cuenta es la gran absorción de la radiación que presentan los materiales basados en carbón y que obliga a una gran dilución de la muestra, en el caso más tradicional de preparación de pastillas con KBr. Sin duda que esta dilución produce una pérdida o minimiza la intensidad de ciertas bandas. Por lo anterior es que se reporta la conveniencia de usar metodologías no tradicionales para obtener el espectro FTIR en carbonizados, como son las técnicas de reflectancia difusa (DRIFT) ó el uso del detector fotoacústico.

- Acidez y basicidad total

La concentración de grupos en la superficie del carbón puede determinarse utilizando un método propuesto por Boehm [50] que consiste en la valoración selectiva de los grupos sobre la superficie de carbón. Este método se basa en que los grupos sufren una hidrólisis en agua, caracterizada por su pKa, por lo tanto, seleccionando bases de distinta fortaleza y pKa adecuado se puede determinar el contenido de dichos grupos por valoración selectiva. Las bases más utilizadas son NaHCO_3 (pKa=6.37), Na_2CO_3 (pKa=10.25), NaOH (pKa=15.74) y NaOC_2H_5 (pKa=20.58). De acuerdo con Boehm, los grupos carboxílicos, sólo son valorados por NaHCO_3 , la diferencia entre la acidez valorada por NaHCO_3 y Na_2CO_3 se corresponde con el contenido en lactonas, y los grupos fenólicos y los grupos carbonílicos se obtienen de la diferencia entre la acidez registrada con NaOH y Na_2CO_3 y entre NaOC_2H_5 y NaOH , respectivamente. En este trabajo se realiza la titulación de los sitios ácidos y sitios básicos totales con HCl y NaOH .

- Punto de carga cero

El punto de carga cero (pH_{PCZ}) hace referencia al pH en el cual la superficie del material es neutra y se usa para predecir la tendencia electrocinética de las partículas, es decir, la carga de la superficie, hidrofobicidad y densidad electrónica de las capas grafénicas que dependen de su contenido de heteroátomos y complejos superficiales de oxígeno. En consecuencia, su valor dependerá de la concentración de grupos funcionales ácidos o básicos [51]. Cuando un sólido tal como un material de carbón se sumerge en agua, desarrolla sobre su superficie una carga que proviene de la disociación de grupos funcionales superficiales o de la adsorción de iones de la disolución. Esta carga superficial depende del pH del medio y de las características de la superficie del carbón; es decir, un material con un pH_{PCZ} ácido deberá tener un mayor contenido de dichos grupos entre tanto un pH_{PCZ} básico tendrá menos concentración de dichos grupos. La carga superficial negativa proviene de la disociación de los grupos superficiales de carácter ácido como los grupos carboxílicos y fenólicos; el origen de la carga superficial positiva (en carbones sin grupos nitrogenados) es más incierto, ya que puede provenir de grupos de oxígeno de carácter básico, como las pironas o cromenos, o de la existencia de regiones ricas en electrones π dentro de las capas grafénicas que actúan como bases de Lewis. La evidencia experimental existente hasta la fecha parece indicar que la basicidad se debe fundamentalmente a esta última posibilidad [51].

- Difracción de rayos X (DRX)

Las medidas de difracción en sólidos son hechas induciendo un haz de rayos X sobre una muestra preparada, midiendo los ángulos a los cuales se difracta una longitud de onda λ de rayo X definida. El ángulo de difracción θ se puede relacionar con el espaciamiento interplanar d , por medio de la Ley de Bragg.

- Análisis Cualitativo: La identificación de las fases presentes se realiza por comparación de las posiciones de los picos con las de los patrones estándar.

- Análisis Cuantitativo: Con procedimientos de calibración se puede obtener este tipo de análisis, determinar la cantidad de una fase particular en una muestra y el grado de cristalinidad de la muestra.

- Calorimetría de Inmersión

Esta técnica consiste en determinar el calor involucrado en la interacción de un líquido con un sólido de cuya superficie se ha eliminado toda especie adsorbida. El calor está relacionado con la intensidad de la interacción y por lo tanto un estudio de este tipo, permite obtener información sobre la estructura porosa del sólido, la naturaleza química superficial y la capacidad de adsorción.

La entalpía de inmersión ΔH_{inm} se define como la transferencia de calor a presión y temperatura constante que se presenta cuando un sólido es sumergido en un líquido en el que no se disuelve ni reacciona. La entalpía de inmersión será proporcional a:

- La magnitud de la superficie sólida: para un sistema sólido-líquido dado la entalpía de inmersión se incrementa con el área superficial disponible.

- La naturaleza química del líquido y de la superficie del sólido: las interacciones específicas entre la superficie del sólido y el líquido incrementan la entalpía de inmersión.

- La textura porosa del sólido: cuando el líquido tiene un tamaño molecular muy cercano a las dimensiones de los poros, la interacción forzada puede aumentar la entalpía de

inmersión; además, moléculas más grandes que algunos poros no podrán acceder a determinadas superficies [52].

2. Metodología

En este capítulo se presentan las técnicas, equipos y procedimientos experimentales utilizados durante el trabajo realizado.

Dada la efectividad de agentes como KOH, H₃PO₄, HNO₃ y ZnCl₂ en la modificación de la química superficial y porosidad de los carbones activados durante la activación química, en este estudio se quiere evaluar si estos generan modificaciones sobre la superficie de carbones activados que ya tienen una porosidad y química superficial desarrolladas y si estas mejoran su capacidad de retención de contaminantes; para esto, se impregnaron carbones activados comerciales: uno granular y otro pelletizado, con soluciones al 60% de KOH, H₃PO₄, HNO₃ y ZnCl₂ a temperatura de 18.5°C; para mirar el efecto causado sobre la capacidad de adsorción de los carbones, se elaboran las isotermas de adsorción desde solución acuosa de fenol y 2,4 dinitrofenol, que como ya se mencionó, son dos contaminantes orgánicos muy estudiados en el campo de aguas residuales y que además se liberan permanentemente a las fuentes de agua por parte de diversas industrias y son resistentes a los tratamientos convencionales de coagulación y floculación. Los resultados experimentales se ajustan a los modelos de Freundlich, Langmuir, Prausnitz – Radke y Toth de los cuales se obtienen los parámetros característicos.

2.1 Preparación de las muestras

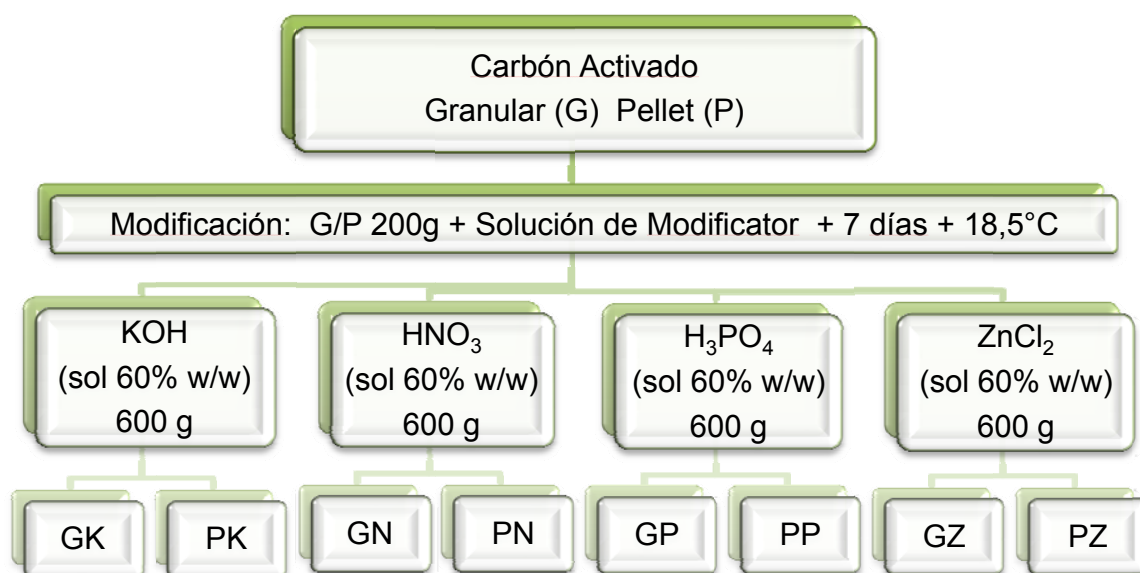
Las muestras se prepararon a partir de dos carbones activados comerciales uno granular (G) y otro pelletizado (P).

2.1.1 Modificación química de los carbones activados

La modificación de los carbones se realizó utilizando como agentes impregnantes, soluciones al 60% p/p de hidróxido de potasio, KOH (muestras GK y PK) ácido fosfórico, H₃PO₄ (muestras GP y PP), ácido nítrico, HNO₃, (muestras GN y PN) y cloruro de zinc, ZnCl₂ (muestras GZ y PZ); la relación de carbón activado a agente impregnante fué de 1/3 p/p. La impregnación se hizo a temperatura de 18.5°C y las muestras se almacenaron a esta temperatura durante 72 horas, después de este tiempo, se lavaron con agua

desionizada hasta pH constante. Antes de su uso, se secaron en horno a 150 °C por 72 horas. En la Figura 2-2 se resume el procedimiento de preparación de las muestras.

Figura 2-2 Preparación de las muestras



El pH de equilibrio para cada muestra preparada aparece en la Tabla 2-3.

Tabla 2-3 pH de equilibrio para las muestras

Muestra	G	GK	GN	GP	GZ	P	PK	PN	PP	PZ
pH	6,83	10,24	2,75	3,15	5,16	5,07	9,60	2,87	3,03	5,72

2.1.2 Identificación de las muestras

La identificación de las muestras se realizó utilizando un código de dos letras: la primera correspondiente al tipo de carbón: granular (G) y pelletizado (P); la segunda corresponde a la sustancia utilizada para la impregnación, en cada caso: hidróxido de potasio, (K) ácido fosfórico, (P) ácido nítrico, (N) y cloruro de zinc (Z)

Para identificar el proceso de adsorción se utiliza una letra al final de la identificación de la muestra correspondiente al adsorbato: fenol (F) y 2,4 dinitrofenol (D).

2.2 Caracterización de las muestras

2.2.1 Isotermas de adsorción de N₂ a 77K

Las propiedades físicas superficiales de los carbones activados modificados se determinaron usando nitrógeno como adsorbato a 77 K con el equipo Quantachrome ASi Qwin- Au. Para elaborar las isotermas se pesaron 100 mg de muestra y se desgasificaron a 523 K durante 24 horas antes de la adsorción. El área superficial (S) se usó la ecuación BET como referencia. El volumen de microporo, V_o se obtuvo aplicando el modelo de Dubinin-Radushkevich a los datos de adsorción; el volumen total de poros se determinó a partir de la cantidad adsorbida a presión relativa P/P_o de 0.99; el volumen de mesoporo, V_{meso} se obtiene por diferencia entre el volumen total de poro y el volumen de microporo [53]. La distribución de tamaño de poro se calculó también a partir de los datos de nitrógeno aplicando el modelo de Dubinin Astakov a bajas presiones tomando valores de $P/P_o < 0,1$ y a altas presiones el método BJH con distribución de Boer para valores de $P/P_o > 0,35$ [7].

2.2.2 Difracción de rayos X (DRX)

Las muestras fueron maceradas hasta obtener un polvo fino antes de realizar las mediciones con esta técnica. El polvo se coloca en un soporte para medir el espectro de rayos X, los datos se toman de $5^\circ < 2\theta < 80^\circ$ a una velocidad de $0.1^\circ (2\theta)$ por minuto. Este análisis se llevó a cabo en un equipo Rigaku MiniFLex.

2.2.3 DRIFTS (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy)

Los espectros DRIFTS se tomaron utilizando el equipo Nicolet Impact 410 FTIR con celda de reflectancia difusa en la región comprendida entre 4000 y 400 cm^{-1} . Para el análisis de las muestras se utilizó como blanco KBr; las muestras se pulverizaron y luego se pelletizaron con este.

2.2.4 Acidez y basicidad

La caracterización de los grupos funcionales de oxígeno en la superficie se realizó mediante el método de titulación ácido-base ó Boehm modificado [50] adicionando 50 mL de solución de NaOH 0,1M para determinar los grupos ácidos, y 50 mL de solución de HCl 0,1M para determinar los grupos básicos, a diferentes frascos que contenían al rededor 0,4000 g de cada uno de los carbones modificados. Todas las muestras se agitaron a temperatura de 18°C durante 5 días y luego se realizó la titulación potenciométrica con HCl 0,1M ó NaOH 0,1M según si se determina acidez o basicidad.

2.2.5 Punto de carga cero

El punto de carga cero (pH_{PZC}) se determinó por el método de titulación de masaspropuesto por Noh y Schwarz [51,54] en donde se pesaron varias muestras de cada carbón activado entre 0.01 y 0.6 gramos a las cuales se les adicionó 10 mL de solución de NaCl 0.1M; una vez cerradas las muestras, se agitaron a temperatura de 18°C durante 48 horas y posteriormente se determinaron los valores de pH de equilibrio y el valor límite de pH se tomó como pH_{PZC} .

2.2.6 Calorimetría de inmersión

Los ensayos calorimétricos se realizaron usando un calorímetro de conducción de calor tipo Calvet. Los líquidos de inmersión que se utilizaron para la caracterización calorimétrica fueron agua y benceno. Para la determinación de los calores de inmersión se pesaron muestras de 100 mg, se colocaron en una ampolleta que se acopla a la celda calorimétrica diseñada para tal fin y se adicionaron 8 mL de los solventes mencionados.

Una vez colocada la celda en el depósito principal de calor, se deja estabilizar la temperatura del conjunto calorimétrico durante aproximadamente 1 hora o el tiempo necesario para la estabilización del calorímetro, luego se realiza la inmersión de la muestra en la solución y se registran los cambios térmicos resultantes hasta que se estabilice nuevamente la línea de base y por último se realiza la calibración eléctrica [55-59].

2.3 Isotermas desde solución acuosa de fenol y 2,4 dinitrofenol.

La determinación de las isotermas de adsorción desde solución acuosa se hizo mediante la adición de 50 mL de solución de fenol en el rango de 20 hasta 1000 mg/L y soluciones de 2,4 dinitrofenol (2,4 DNF) desde 20 hasta 400 mg/L, a diferentes frascos que contenían 0,1000 g de cada uno de los carbones modificados, el pH no fue ajustado. Las muestras se almacenaron durante 20 días a temperatura de 18,5°C para garantizar condiciones de equilibrio; posteriormente se filtraron y las concentraciones de fenol y 2,4 dinitrofenol adsorbido se determinaron por espectroscopía UV en el equipo Thermospectronic Genesys 5, a longitud de onda para el fenol $\lambda_{\max}=271\text{nm}$ y para 2,4-dinitrofenol $\lambda_{\max}=358\text{ nm}$.

La adsorción de fenol y 2,4 dinitrofenol en el equilibrio, q_e (mmol/g), se calculó a través de un balance de masas que se representa en la Ecuación 1 ya mencionada.

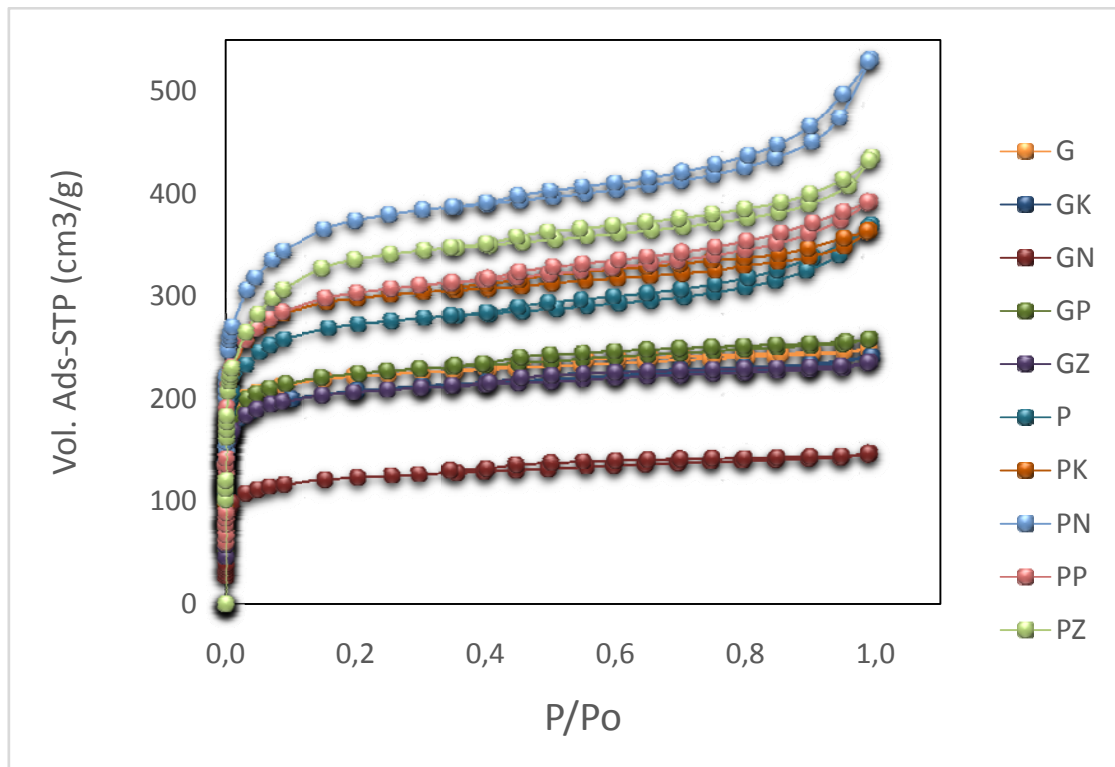
3. Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de las determinaciones descritas en el capítulo anterior destinadas a proporcionar una caracterización física y química de materiales adsorbentes preparados por impregnación de los carbones activados anteriormente descrita. En la primera parte se presentan los resultados obtenidos en la caracterización de las muestras y en la segunda se evalúa la capacidad de adsorción desde solución acuosa de los adsorbatos fenol y 2,4 dinitrofenol.

3.1 Caracterización textural.

Las isothermas de adsorción de nitrógeno de los carbones modificados a partir de carbón granular y pelletizado se presentan en la Figura 3-3. Las isothermas obtenidas son de tipo I de acuerdo con la clasificación de la IUPAC, las cuales se caracterizan por un fuerte aumento en la región de bajas presiones y un plato en la región de altas presiones que indica la naturaleza microporosa de los carbones.

Figura 3-3 Isothermas de adsorción de nitrógeno a 77 K carbones granulares y pelletizados



En la Figura 3-3 se puede observar que la modificación del carbón granular con ácido nítrico produce la disminución de la microporosidad de este alrededor de un 45%, mientras que la modificación con H_3PO_4 genera un ligero aumento en la microporosidad; en cuanto a las modificaciones con KOH y $ZnCl_2$, estas también generan leve disminución de la microporosidad.

Con respecto a las modificaciones del carbón activado pelletizado es de resaltar que el carbón que muestra mayor microporosidad es el modificado con HNO_3 contrario al comportamiento observado en el caso de las muestras de carbón granular lo cual podría atribuirse a la reacción del ácido con el agente aglomerante que se usa habitualmente para preparar el carbón pelletizado y que al retirarse permite que el nitrógeno pueda acceder a nuevos poros. Las modificaciones con H_3PO_4 , KOH y $ZnCl_2$ en general generan aumento en la microporosidad con respecto al carbón original.

Tanto para las muestras granulares como para las pelletizadas se aprecian histéresis muy suaves a valores de $P/P^\circ > 0.35$ lo que indica mesoporos no tan definidos.

El cálculo de la superficie específica se realizó utilizando el modelo de Brunauer, Emmet y Teller (B.E.T), para el estudio de la microporosidad se empleó el método de Dubinin – Radushkevich y la clasificación de la porosidad se hizo de acuerdo con la propuesta de Dubinin adoptada por la IUPAC. En la Tabla 3-4 se resumen las propiedades texturales de todas las muestras en estudio.

Tabla 3-4 Caracterización textural de los carbones activados obtenidos a partir de las isotermas de adsorción de N_2 a 77 K. ^a Volumen de microporo ; ^b Volumen de mesoporo; ^c Volumen total (valores calculados por el modelo de Dubinin-Radushkevich)

Muestra	S_{BET}	V_o^a	V_{meso}^b	$V_{0.99}^c$
	m^2/g	cm^3/g	cm^3/g	cm^3/g
G	856	0,34	0,04	0,38
GK	784	0,30	0,06	0,36
GP	857	0,32	0,07	0,39
GN	467	0,18	0,04	0,22
GZ	792	0,30	0,06	0,36

Muestra	S_{BET}	V_o^a	V_{meso}^b	$V_{0.99}^c$
	m^2/g	cm^3/g	cm^3/g	cm^3/g
P	1040	0,37	0,15	0,52
PK	1142	0,41	0,13	0,54
PP	1147	0,44	0,14	0,58
PN	1362	0,49	0,24	0,73
PZ	1230	0,42	0,21	0,63

En la tabla anterior se observa que la modificación del carbón granular con ácido nítrico genera una disminución del área superficial del 46%, acompañada por la reducción en la microporosidad la cual pasa de 0.34 a 0.18 cm^3/g , mientras que en el caso del carbón pelletizado se observa el comportamiento contrario ya que el área del carbón pasa de 1040 m^2/g a 1362 m^2/g y la microporosidad aumenta de 0.37 a 0.49 cm^3/g . Este comportamiento puede atribuirse a la alta oxidación provocada por el ácido nítrico sobre la superficie del carbón granular y en el caso del pelletizado, el ácido puede limpiar el aglomerante dando acceso a nueva porosidad como ya se había planteado.

Con respecto a la modificación con ácido fosfórico se puede observar que tanto en el caso del carbón granular como en el del pelletizado, hay un aumento leve en área superficial del 0.1% y 0.6% respectivamente, acompañado de una modificación en la microporosidad la cual disminuye un 6% en el caso del carbón granular y aumenta un 16% para el carbón pelletizado; la mesoporosidad también se modifica aumentando en un 43% en el caso del carbón granular y disminuyendo un 7% para el carbón pelletizado. Estos resultados obtenidos permiten concluir que la modificación de los carbones tanto granular como pelletizado con ácido fosfórico no genera una modificación significativa en el área superficial de estos pero si hay cambios importantes tanto en la microporosidad como en la mesoporosidad.

Las modificaciones con hidróxido de potasio generan disminución del área superficial del 8.4% para el carbón granular y aumento del 9% en el carbón pelletizado; la microporosidad disminuye un 12% para el carbón granular y aumenta un 10% en el carbón pelletizado; los mesoporos aumentan un 33% para el carbón granular y disminuyen un 13% para el carbón pelletizado. Estos resultados demuestran que el

hidróxido de potasio genera un cambio en área superficial, volumen de microporos y volumen de mesoporos.

La modificación con cloruro de zinc disminuye el área superficial del carbón granular un 8% y aumenta la del carbón pelletizado un 15%; la microporosidad del carbón granular disminuye un 12% y la del carbón pelletizado aumenta un 12% y la mesoporosidad del carbón granular aumenta un 33% y la del pelletizado un 29%.

De todos estos resultados se deduce que la impregnación de los carbones activados con estos agentes químicos a temperatura de 18°C puede generar la reacción de estos con los grupos superficiales de oxígeno en el caso del carbón granular, o entrar a ocupar ciertos espacios, y además reaccionar con los agentes aglomerantes en el caso del carbón activado pelletizado originando una modificación en la superficie que va acompañada por el cambio en el área superficial, el volumen de microporos de estos.

Para la determinación de la distribución del tamaño de poro se emplearon: el modelo de Dubinin-Astakhov para evaluar la microporosidad para valores de $P/P^\circ \leq 0.01$ y el modelo de Barret, Joyner y Halenda (BJH) con distribución de Boer para valores de $P/P^\circ \geq 0.35$ para calcular la distribución de tamaño de mesoporo a partir de las isothermas de nitrógeno; los resultados se resumen en la Tabla 3-5

Tabla 3-5 Distribución de tamaño de microporo y mesoporo calculados a partir de los modelos de Dubinin-Astakhov y BJH

Muestra	Dubinin - Astakhov				BJH
	Best E	Best n	Micropore volume	Radio de Poro	Radio de poro
	KJ/mol		cc/g	Å	Å
G	4,77	3,4	0,717	8,5	17,068
GK	8,36	2,4	0,287	6,9	18,157
GN	7,391	2,1	0,181	7,2	16,987
GP	7,68	2,2	0,33	7,1	17,053
GZ	4,318	3,4	0,725	8,7	17,204
P	4,513	3,4	0,551	8,6	17,051

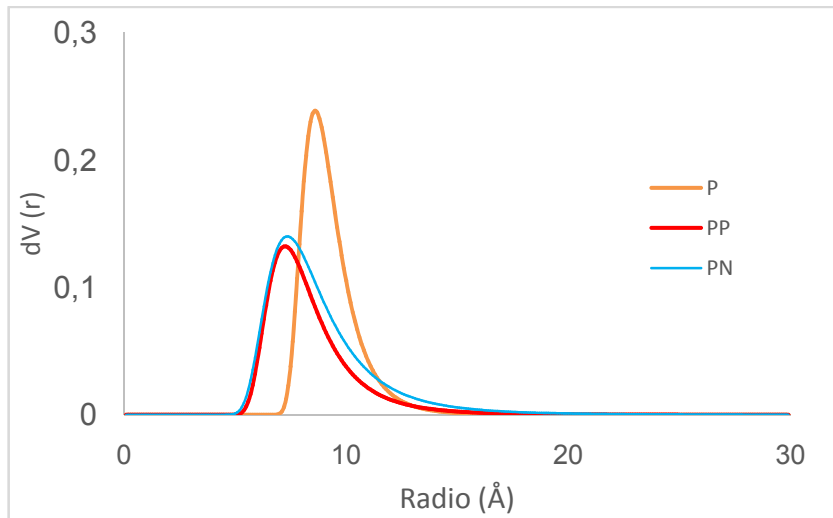
Muestra	Dubinin - Astakhov				BJH
	Best E	Best n	Micropore volume	Radio de Poro	Radio de poro
	KJ/mol		cc/g	Å	Å
PK	6,82	1,8	0,457	7,3	19,06
PN	6,686	1,7	0,559	7,4	17,039
PP	7,176	2	0,441	7,3	17,133
PZ	4,538	3,4	0,606	8,6	16,997

La ecuación de Dubinin-Astakhov (DA) es una propuesta para carbones con una estructura microporosa no homogénea y permite describir el volumen de llenado de los microporos y la heterogeneidad energética de estos cuando el modelo de DR no describe bien los datos de equilibrio.

Como ya se había descrito, el parámetro n de la ecuación de DA describe la heterogeneidad superficial y el potencial de adsorción y cuando $n = 2$, la ecuación de DA se reduce a la ecuación de DR, mientras que cuando $n < 3$ describe un sistema heterogéneo o que tiene una distribución de poros más amplia. En la tabla se observa que para las muestras G, GK, GZ, P, PK, PN y PZ el valor de n se aleja del valor de 2 de distribución de microporo homogénea de la ecuación de DR y al comparar los valores de volumen de microporo calculados por el modelo de DA con los obtenidos a partir del modelo de DR (Tabla 3-4) se observa que si n es 2 el valor de V_{mico} es coherente con ambos modelos, pero si se aleja de este valor, los valores obtenidos por los dos modelos dejan de ser coherentes. Adicionalmente, los valores de n indican que a pesar que estos carbones son en esencia microporosos, no exhiben una microporosidad homogénea y que por ende las impregnaciones aplicadas con estos agentes modifican el potencial de adsorción de los microporos; este resultado se confirma al observar los mejores valores para la energía característica E que es una medida de la fuerza de adsorción entre el adsorbato y el adsorbente, y que varían entre 4.3 para GZ y 8.36 para GN mostrando que las modificaciones con KOH, HNO₃ y H₃PO₄ inducen mayor heterogeneidad en los microporos, mientras que la impregnación con ZnCl₂ (valores de E más bajos) para ambos tipos de carbón se comporta en este parámetro igual a los carbones activados sin modificar indicando que este impregnante no mejora la microporosidad.

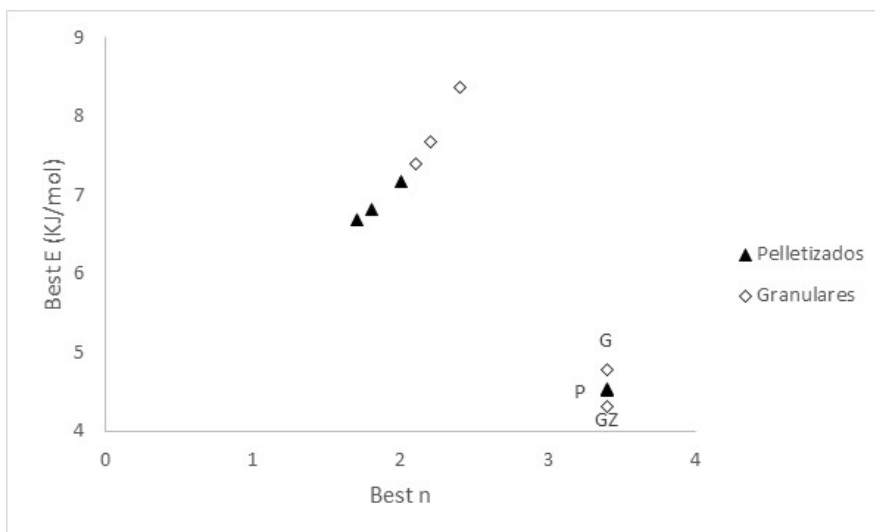
En la Figura 3-4 se observa la gráfica de distribución de tamaño de poro para tres muestras: PP con valor de $n=2$ y las otras dos P y PN con valores de n por encima y por debajo de 2, y en esta se puede observar como la simetría en la distribución disminuye con el valor de n .

Figura 3-4 Distribución de tamaño de microporo a partir del modelo de DA para tres muestras con valores diferentes de n : P ($n=3.4$), PP ($n=2$) y PN ($n= 1.7$).



En la figura 3-5 se observa la comparación entre los valores de energía característica de los microporos, E y la heterogeneidad superficial n del modelo de Dubinin-Astakhov.

Figura 3-5. Relación entre n y E del modelo de Dubinin-Astakhov



En la Figura 3-5 se observa que a medida que n cae los microporos son más energéticos y esto indica que el aumento de energía característica induce mayor heterogeneidad.

Con respecto al análisis de la mesoporosidad, como ya se veía desde las isotermas de nitrógeno (Figura 3-3), lo poco pronunciado del ciclo de histéresis indicando baja mesoporosidad, se confirma con los datos obtenidos por el modelo BJH que se resumen en la Tabla 3-5 y que muestran valores que no son característicos para el ancho de mesoporos (entre 20 y 50 Å) de acuerdo con la clasificación de la IUPAC (Tabla 1-2); esto permite concluir que las modificaciones realizadas no generan mesoporosidad.

3.2 Caracterización Química de la Superficie

En la Tabla 3-6 se resumen los resultados obtenidos para acidez total, basicidad total y punto de carga cero, en esta se puede observar que las modificaciones realizadas a los carbones activados producen cambios en la acidez y basicidad de estos, y que están directamente relacionados con la cantidad y tipo de grupos funcionales en la superficie de los carbones activados.

Los valores de pH_{PCZ} y acidez total para los carbones modificados con ácido nítrico muestran una gran caída indicando la alta concentración de sitios ácidos, y aunque en menor concentración, el tratamiento de los carbones con ácido fosfórico también aumenta la concentración de estos sitios. Un comportamiento similar ocurre con los grupos básicos en el caso de los carbones modificados con KOH sobre la superficie del carbón aunque este comportamiento no implica un cambio neto debido al impregnante ya que es muy cercano o no se modifica a los carbones originales; en cuanto a la modificación con cloruro de zinc, esta genera aumento en la concentración tanto de los sitios ácidos como de los básicos en ambos tipos de carbón.

Tabla 3-6 Parámetros químicos de las muestras de carbón activado

Muestra	Acidez Total ($\mu\text{mol/g}$)	Basicidad Total ($\mu\text{mol/g}$)	Grupos totales ($\mu\text{mol/g}$)	pH _{PCZ}
G	641.0	338.7	979.7	8.0
GK	436.1	667.7	1103.8	8.0
GP	725.6	521.4	1247	6.2
GN	1390.6	360.3	1750.9	3.2
GZ	734.6	645.5	1380.1	7.1
P	177.5	926.2	1103.7	7.8
PK	568.3	1020.5	1588.8	7.6
PP	641.7	507.3	1149	5.7
PN	1463.5	456.1	1919.6	4.0
PZ	453.3	941.8	1395.1	7.4

El carácter ácido se asocia normalmente a grupos superficiales como carboxilo, lactona y fenol, mientras que el carácter básico se asigna a grupos pirona, cromeno ó éter; teniendo en cuenta que el NaOH neutraliza los grupos carboxílicos y fenólicos es de esperarse que las modificaciones generadas por el ácido nítrico y el fosfórico sobre la superficie estén asociadas con la producción de este tipo de grupos; adicionalmente, es de esperar que tanto el ácido nítrico como el ácido fosfórico estén ocluidos en los microporos unidos a la superficie por fuerzas electrostáticas y que pueden ser neutralizados también durante la titulación.

Los resultados obtenidos por espectroscopía FTIR Figuras 3-6 y 3-7, para todas las muestras se pueden apreciar: banda ancha entre 4000 y 3125 cm^{-1} correspondiente a estiramientos OH, NH o CH [49]; banda entre 3125 y 3003 cm^{-1} correspondientes a estiramientos =CH [49]; banda intensa correspondiente a estiramiento C=O [49]; bandas entre 1470 y 1360 de flexiones en el plano HCH [49] y bandas entre 1300 y 1000 cm^{-1} correspondientes a estiramientos CN o CO [49]; estos espectros son característicos de carbones activados. Es importante resaltar la aparición de una banda hacia 1232 cm^{-1} en los espectros de las muestras PP y GP que de acuerdo con la literatura [19] puede

corresponder a la vibración del enlace P=O o la del grupo P-O-R siendo R alquilo o arilo, esta banda aparece en la región entre 1315 y 1180 cm^{-1}

Figura 3-6 Espectros FTIR para las muestras a partir de carbón granular

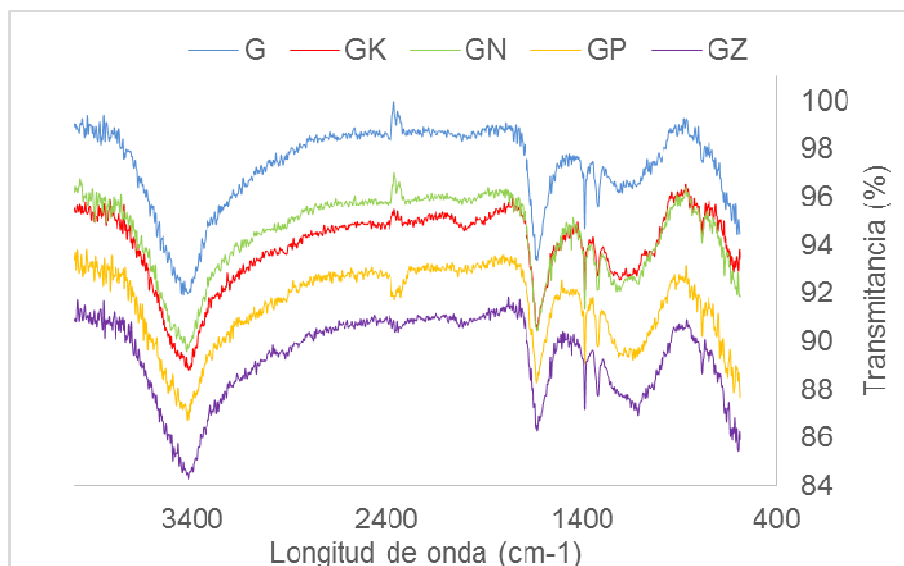
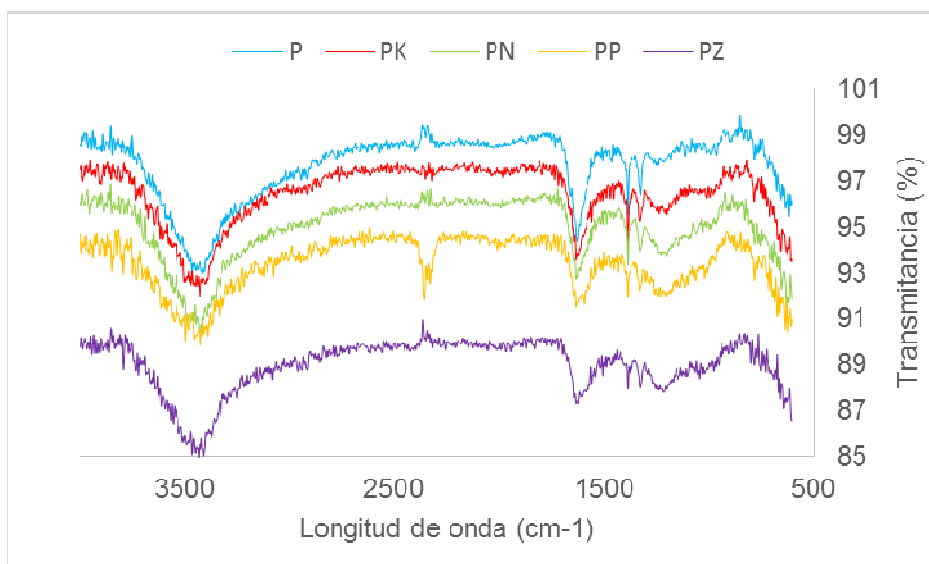


Figura 3-7 Espectros FTIR para las muestras a partir de carbón pelletizado



Las Figuras 3-8 y 3-9 corresponden a los perfiles de difracción de rayos X (DRX) obtenidos para las muestras de carbón activado. En estas se puede apreciar que todos los patrones de difracción son compatibles con una estructura predominantemente amorfa, lo que significa que las partículas de grafeno no son suficientemente grandes

para responder apropiadamente al fenómeno de dispersión; sin embargo, es posible observar algunas reflexiones en las posiciones 2θ de 26° y 43° que sugieren cierta cristalinidad como resultado de la alineación de las capas de grafeno. Por otro lado, los espectros muestran hasta donde alcanza la sensibilidad que las modificaciones realizadas a los carbones tanto granulares como pelletizados no modifican la microtextura de los carbones originales, no obstante, es importante resaltar que los resultados obtenidos por esta técnica pueden ser ambiguos ya que la proporción de cristalinidad de los materiales carbonosos es reducida.

Figura 3-8 Difracción de rayos X de las muestras preparadas a partir de carbón granular

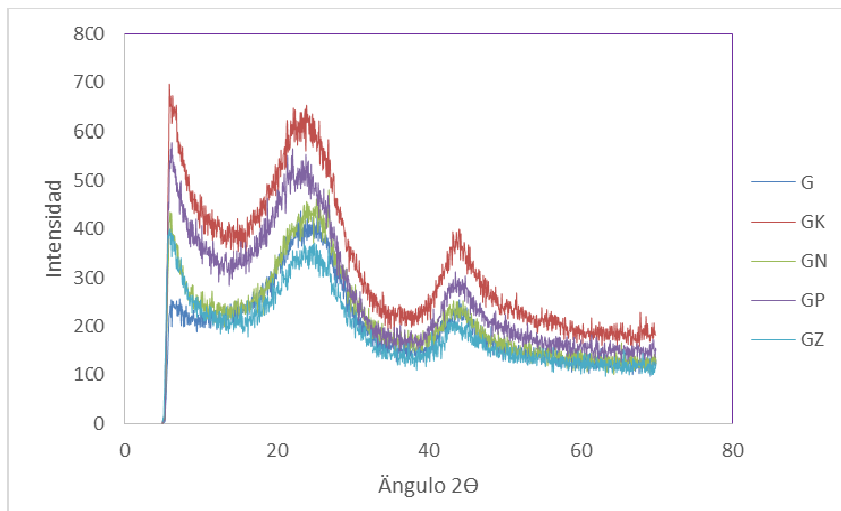
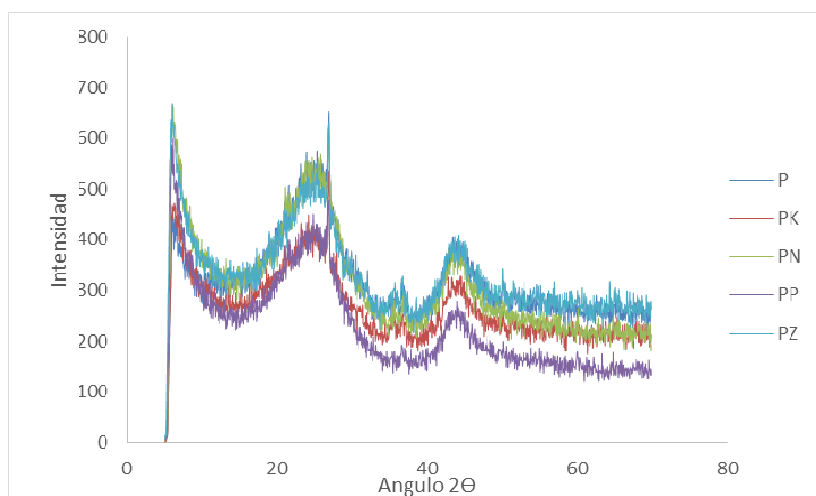


Figura 3-9 Difracción de rayos X de las muestras preparadas a partir de carbón pelletizado



3.3 Adsorción desde solución acuosa

Para estudiar el efecto de las modificaciones que produce la impregnación de los carbones activados granular (G) y pelletizado (P), se realizó la adsorción de fenol y 2,4 dinitrofenol y para el ajuste de los datos experimentales se emplearon los modelos de Freundlich, Langmuir, Praustitz-Radke y Toth, las isothermas que se presentan a continuación se ajustaron al modelo de Langmuir.

3.3.1 Modificación con hidróxido de potasio

En las Figuras 3-10 y 3-11 se muestran las isothermas de adsorción desde solución acuosa para los carbones modificados con KOH comparados con las muestras originales.

Figura 3-10 Carbón granular modificado con KOH (Las líneas representan el ajuste al modelo de Langmuir)

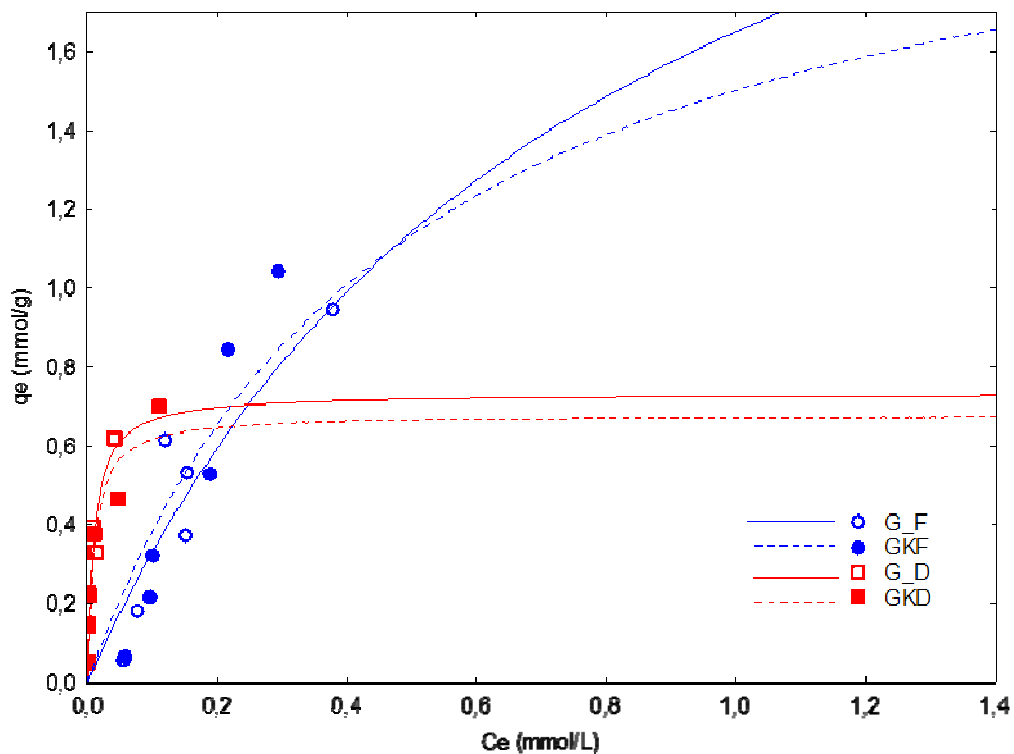
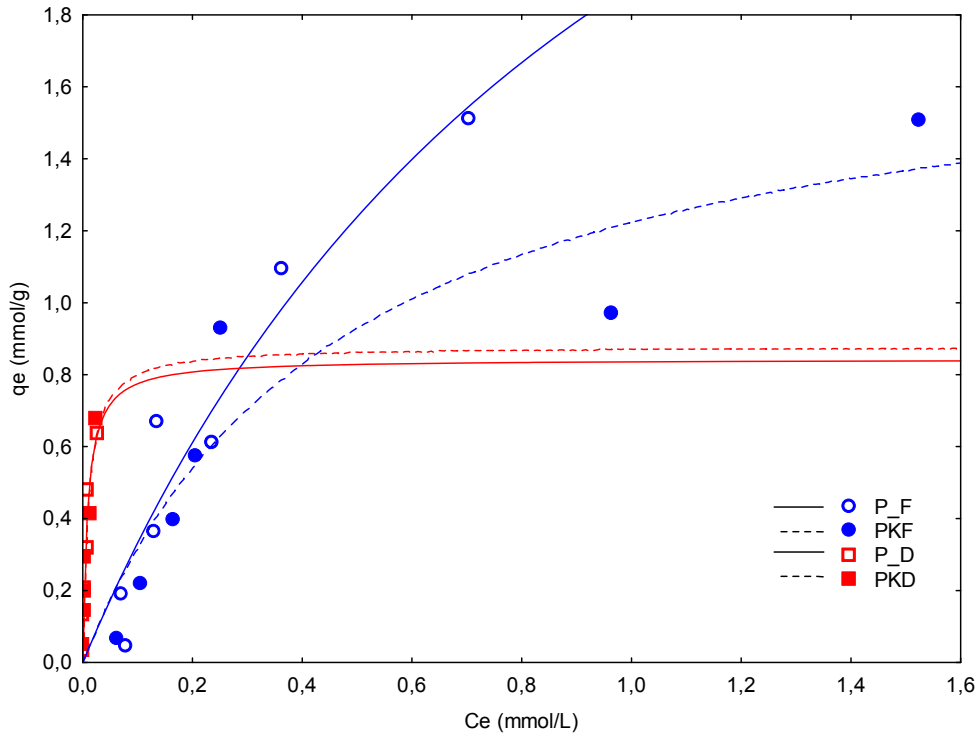


Figura 3-11 Carbón pelletizado modificado con KOH (Las líneas representan el ajuste al modelo de Langmuir)



En las figuras anteriores tanto en el caso del carbón activado granular (Figura 10) como en el del pelletizado (Figura 3-11) se puede observar que la adsorción de fenol obedece a un mecanismo diferente al de adsorción de 2,4 DNF ya que en el caso del fenol a medida que aumenta la concentración en la fase líquida la cantidad adsorbida también aumenta pero más lentamente, mientras que en el caso del 2,4 DNF se nota una mayor afinidad del soluto por el carbón que se evidencia en la parte inicial de la isoterma que es casi vertical; la afinidad es tanta que en las soluciones más diluidas se encuentra casi totalmente adsorbido; en el caso del fenol, este comportamiento puede indicar fuerte interacción intermolecular entre las moléculas de fenol y menor energía de enlace con el adsorbato mientras que el 2,4 DNF presenta una mayor interacción con la superficie de adsorbente y por ende una mayor energía de enlace con esta.

En estudios realizados por Mattson y col [8] se reporta que la mayor parte de los fenómenos de adsorción en los que intervienen moléculas orgánicas se producen como resultado de interacciones específicas entre elementos estructurales identificables del

adsorbato y adsorbente. Estas interacciones se conocen como adsorción específica y presentan un intervalo muy amplio de energías de enlace que van desde valores asociados a la adsorción física, hasta valores típicos de la quimisorción. Como ejemplo de adsorción específica en este estudio se citan los casos de compuestos aromáticos con grupos nitro (-NO₂) o hidroxilo (-OH), fenoles, nitrofenoles, y nitrobenzenos.

Con respecto al efecto que tiene la modificación con KOH sobre la adsorción de estos compuestos orgánicos se observa que esta no favorece la adsorción de ninguno de ellos a pesar de los valores obtenidos para la energía característica de los microporos calculada a través del modelo DA (Tabla 3-5), y además se observa que la adsorción del fenol disminuye mucho más con la modificación que la de 2,4 DNF; esto puede atribuirse al aumento de los grupos básicos que se generan por la modificación con KOH como se observa en la Tabla 3-6 y de acuerdo con los valores de pKa para el fenol (Tabla 1-1) se tiene un bajo carácter ácido para el fenol lo cual genera una menor adsorción sobre una superficie básica como se evidencia en las figuras 3-10 y 3-11.

3.3.2 Modificación con ácido nítrico.

Las isothermas desde solución acuosa para los carbones modificados con ácido nítrico se muestran en las Figuras 3-12 y 3-13

Figura 3-12 Carbón granular modificado con HNO₃ (Las líneas representan el ajuste al modelo de Langmuir)

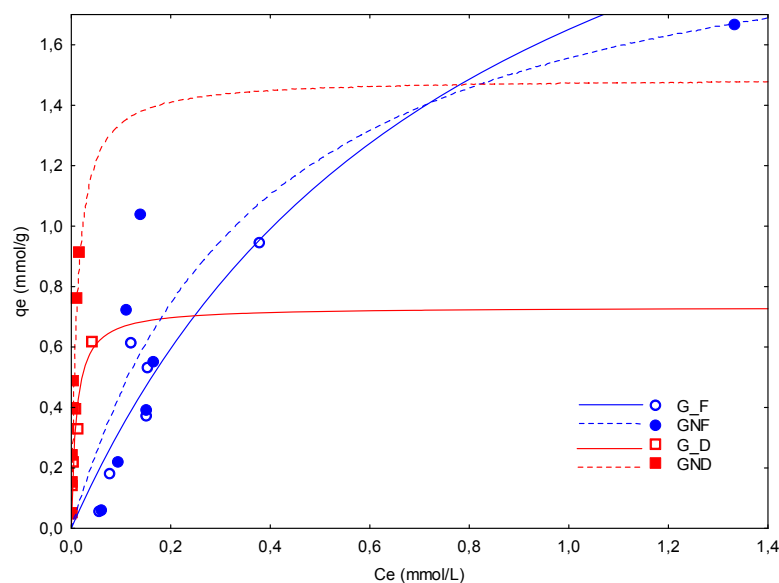
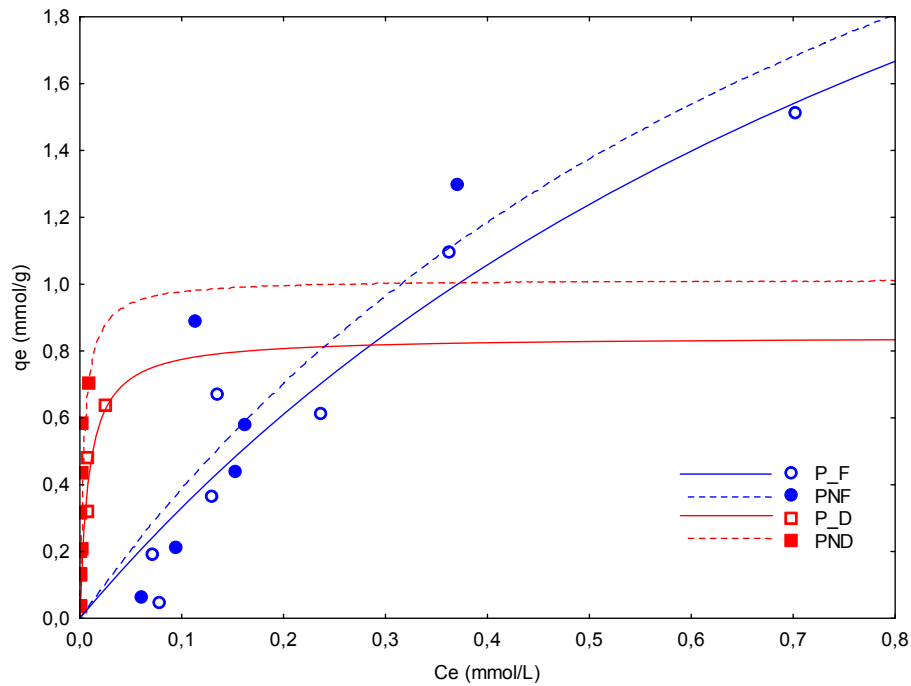


Figura 3-13 Carbón pelletizado modificado con HNO_3 (Las líneas representan el ajuste al modelo de Langmuir)



En las Figuras 3-12 y 3-13 se observa que la modificación con ácido nítrico mejora la adsorción del 2,4 DNF y en menor proporción también la del fenol, estos resultados sugieren que el ácido nítrico genera una modificación sobre la superficie que hace que la interacción adsorbato-adsorbente mejore; este resultado es congruente con los valores de energía característica (tabla 3-5) obtenidos para este carbón; es de resaltar también el aumento en la presencia de grupos ácidos que generó esta modificación y la disminución en el pH_{PCZ} (Tabla 3-6) lo que sugiere que la adsorción de fenol y 2,4 DNF se favorece con la mayor presencia de grupos ácidos en la superficie.

3.3.3 Modificación con ácido fosfórico

Las isotermas desde solución acuosa para los carbones modificados con ácido fosfórico se muestran en las Figuras 3-14 y 3-15.

Figura 3-14 Carbón granular modificado con H_3PO_4 (Las líneas representan el ajuste al modelo de Langmuir)

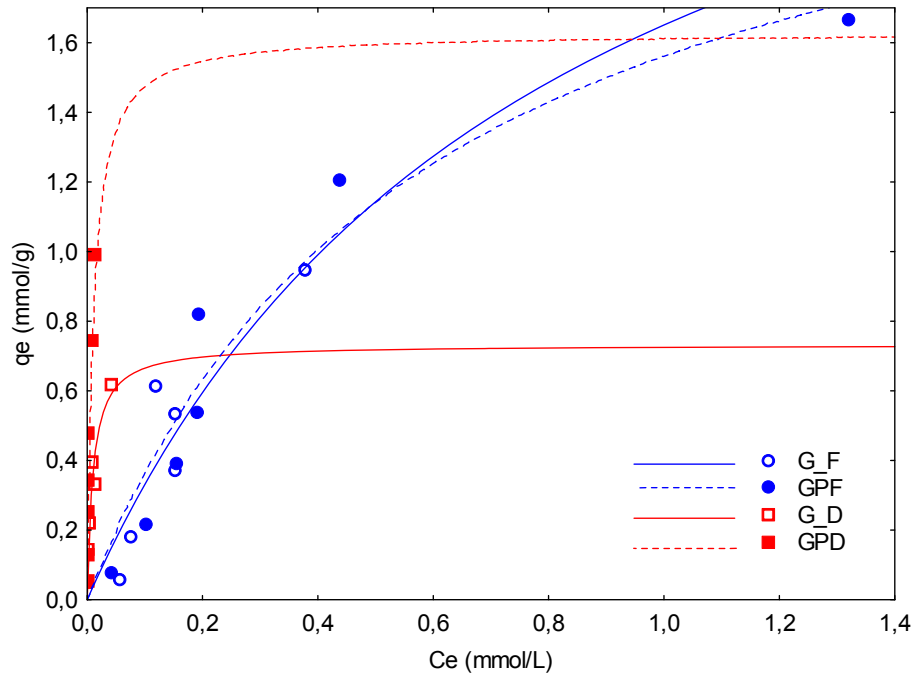
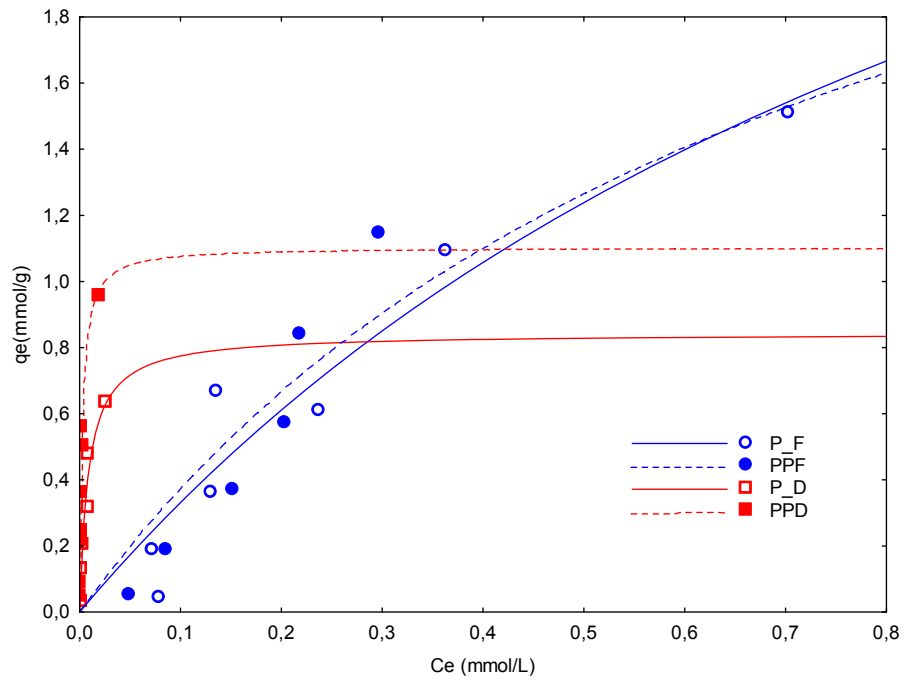


Figura 3-15 Carbón pelletizado modificado con H_3PO_4 (Las líneas representan el ajuste al modelo de Langmuir)



En las figuras anteriores se puede observar que la modificación con H_3PO_4 favorece la adsorción de 2,4 DNF pero no modifica la adsorción de fenol. Al igual que en el caso de los carbones modificados con ácido nítrico, los resultados de adsorción son congruentes con los valores de energía característica obtenidos para estos carbones y con el aumento de grupos ácidos en la superficie que se generan con esta modificación.

Estudios realizados por Nahil y Yavuz [60,61] se reporta que el ácido fosfórico puede interactuar con los grupos de oxígeno presentes en la superficie y permanecer allí para facilitar la retención del adsorbato o también se puede llevar a cabo la polimerización del ácido fosfórico cuyas especies se depositan en la superficie y favorecen la adsorción.

3.3.4 Modificación con cloruro de zinc

Las Figuras 3-16 y 3-17 corresponden a las isotermas desde solución acuosa para los carbones modificados con cloruro de zinc.

Figura 3-16 Carbón pelletizado modificado con $ZnCl_2$ (Las líneas representan el ajuste al modelo de Langmuir)

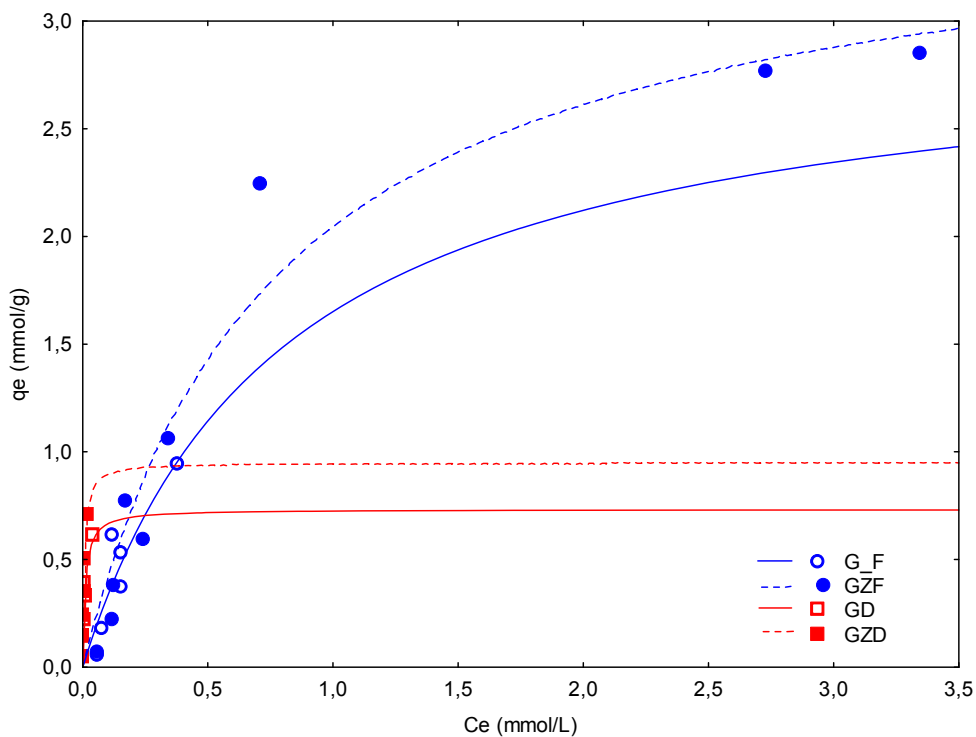
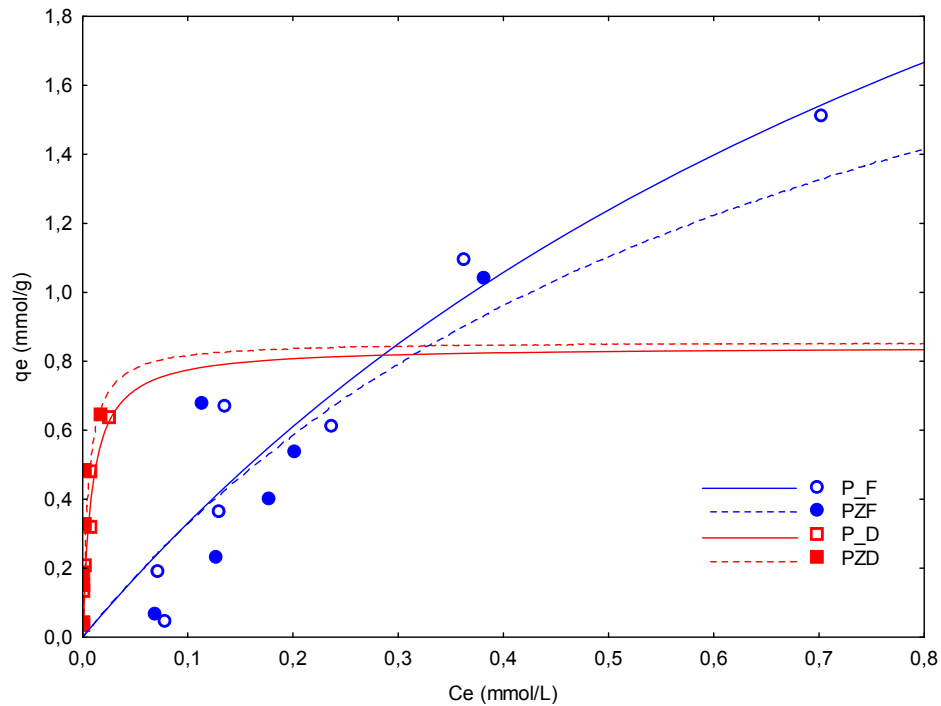


Figura 3-17 Carbón pelletizado modificado con $ZnCl_2$ (Las líneas representan el ajuste al modelo de Langmuir)



En las figuras anteriores se puede observar que la modificación con cloruro de zinc favorece la adsorción de fenol y 2,4 DNF en el caso de los carbones granulares, mientras que en los pelletizados la adsorción de fenol es casi igual en regiones de baja concentración pero tiende a disminuir comparada con el carbón original en regiones de alta concentración, estos resultados muestran que el cloruro de zinc no mejoró significativamente la interacción adsorbente-adsorbato en el caso de los carbones pelletizados mientras que si lo hizo en los granulares; es posible que la presencia del aglomerante usado en los carbones pelletizados impida la interacción del cloruro de zinc con los sitios activos en la superficie del carbón.

3.3.5 Modelos

Tabla 3-7 Parámetros de los Modelos de Freundlich y Langmuir

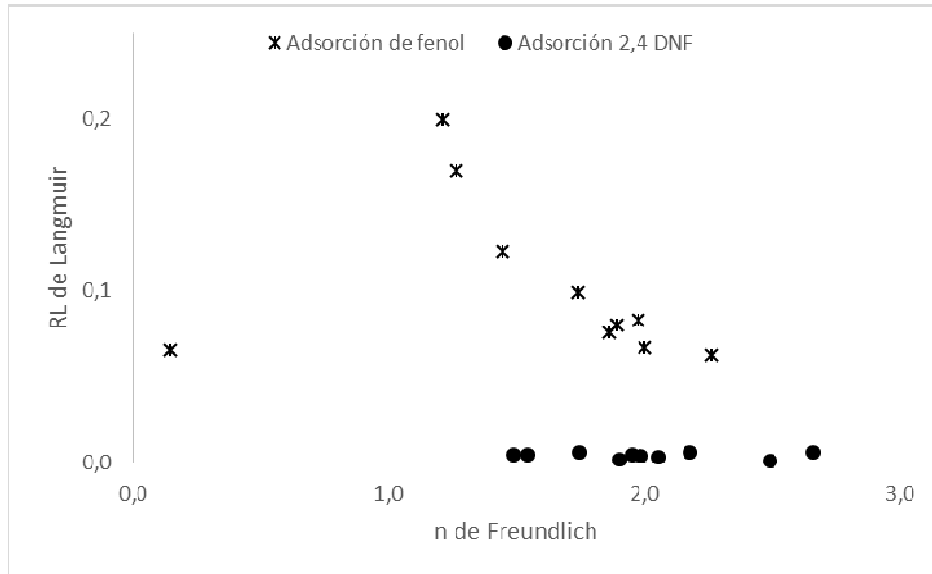
Muestras	Freundlich			Langmuir			
	$q_e = K_F C_e^{1/n}$			$q_e = \frac{q_0 K_L C_e}{1 + K_L C_e}$			
	K_F	n	R^2	q_0	K_L	R_L	R^2
	mmol/g(m mol/L) ⁿ			mmol/g	(L/mmol)		
G_F	2,161	1,215	0,900	2,968	1,254	0,200	0,907
GKF	1,338	1,976	0,927	2,226	2,077	0,083	0,965
GPF	1,502	1,743	0,941	2,470	1,717	0,099	0,968
GNF	0,233	0,147	0,858	2,141	2,664	0,066	0,873
GZF	1,675	2,001	0,943	3,614	1,304	0,067	0,976
G_D	2,672	2,174	0,962	0,732	99,258	0,006	0,968
GKD	1,582	2,659	0,975	0,678	100,556	0,006	0,966
GPD	1,628	1,489	0,953	1,628	95,018	0,005	0,955
GND	1,307	1,545	0,977	1,489	89,675	0,005	0,983
GZD	5,394	1,986	0,949	0,949	164,704	0,004	0,982
P_F	2,084	1,267	0,951	3,933	0,920	0,170	0,959
PKF	1,164	1,896	0,919	1,789	2,161	0,080	0,930
PPF	1,914	1,447	0,939	3,150	1,343	0,123	0,958
PNF	1,728	1,866	0,918	3,795	1,137	0,076	0,925
PZF	1,246	2,264	0,960	2,684	1,395	0,063	0,984
P_D	4,264	1,953	0,952	0,843	113,941	0,005	0,966
PKD	5,508	1,749	0,964	0,879	101,132	0,006	0,953
PPD	4,903	2,495	0,9384	1,103	390,046	0,001	0,970
PND	8,426	1,906	0,831	1,014	263,756	0,002	0,874
PZD	4,884	2,055	0,882	0,858	199,764	0,003	0,921

En la Tabla 3-7 se puede observar que para el modelo de Freundlich, el valor de n que representa la heterogeneidad energética de los sitios de adsorción, para las muestras, se encuentra entre 1,215 y 2,659; esto indica que la adsorción tanto de fenol como de 2,4-dinitrofenol según este modelo, se puede considerar como satisfactoria; por otro lado los valores de ajuste al modelo R^2 se encuentran entre 0,900 y 0,975 siendo el más bajo para el carbón granular sin proceso posterior de impregnación y que adsorbe fenol (G_F) y el más alto para el carbón granular modificado con KOH y que adsorbe 2,4-dinitrofenol (KOH). El alto ajuste de las diferentes muestras al modelo de Freundlich puede ser un indicativo de la heterogeneidad de la superficie de cada uno de los sólidos.

Para el modelo de Langmuir, en la misma Tabla, es de resaltar que los valores de la constante relacionada con la energía libre de adsorción K_L para todas las muestras de carbón que adsorben 2,4-DNF se encuentran entre 95,018 y 113,941 mientras que para las muestras que adsorbieron fenol este valor es significativamente menor y se encuentra entre 0,920 y 1,343; que indican diferencias en el proceso de adsorción. En cuanto a la capacidad máxima de adsorción, se observan mayores valores para la adsorción de fenol en los carbones activados con respecto a los valores obtenidos para el 2.4 DNF.

Por otro lado, los valores de R_L del modelo de Langmuir en el estudio, para la serie de carbones granulares está en el intervalo de 0,005 a 0,200 y para la serie de carbones pelletizados se encuentra entre 0.005 y 0.17 lo que indica que la adsorción tanto de fenol como de 2,4-dinitrofenol es favorable; es de resaltar que al comparar este mismo parámetro en función del adsorbato, los carbones que adsorben fenol presentan valores de R_L en el intervalo de 0.08 a 0.17, mientras que los valores de este parámetro los carbones que adsorben 2-4, dinitrofenol se encuentran entre 0.005 y 0.006, valores que se aproximan más a cero que los correspondientes a los carbones que adsorben fenol, lo que sugiere que el proceso de adsorción de una molécula más grande como es el caso de 2,4-DNF se acerca a la irreversibilidad.

En la Figura 3-18 se observa la relación entre los parámetros n del modelo de Freundlich y K_L del modelo de Langmuir; en donde se puede apreciar la diferencia en la energía de adsorción para todas las muestras en donde el adsorbato es el fenol comparadas con aquellas donde el adsorbato es el 2,4 DNF.

Figura3-18 Relación entre los parámetros n del modelo de Freundlich y R_L del modelo de Langmuir

Analizando los valores de capacidad máxima de adsorción por unidad de masa de carbón q_0 del modelo de Langmuir para las muestras, se puede observar que este valor se encuentra entre 2,226 y 2,968 para los carbones granulares que adsorben fenol, mientras que para los mismos carbones granulares pero que adsorben 2,4-DNF presentan valores entre 0,678 y 1,628 lo que sugiere una mayor capacidad de adsorción para una molécula más pequeña como es el caso del fenol que por su tamaño tiene mejor posibilidad de llegar a los microporos donde se realiza la adsorción; esta misma tendencia se puede observar para los carbones pelletizados, que presentan valores de q_0 entre 1,789 y 3,933 para los pelletizados que adsorben fenol y valores entre 0,843 y 1,103 para los pelletizados que adsorben 2,4-DNF.

El valor de q_0 también permite observar el efecto sobre la capacidad de adsorción ocasionado por las modificaciones realizadas; en el caso del carbón granular cuando se adsorbe fenol, se observa que el valor de q_0 es más alto para el carbón activado sin posterior impregnación (G_F: 2,968) mientras que el más bajo es para el carbón impregnado con KOH (GKF: 2,226), lo que sugiere que la impregnación realizada no tiene mayor efecto sobre la adsorción de fenol; en cuanto a la adsorción de 2,4_DNF, la situación es diferente, ya que mientras que para el carbón sin impregnar que adsorbe

2,4-DNF (G_D) el valor de q_0 es de 0,732 este mismo valor es dos veces más alto para el carbón impregnado con ácido fosfórico (GPD: 1,628); esto demuestra que la impregnación con ácido fosfórico del carbón activado si genera una modificación en la superficie de este que hace que aumente su capacidad de adsorción de manera selectiva hacia un compuesto de polaridad más baja como lo es el 2,4-DNF. El comportamiento observado para los carbones granulares se presenta también para los carbonen pelletizados. En cuanto al carbón impregnado con KOH, tanto para el carbón granular como para el pelletizado, los valores de q_0 son más bajos que los respectivos para los carbones sin modificar tanto en el caso de la adsorción de fenol como de 2,4-DNF lo que sugiere que la impregnación con KOH no es aconsejable si se desea usar el carbón para adsorber fenoles pues disminuye la capacidad de adsorción de los carbones activados hacia este tipo de contaminantes.

Comparando el ajuste de los datos a los modelos de Freundlich y Langmuir se puede observar un mejor ajuste de estos al modelo de Langmuir con coeficiente de correlación entre 0,907 – 0,968.

En la Tabla 3-8 se resumen los resultados obtenidos para los parámetros de los modelos de Prausnitz-Radke y Toth.

Tabla 3-8 Parámetros de los Modelos Prausnitz-Radke y Toth

Muestras	Prausnitz-Radke				Toth			
	$q_e = \frac{a_{RP} r_R C_e^\beta}{a_{RP} + r_R C_e^{(\beta-1)}}$				$q_e = \frac{K_T C_e}{(a_T + C_e)^{1/t}}$			
	a_{RP}	r_R	β	R^2	K_T	a_T	t	R^2
					(mmol/g)	(L/mmol)		
G_F	3,273	0,374	-2,435	0,911	904,954	3,869	0,246	0,907
GKF	3,336	184,120	-7,663	0,985	3542,534	4,614	0,226	0,975
GPF	3,121	3,974	-1,274	0,980	13491,810	5,273	0,204	0,975
GNF	4,442	2,859	-0,737	0,875	6,244	1,107	0,554	0,874
GZF	3,412	10,507	-0,895	0,989	1959,835	5,758	0,284	0,985
G_D	105,954	1,319	0,201	0,973	0,213	0,793	0,043	0,944
GKD	142,858	1,188	0,241	0,982	1,231	0,002	1,370	0,983

Muestras	Prausnitz-Radke				Toth			
	$q_e = \frac{a_{RP} r_R C_e^\beta}{a_{RP} + r_R C_e^{(\beta-1)}}$				$q_e = \frac{K_T C_e}{(a_T + C_e)^{1/t}}$			
	a_{RP}	r_R	β	R^2	K_T	a_T	t	R^2
					(mmol/g)	(L/mmol)		
GPD	72,829	72,460	-13,916	0,899	5,158	0,005	1,556	0,956
GND	60,868	17,403	-7,157	0,914	0,399	0,020	0,674	0,983
GZD	0,001	0,062	0,217	0,988	42,469	127,10	-15,40	0,677
P_F	2,974	0,046	-13,538	0,963	1449,332	5,035	0,269	0,960
PKF	4,152	1,716	0,079	0,930	1,444	0,258	1,273	0,931
PPF	3,417	0,430	-15,428	0,977	339924	6,583	0,166	0,963
PNF	5,192	3,110	0,157	0,926	2,533	0,416	1,317	0,926
PZF	3,546	1,006	0,879	0,985	3,411	3,069	-0,087	0,985
P_D	103,412	1,033	0,061	0,966	14,776	0,961	0,025	0,961
PKD	30,228	7,931	-4,667	0,866	4,799	0,001	2,146	0,964
PPD	322,531	0,245	-0,385	0,975	0,002	0,024	0,305	0,975
PND	87,727	45,879	-14,032	0,510	86,989	-0,001	257,51	0,516
PZD	44,174	73,759	-13,356	0,537	43,441	-0,001	128,38	0,548

En la Tabla anterior se puede apreciar para el modelo de Prausnitz-Radke que el valor de la constante a_{RP} relacionada con la capacidad de adsorción presenta altos valores para los carbones activados tanto granulares como pelletizados que adsorben 2,4-DNF mientras que los carbones que adsorben fenol presentan valores bajos para esta constante, este comportamiento es similar al observado para el modelo de Langmuir antes descrito; en cuanto al ajuste de los diferentes datos al modelo, se puede observar baja correlación para las muestras GPD y PKD y alta correlación para las demás.

Para el modelo de Toth se puede observar que la constante K_T asociada con la capacidad de adsorción presenta gran diferencia entre las muestras en las que se adsorbió fenol y las que adsorbieron 2,4 DNF. Este comportamiento es similar al presentado para las constantes q_0 y a_{RP} de los modelos de Langmuir y Prausnitz-Radke respectivamente y que ya fueron descritas en este documento. En cuanto al ajuste de los

datos al modelo, se puede observar alta correlación para todas las muestras (entre 0,907 y 0,983).

Comparando los modificadores, el aumento en la adsorción del 2,4-DNF se da de acuerdo con el siguiente orden: $\text{H}_3\text{PO}_4 > \text{HNO}_3 > \text{ZnCl}_2$ y en el caso del fenol $\text{ZnCl}_2 > \text{HNO}_3 > \text{H}_3\text{PO}_4$; en todos los casos además se puede apreciar que el comportamiento de las isothermas no es ideal, esto puede deberse a las interacciones de los adsorbatos con el agua circundante, o con los residuos de los agentes usados en la impregnación.

En estudios realizados de adsorción de fenol y nitrofenoles sobre materiales carbonosos [62], se encontró que la adsorción de compuestos fenólicos sigue la secuencia 2,4 DNF > 2-NF > fenol que esta se asocia al pH de la solución y al contenido de grupos superficiales en el carbón activado, ya que estos influyen el estado de ionización de los fenoles y de la superficie del sólido, haciendo que la cantidad de compuesto fenólico adsorbido disminuya con el aumento en la cantidad de especies aniónicas en solución, es decir, cuando se aumenta el pH, siendo el óptimo $\text{pH}=3$; alrededor de este valor se encuentran las soluciones de equilibrio de los carbones modificados con ácido fosfórico y nítrico como se mostró en la Tabla 2-3.

Este comportamiento puede deberse a la presencia de fuerzas electrónicas de repulsión entre la carga formal de los aniones y la superficie del carbón que haría más difícil a los aniones fenolato aproximarse a la orientación espacial adecuada: paralelo al plano grafeno, a la vez, es posible que los compuestos fenólicos presenten afinidad electrónica más baja hacia esferas de carbono en forma de fenolato debido a la naturaleza donora del oxígeno aniónico que contrarresta la presencia de grupos nitro atractores.

En el caso contrario, en medio alcalino, que es el caso de los carbones modificados con, los compuestos fenólicos están en su mayoría en su forma desprotonada y el oxígeno aniónico estabiliza su propia carga negativa a través del anillo aromático mediante resonancia incrementando las fuerzas de repulsión entre las moléculas de fenol y la superficie del carbón.

Esta secuencia de adsorción coincide con los resultados de este estudio y permite ver que la adsorción de fenoles sobre la superficie de los carbones activados se favorece por

la presencia de grupos nitro ($-\text{NO}_2$) sobre la estructura de los fenoles, que hacen que la densidad electrónica alrededor de los anillos aromáticos disminuya.

En cuanto al tamaño de la molécula de adsorbato, este es un factor que determina su adsorción sobre la estructura porosa del carbón activado, y para que esta se realice en el caso de tratamiento de aguas, se requiere una amplia distribución de microporos que alcance hasta el intervalo de los mesoporos ya que en este caso se tienen que adsorber sustancias con diferentes dimensiones moleculares.

Otro aspecto a tener en cuenta, es que la adsorción en fase acuosa como ya se vió es esencialmente un proceso de intercambio, por lo que muchas moléculas se adsorben no solo porque son atraídas por el sólido sino porque son rechazadas por el medio acuoso dada su polaridad, lo que resulta congruente con el hecho de una mayor adsorción del compuesto 2-4 DNF de carácter menos polar, comparada con la obtenida para el fenol, de carácter más polar.

Los resultados obtenidos también permiten ver que probablemente la naturaleza de adsorción del fenol es principalmente física y disminuye con el grado de sustitución, dado que se obtienen capacidades máximas de adsorción entre 0,68 y 1,63 mmol/g para la adsorción de 2,4-DNF en tanto que la adsorción del fenol es mayor con valores entre 1,79 y 3,93 mmol/g de acuerdo con el parámetro q_0 del modelo de Langmuir que se muestra en la tabla 3-7.

Sobre el efecto del solvente, este mismo estudio describe que las moléculas de agua se pueden adsorber sobre la superficie a través de grupos oxigenados por puentes de hidrógeno, lo que no es favorable para la adsorción de fenoles ya que algunos sitios activos pueden estar ocupados.

3.4 Caracterización calorimétrica

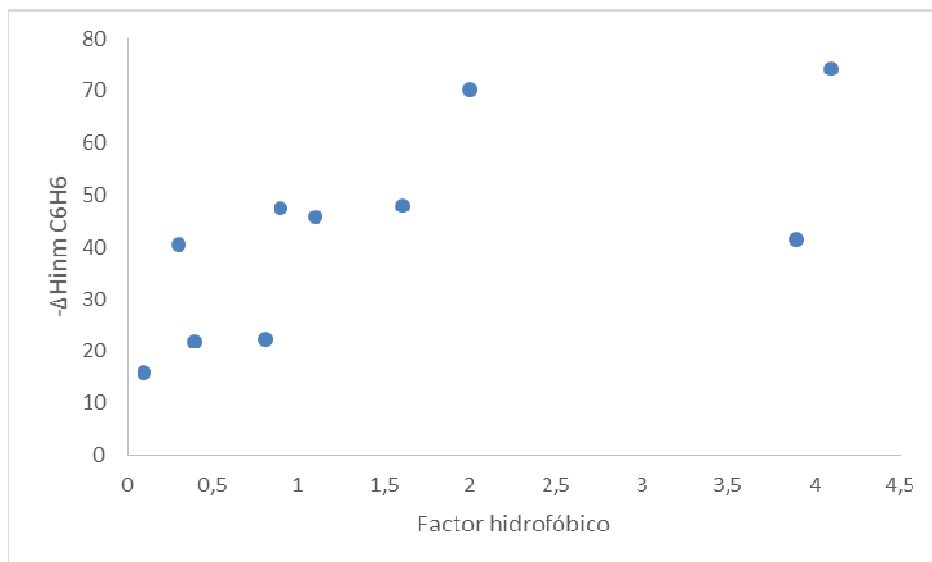
Tabla 3-9. Entalpías de inmersión en agua y benceno y factor hidrofóbico

Tabla 3-9 Entalpías de inmersión en agua y benceno y factor hidrofóbico

Muestra	$-\Delta H_{inm} H_2O$	$-\Delta H_{inm} C_6H_6$	Factor hidrofóbico
	J/g	J/g	$\frac{-\Delta H_{inm} C_6H_6}{-\Delta H_{inm} H_2O}$
G	10,6 +/- 0,5	41,4 +/- 1,7	3,9
GK	52,8 +/- 2,6	47,4 +/- 1,3	0,9
GN	129,8 +/- 0,9	15,8 +/- 0,1	0,1
GP	35,6 +/- 1,7	70,2 +/- 0,3	2,0
GZ	18,1 +/- 0,6	74,2 +/- 3,5	4,1
P	30,9 +/- 0,9	47,9 +/- 0,2	1,6
PK	29,7 +/- 1,2	22,3 +/- 0,7	0,8
PN	129,3 +/- 0,3	40,6 +/- 0,3	0,3
PP	43,7 +/- 1,4	45,9 +/- 0,1	1,1
PZ	54,2 +/- 2,0	21,9 +/- 0,3	0,4

En la Tabla anterior se puede observar que la modificación del carbón granular genera un aumento en la entalpía de inmersión de las muestras que pasan de 10,6 para el carbón granular sin modificar hasta 129,8 para el carbón granular modificado con ácido nítrico y de 30,9 a 129,3 para el carbón pelletizado lo que indica que las impregnaciones generan mayor presencia de grupos oxigenados en la superficie o impregnante sin remover que favorece la formación de puentes de hidrógeno y por ende el aumento en la adsorción de compuestos polares; se puede observar también que la entalpía de inmersión en benceno para el carbón modificado con ácido nítrico es la que presenta el valor más bajo lo cual es consistente con la mayor presencia de grupos polares en la superficie de este. En cuanto a los factores de hidrofobicidad, se puede observar que los carbones granulares modificados con ácido nítrico e hidróxido de potasio presentan las relaciones más bajas indicando una mayor interacción con el agua y por ende con grupos polares.

En la Figura 3-19 se puede observar que existe una relación proporcional entre el aumento en el valor de entalpía de inmersión en benceno y factor de hidrofobicidad.

Figura 3-19 Relación entre la entalpía de inmersión en benceno e hidrofobicidad

4. Conclusiones y recomendaciones

4.1 Conclusiones

La impregnación de los carbones activados con hidróxido de potasio, ácido nítrico, ácido fosfórico y cloruro de zinc a temperatura de 18°C posiblemente genera la reacción de estos con los grupos superficiales de oxígeno sobre el carbón activado la cual se ve reflejada en el cambio del área superficial y el volumen de microporos de los carbones activados.

Las modificaciones con hidróxido de potasio, ácido nítrico y ácido fosfórico inducen mayor heterogeneidad en los microporos que se refleja en un aumento en la energía característica de estos; con respecto al cloruro de zinc, en ambos tipos de carbones prácticamente se comporta en este aspecto igual que los carbones activados sin modificar, esto indica que este impregnante comparado con los otros no mejora la microporosidad.

Ambos carbones impregnados con ácido nítrico muestran una caída en el punto de carga cero y aumento de la acidez total. Ocurre algo similar para grupos básicos con KOH (alto punto de carga cero con la basicidad) pero ese comportamiento no implica un cambio neto debido al impregnante, ya que es muy cercano o no se modifica a lo observado en los carbones originales.

Los microporos más energéticos se presentan en el carbón activado granular modificado con KOH, y en el caso de los pelletizados los más energéticos se obtienen impregnando con ácido fosfórico, esto puede obedecer a una posible asociación al impregnante.

Si se compara los modelos de Dubinin-Radushkevich y Dubinin-Astakhov, se ve que si el parámetro n es 2 el valor de $V_{\text{microporos}}$ es coherente con ambos modelos, pero si se aleja de ese valor los cálculos dejan ser comparables, además a medida que en valor de

n cae, los microporos son más energéticos y poseen una mayor energía característica que influye en la capacidad de adsorción de los carbones.

La impregnación de carbones activados tanto granulares como pelletizados, favorece la adsorción de 2,4-DNF de acuerdo con el siguiente orden: $H_3PO_4 > HNO_3 > ZnCl_2$ y la adsorción de fenol en el orden de $ZnCl_2 > HNO_3 > H_3PO_4$; esto indica que la impregnación de los carbones activados con los modificadores empleados a temperatura de $18^\circ C$ cambia la química de la superficie de los carbones mejorando la interacción del adsorbato con los grupos de oxígeno presentes en la superficie.

El pH de equilibrio encontrado para los carbones activados modificados con ácido fosfórico se encuentra alrededor de 3, condición que favorece la adsorción de los compuestos fenólicos.

La modificación de los carbones activados con hidróxido de potasio no tiene influencia en la adsorción de 2,4 DNF, y genera disminución en la adsorción de fenol y esto puede estar asociado al aumento de los grupos básicos sobre la superficie del carbón.

En cuanto a la capacidad máxima de adsorción, se observan mayores valores para la adsorción de fenol en los carbones activados con respecto a los valores obtenidos para el 2,4 DNF dado que se obtienen capacidades máximas de adsorción entre 0,68 y 1,63 mmol/g para la adsorción de 2,4-DNF en tanto que la adsorción del fenol es mayor con valores entre 1,79 y 3,93 mmol/g.

4.2 Recomendaciones

Es necesario realizar ensayos de desorción de los contaminantes y regeneración de los carbones activados.

Realizar las isotermas de CO_2 que permitirían determinar las modificaciones en los poros más estrechos.

Realizar estos mismos ensayos con otros modificadores que puedan modificar la química superficial de los carbones activados.

Realizar ensayos con otros adsorbatos para mirar el efecto de las modificaciones frente a diferentes tipos de contaminantes.

Bibliografía

- [1] Briceño Nelson, Guzmán Martha, Díaz José de J. Grupos superficiales en materiales carbonosos. Caracterización por diferentes técnicas, Revista Colombiana de Química. Vol. 36 N 1 (2007) 121-130.
- [2] Figueredo. J.J, Pereira M.F.R. Díaz José de J. Modification of the surface chemistry of activated carbons. Carbon 37 (1999) 1379-1389
- [3] Ghingombe. P, Saha. B, Surface modification and characterization of a coal-based activated carbon, Carbon 45 (2005) 3132-3143.
- [4] Molina Sabio M., Rodríguez Reinoso F., Caturla F., Selles M. J., Development of porosity in combined phosphoric acid-carbon dioxide activation, Carbon Vol. 34, No. 4, pp. (1996) 457 – 462.
- [5] Caturla F., Molina Sabio M, Rodríguez Reinoso F., Preparation of activated carbon by Chemical activation with ZnCl₂, Carbon Vol. 29.No. 7, (1991) 999-1007,.
- [6] Rodríguez Reinoso, F. El carbón activado como adsorbente universal en JC Moreno Piraján, Uniandes (Eds), Sólidos porosos: preparación, caracterización y aplicaciones, Bogotá, Colombia, (2007) 1-42
- [7] P Húmpola, HS Odetti, AG. Albesa, JL Vicente, Adsorption Science & Technology, 31, (4) (2013) 359-371.
- [8] JA Mattson, HB. Marcos, MD Malbin, WJ Weber, JC Crittenden, Surface Chemistry of active carbon: Specific adsorption of phenols, Journal Colloid Interface Sci. 31 (1969) 116-130
- [9] B. Tamamushi, Factores que influyen en la adsorción de las soluciones, en Adsorción desde soluciones, RH Ottewill, C.H. Rochester and A.L. Smith, Eds Academic Press, New York, (1983) 79-86
- [10] A.J. Groszek, Study of the active carbon-water interaction by flow adsorption microcalorimetry. Carbon 35 (1997) 1399
- [11] H. Sontheimer, John C. Crittenden, R. Scott Summers, Activated carbon for water treatment, DVGW Forschungsstelle, Engler-Bunte-Institut, Universidad de Karlsruhe, 1988

-
- [12] Moreno Castilla C., Eliminación de contaminantes orgánicos de las aguas mediante adsorción en materiales de carbón, en: F Rodríguez Reinoso, CYTED (Eds), Adsorbentes en la solución de algunos problemas ambientales, Madrid España, (2004) 37-52
- [13] McEnaney, B., Mays, T. J., Yin, Y. F., Chen, X., Rodríguez-Reinoso, F. Estimating the dimensions of ultramicropores using molecular probes, *Characterisation of Porous Solids IV*. (1997). 52-57
- [14] Podkościelny P., Dabrowsky A., Marijuk O.V., Heterogeneity of active carbons in adsorption of phenol aqueous solutions, *Appl. Surf. Sci.* 205 (2003) 297-303
- [15] Radovic L. R., Moreno-Castilla C., Rivera-Utrilla J., Carbon Materials as adsorbents in aqueous solutions. In: Radovic L.R. ed *Chemistry and Physics of Carbon. A series of advances*. Vol 27 (2001) 227-405
- [16] Lyklema J., Specificity in the statics and dynamics of surface-confined ions. *Mol. Phys.* 2002. 100 (19) 3177 – 3185.
- [17] Fierro V., Torné-Fernández V., Montané D., Celzard A., Adsorption of phenol onto activated carbons having different textural and surface properties. *Microporous and Mesoporous Materials* 111 (2008) 276–284
- [18] Coughlin, R.W., Ezra, F.S. Role of surface acidity in the adsorption of organic pollutants on the surface of Carbon. *Environ. Sci Technol*, 2, (1968)7-291
- [19] Teng, Hsisheng, Chien-To, Activation Energy for Oxygen Chemisorption of Carbon at Low Temperatures, *Ing. Eng. Chem. Res.* (1999) 38, p292-297
- [20] A. P. Terzyk, A.P. Gauden, R.P. Furmaniak, Molecular dynamics simulation insight into the mechanism of phenol adsorption at low coverages from aqueous solutions on microporous carbons, *Phys. Chem.* 12 (2010) p812-817
- [21] Dabrowski A. Podkościelny P. Hubicki Z. Barczak M. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon—a critical review. *Chemosphere*. 58(2005) p 1049-1070.
- [22] Kilduff, J. E., Karanfil, T., Weber W.J. Competitive interactions among components of humic acids in granular activated carbon adsorption systems: effect of solution chemistry. *Environmental science and technology*, 30 (4) (2006) p1344-1351
- [23] Mahajan, O.P. Youssef. A., Walker, P. The formation of graphitizable carbons via mesophase: chemical and kinetic., *Sci. Tech.* (1982) 17, p1019
- [24] JC Lazo Cannata., A Nieto Márquez. A Jacoby, Separation and Purification Technology, **80** (2011) 217–224

- [25] Nevskaja, D.M. Santianez, A., Guerrero-Ruiz A., Carbon Adsorption for Pollution Control. Microporous Mesoporous Mater Carbon, 37, (1999) 1065
- [26] Newcombe, G. in Adsorption by Carbon. Adsorption from Aqueous Solutions: Water Purification. Edited by Bottani-Tascón. Elsevier Amsterdam, (2008)
- [27] Moreno-Castilla, C.; López-Ramón, M.V.; Carrasco-Marín, F.; Changes in surface chemistry of activated carbons by wet Oxidation, *Carbon***38**, (2000) 1995–2001
- [28] Quo-Ping Cheng, Ling-Wei Xue, Wei-Chun Yang, Gan-Ging Zhao. Synthesis and crystal structures of dioxomolybdenum(vi) complexes derived from similar benzohydrazone derivatives with catalytic property. *J. Chil. Chem. Soc.*, 58, N° 1 (2013)
- [29] R. D. Vidic, S. L. Brantley, J. M. Vandenberg, D. Yoxtheimer, J. D. Abad. Impact of Shale Gas Development on Regional Water Quality. *American Association for the Advancement of Science*, 340 (2013) 826-834
- [30] Kanwal, F.; Rehman, R.; Mahumud, T.; Anwar, J.; Ilyas, R., J. Isothermal and thermodynamical modeling of chromium (iii) adsorption by Composites of polyaniline with rice husk and saw dust, *J. Chil. Chem. Soc.*, 57, (2012) 1058-1063
- [31] László, K. Characterization and adsorption properties of polymer based microporous carbons with different surface chemistry, *Micropor. Mesopor. Mat.* 80 (1-3) (2005) 205-211
- [32] Müller, G. Keith E. Gubbins., Molecular simulation study of hydrophilic and hydrophobic behavior of activated carbon surfaces. *Carbon*, 36, (10), (1998) 1433–1438
- [33] P. D. Húmpola, H. S. odetti, A. E. Fertitta, J. L. Vicente, Thermodynamic Analysis of Adsorption Models of Phenol in Liquid Phase on Different Activated Carbons *J. Chil. Chem. Soc.*, 58, 1 (2013) 1541 - 1544
- [34] Salame I.L., Bandosz T.J., Role of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbons. *J Colloid Interface Sci.* 2003 264 (2) 307-12.
- [35] Murillo A Yesid, Giraldo Liliana, Moreno Juan Carlos, Estudio de adsorción de fenol y 2,4-dinitrofenol desde solución acuosa sobre materiales porosos obtenidos a partir de huesos de bovino, porcino y pollo. Tesis Maestría, Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ciencias, Departamento de Química 2011.
- [36] Moreno-Castilla C., López-Ramón M.V., Carrasco-Marín F., Changes in surface chemistry of activated carbons by wet Oxidation, *Carbon* **38** (2000) 1995–2001.
- [37] V Fierro, V Torné Fernández, D Montané, A Celzard, Microporous and Mesoporous Materials, **111**, (2008) 276–284

-
- [38] Qing-Song Liu, Tong Zheng, Peng Wang*, Ji-Ping Jiang, Nan Li, Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers, *Chemical Engineering Journal* **157**, (2010) 348–356,.
- [39] Foo, K.Y., Hameed, B.H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems *Chemical Engineering Journal* **156** (2010). 2–10.
- [40] Leyva-Ramos R., Diaz-Flores P. E., Leyva-Ramos J., Femat-Flores R. A., Kinetic modeling of pentachlorophenol adsorption from aqueous solution on activated carbon fibers, *Carbon* **45**(2007) 2280–2289.
- [41] Valladares, D. L.; Rodríguez Reinoso, F.; G. Zgrablich. Characterization of active carbons: the influence of the method in the determination of the pore size distribution. *Carbon*. **10**(36)(1998) 1491–1499.
- [42] Rodríguez Reinoso, F.; Molina-Sabio, M. Textural and chemical characterization of microporous carbons. *Adv. Colloid Interface Sci.* **76**, (1998) 271-294.
- [43] Brunauer, S., Emmet, P. H., Teller, E. Adsorption of gases in multimolecular layers *J. Am. Chem. Soc.* **60** (2) (1938) 309 – 319
- [44] Sing, K.S.W., Everett D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R.A., Rouquerol, J., Siemieniowska, T. Reporting physisorption data for Gas/solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure and App. Chem.* **57** (4) (1985) 603—619
- [45] Martín Martínez, J. M. Generalidades sobre adsorción física de gases y vapores en carbones. En: *Adsorción física de gases y vapores por carbones*. Universidad de Alicante Publicaciones. (1988). 5-40.
- [46] Dubinin, M.M., Radushkevich, L.V., Equation of the Characteristic Curve of Activated Charcoal. *Proc. Acad. Sci. Phys. Chem. Sect. USSR* **55** (1947), 331-333.
- [47] Gil, A., Grange, P. Application of the Dubinin-Radushkevich and Dubinin-Astakhov equations in the characterization of microporous solids. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* **113** (1996) 39-50.
- [48] Lovera Garcia R. Caracterización de la química superficial de adsorbentes. *Ingeniare. Rev. chil. Ing. Concepción, Chile.*(2003). 50-54.
- [49] CE Calderón, Manual para la interpretación de espectros infrarrojo. Universidad Nacional de Colombia, Guadalupe LTDA Editores, Bogotá, Colombia (1985) 84 - 85
- [50] Boehm, H. P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*. **5**(1994). 759-769.

- [51] Babic, B.M.; Milonjic, S.K.; Polivina, M.J.; Kaludierovic, B.V. Point of zero charge and intrinsic equilibrium constants of activated carbon cloth. *Carbon*. 1999. **37**. 477-481.
- [52] Angel Menéndez, J. On the use of Calorimetric Techniques for the Characterization of Carbons. *A Brief Review. Termochimica*. 1998. **312**: 79-86.
- [53] Vargas, D.P., Giraldo, L., Moreno Piraján, J.C. CO₂ Adsorption on Activated Carbon Honeycomb-Monoliths: A Comparison of Langmuir and Tóth Models. *J. Mol. Sci.* **13**(7) (2012) 8388-8397
- [54] L Qing-Song, T Zheng, P Wang, J Ji-Ping, L Nan, Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers, *Chemical Engineering Journal*. **157** (2010) 348–356
- [55] Moreno, J.C.; Giraldo, L. Determination of the Immersion Enthalpy of activated carbon by Microcalorimetry of the Heat Conduction. *Instrum. Sci. Technol.* 2000. **2** (28): 171-178.
- [56] Silvestre-Albero, J.; Gómez, C.; Sepúlveda-Escribano, A.; Rodríguez-Reinoso, F. Characterization of microporous solids by Immersion calorimetry. *Colloids Surf. A*. **187**(2001) 151-165.
- [57] Angel Menéndez, J. On the use of Calorimetric Techniques for the Characterization of Carbons. *A Brief Review. Termochimica* **312**. (1998). 79-86.
- [58] Blanco, D.; Giraldo, L.; Moreno, J.C. Immersion enthalpy of carbonaceous samples in aqueous solutions of monohydroxylated phenols. *J. Therm. Anal. Cal.* **96** (2009). 853-857.
- [59] Navarrete, F.; Giraldo, L.; Moreno J.C. Influencia de la química superficial en la entalpía de inmersión de carbones activados en soluciones acuosas de fenol y 4-nitro fenol. *Revista Colombiana de Química*. **35** (2)(2006) 215-224.
- [60] Nahil MA; Williams PT Pore characteristics of activated carbons from the phosphoric acid chemical activation of cotton stalks. *Biomass and Bioenergy*, **37**, (2012) 142-149.
- [61] Yavuz, R., Akyildiz, H., Karatepe N. & Çetinkaya, E. (2010). Influence of preparation conditions on porous structures of olive stone activated by H₃PO₄. *Fuel Processing Technology*, **91**, (1), (2010), 80-87
- [62] Lazo-Cannata, J. C., Nieto-Márquez, A., Jacoby, A., Paredes-Doig, A. L., Romero, A., Sun-Kou, M. R., Valverde, J. L. Adsorption of phenol and nitrophenols by carbon nanospheres: Effect of pH and ionic strength. *Separation and Purification Technology Elsevier*. **80** (2) (2001) 217-224.