



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Estudio Calorimétrico y de Adsorción de 4-nitrofenol en Solución Acuosa Empleando Carbonizados de Huesos de Pollo, Bovino y Porcino

Ana María García Rubio

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ciencias - Departamento de Química

Programa de Maestría en Ciencias - Química

Modalidad de Profundización

Bogotá, Colombia

2015

Estudio Calorimétrico y de Adsorción de 4-nitrofenol en Solución Acuosa Empleando Carbonizados de Huesos de Pollo, Bovino y Porcino

Ana María García Rubio

Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de:
Magister en Ciencias - Química

Directora:

Dr. Liliana Giraldo Gutiérrez

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

2015

*A mis padres y hermanas quienes son los principales gestores de mis logros,
A mi novio Daniel por su amor, motivación y apoyo
A mis amigos por su compañía en este camino
Y a todos mis compañeros de trabajo por su ayuda
Y haber hecho parte de esta experiencia
Enriquecedora e inolvidable*

Agradecimientos

La autora de este trabajo, expresa sus agradecimientos a:

Dios quien me ha dado la inteligencia, la paciencia y la sabiduría para continuar con mi formación personal y profesional.

Las directivas, docentes y administrativos de la Universidad Nacional de Colombia, quienes me acogieron como estudiante y hoy me permiten salir a la sociedad con una mayor preparación académica para asumir nuevos retos profesionales.

La Doctora Liliana Giraldo Gutiérrez, por abrirme la puerta de su grupo de investigación dejándome participar en él durante años, por su asesoría, amistad, apoyo y tiempo dedicado a este trabajo.

El Doctor Juan Carlos Moreno Piraján por su apoyo y colaboración en el desarrollo de este trabajo de grado permitiéndome realizar algunas determinaciones en su laboratorio de investigación de Sólidos Porosos y Calorimetría de la Universidad de los Andes.

Mis compañeros de laboratorio por estar siempre dispuestos a colaborar con el desarrollo de este trabajo.

Mis padres y hermanas quienes me han apoyado en todo momento para que sea una mejor persona y pueda seguir creciendo profesionalmente.

Mi novio por su amor, motivación y apoyo durante este periodo de formación personal y académica.

Mis amigos Andrea, Diana y Sergio quienes siempre me brindaron su ayuda y apoyo para continuar con mis estudios.

Resumen

Debido a la importancia que representa el uso de materiales adsorbentes en la reducción de carga contaminante en fuentes hídricas, en este trabajo se obtuvieron carbonizados de huesos de pollo, bovino y porcino empleando diferentes tratamientos térmicos en atmósfera de nitrógeno y dióxido de carbono y se caracterizaron para conocer sus propiedades texturales y químicas. También se determinaron las entalpías de inmersión de los carbonizados utilizando solventes orgánicos e inorgánicos como parte de su caracterización fisicoquímica y se buscó la correlación entre el valor del área superficial de estos materiales con la capacidad de adsorción de 4-nitrofenol en solución acuosa y con las interacciones energéticas que tienen lugar durante el proceso de adsorción de 4-nitrofenol.

El principal interés de obtener y caracterizar dichos carbonizados fue emplearlos como materiales adsorbentes y hacer uso de sus propiedades texturales y químicas para remover moléculas orgánicas como el 4-nitrofenol, el cual es considerado como uno de los contaminantes prioritarios de aguas residuales al ser materia prima de diferentes productos químicos.

Determinar las entalpías de inmersión como parte de la caracterización de los carbonizados permitió obtener información acerca de su estructura porosa, la naturaleza química superficial y la capacidad de adsorción.

Palabras clave: Carbonizado de huesos, 4-nitrofenol, Adsorción, Entalpías de Inmersión.

Abstract

Due to the importance that represents the use of adsorbents in reducing pollutant load in water sources, in this work were obtained charred bones of chicken, bovine and porcine using different heat treatments with nitrogen and carbon dioxide and characterized to meet their textural and chemical properties. Immersion enthalpies of the char was also determined using inorganic and organic solvents as part of its physicochemical characterization and correlation is sought between the value of the surface area of these materials with the adsorption capacity of 4-nitrophenol in aqueous solution and with energetic interactions that occur during the adsorption process of 4-nitrophenol.

The main interest to obtain and characterize these charred was use as adsorbent materials and make use of their textural and chemical properties to remove organic molecules such as 4-nitrophenol, which is considered as one of the priority pollutants in wastewater to be raw material different chemicals.

Determination of immersion enthalpies as part of the carbonized characterization allowed to obtain information about pore structure, surface chemical nature and the adsorption capacity.

Keywords: Charred bones, 4-nitrophenol, Adsorption, enthalpies of immersion.

Contenido

	Pág.
Resumen.....	V
Lista de figuras.....	IX
Lista de tablas	X
Lista de Símbolos y abreviaturas.....	XI
Introducción	1
1. Marco teórico.....	3
1.1 Generalidades	3
1.1.1 Carbonizados.....	3
1.1.2 Adsorción.....	3
1.1.3 Métodos Para El Estudio De La Adsorción De Solutos Orgánicos En Soluciones Acuosas.....	4
1.1.4 Adsorbato.....	6
1.1.5 Calorimetría	6
2. Metodología.....	8
2.1 Obtención de carbonizados	8
2.2 Caracterización.....	9
2.3 Ensayos de adsorción.....	9
2.4 Lavado y secado de las muestras.....	9
2.5 Entalpías de inmersión	10
2.6 Soluciones de 4-nitrofenol.	10
2.7 Nomenclatura de las muestras	10
3. Resultados y discusión	11
3.1 Áreas superficiales de los carbonizados preparados a 500 y 800 °C.....	11
3.2 Determinación de grupos básicos totales muestras a 500°C y 800°C.....	12
3.3 Ensayos de adsorción en soluciones de 4-nitrofenol.	13
3.4 Relación entre la capacidad de adsorción, el área y la basicidad.	18
3.5 Entalpías de inmersión y relación con el área superficial.	19
3.6 Relación entre la entalpía y la concentración de las soluciones de 4-nitrofenol.....	20
4. Conclusiones y recomendaciones.....	24
4.1 Conclusiones.....	24
4.2 Recomendaciones.....	25

VIII	Estudio Calorimétrico y de Adsorción de 4-nitrofenol en Solución Acuosa Empleando Carbonizados de Huesos de Pollo, Bovino y Porcino
------	--

Bibliografía	25
---------------------	-----------

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1. Formas más frecuentes de las isothermas de adsorción encontradas sobre sólidos porosos en soluciones acuosas diluidas.....	5
Figura 2. Estructura del 4-nitrofenol.....	6
Figura 3. Isothermas de adsorción de N ₂ a 77 K muestras HBN8 y HBC8.	11
Figura 4. Isotherma de adsorción de N ₂ a 77 K muestra HBC5.	12
Figura 5. Isothermas de adsorción de 4-nitrofenol sobre huesos.....	13
Figura 6. Isothermas de adsorción de 4-nitrofenol en solución acuosa sobre carbonizados en atmósfera de CO ₂ a 800°C.	14
Figura 7. Isothermas de adsorción de 4-nitrofenol en solución acuosa sobre carbonizados en atmósfera de N ₂ a 800°C.	14
Figura 8. Isothermas de adsorción de 4-nitrofenol en solución acuosa sobre carbonizados en atmósfera de CO ₂ a 500°C.	17
Figura 9. Capacidad de adsorción muestras tratadas a 800°C en función del área superficial.	18
Figura 10. Capacidad de adsorción muestras tratadas a 500°C en función del área superficial.	19
Figura 11. Calorimetrías de inmersión en agua, tolueno e isopropanol muestra HAC5. .	19
Figura 12. Entalpía de inmersión en función de la concentración 4-nitrofenol muestras a 500°C.....	21
Figura 13. Entalpía de inmersión en función de la concentración 4-nitrofenol muestras a 800°C en CO ₂	21
Figura 14. Entalpía de inmersión en función de la concentración 4-nitrofenol muestras a 800°C en N ₂	22

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1. Propiedades texturales de los carbonizados.	12
Tabla 2. Constantes de las isothermas de Langmuir y Freundlich	16
Tabla 3. Constantes de las isothermas de Prausnitz – Radke.....	16

Lista de Símbolos y abreviaturas

Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Unidad	Definición
C_e	Concentración en el equilibrio de adsorbato en solución	de mg/L	Ec. 1, 2, 3
Q_o	Capacidad de adsorción máxima	por mg/g	Ec. 1, 3
	unidad de masa de carbón		
b	Constante de adsorción	L/mg	Ec. 1
Q_e	Cantidad de adsorbato adsorbido	por mg/g	Ec. 2
	unidad de masa de adsorbente		
k	Constante Freundlich	$(L^{1/n}mg^{-1/n})$	Ec. 2
n	Constante Freundlich	Adimensional	Ec. 2
k	Constante Prausnitz - Radke	(L/g)	Ec. 3
f	Constante de adsorción Prausnitz-Radke		Ec. 3
n	Factor empírico Prausnitz - Radke	Adimensional	Ec. 3

Abreviaturas

Abreviatura	Término
HAP	Mineral hidroxiapatita

Introducción

En la actualidad, la inadecuada disposición y tratamiento de aguas residuales por parte de diferentes industrias ha generado una creciente problemática de contaminación ambiental que afecta las fuentes abastecedoras de agua y limita la disponibilidad del recurso hídrico. Estudios realizados confirman que la carga contaminante que llega a las fuentes hídricas comprende material orgánico e inorgánico proveniente de actividades industriales y domésticas (1).

Debido a esta problemática ha sido necesario buscar estrategias para reducir la carga contaminante de las fuentes hídricas y eliminar las sustancias químicas que no pueden ser controladas a través del tratamiento primario de aguas residuales. Una de las estrategias que ha sido ampliamente estudiada es la adsorción de sustancias químicas empleando sólidos porosos con diferentes características.

Los adsorbentes con contenidos de carbono son utilizados para remover compuestos orgánicos en solución (1). Su versatilidad y eficiencia para remover diferentes sustancias radica en su capacidad de adsorción, la cual se puede atribuir a su área específica y a su naturaleza química, asociada a los sitios activos o complejos superficiales de oxígeno. En solución acuosa se explica su capacidad de adsorción tanto de moléculas disociadas como sin disociar por medio de interacciones electrostáticas entre la superficie del carbonizado y la molécula de soluto disociado, y cuando el soluto está sin disociar por medio de su acumulación en la superficie del sólido debido a interacciones específicas entre el soluto y el sólido (1).

Los carbonizados se pueden caracterizar utilizando diferentes técnicas, entre ellas, la determinación de sitios activos, el punto de carga cero, la adsorción física de nitrógeno a 77 K y la calorimetría de inmersión. Sobre esta última llama la atención que permite conocer la interacción entre el adsorbente y una fase líquida, en este caso, la entalpía de inmersión es proporcional a: la magnitud de la superficie del sólido, ya que para un sistema sólido-líquido dado la entalpía de inmersión se incrementa con el área superficial disponible y la naturaleza química del líquido (2,3).

El estudio propuesto se realizó teniendo en cuenta que el grupo de investigación trabaja en la preparación, caracterización y aplicación de materiales adsorbentes. Para llevarlo a cabo se emplearon huesos de pollo, bovino y porcino puesto que son precursores con un contenido de carbono fijo en su estructura y que hacen parte de los residuos de las industrias cárnicas a los que se les puede dar un valor agregado para llevar a cabo procesos de descontaminación de fuentes hídricas conociendo sus propiedades texturales y químicas.

Lo anterior se fundamenta en la revisión de numerosas investigaciones que se han llevado a cabo para desarrollar adsorbentes de bajo costo, con adecuada capacidad de adsorción y selectividad a los adsorbatos, a partir de residuos agroindustriales que representan riesgos para la salud (4,5).

El carbón animal se obtiene de la carbonización de los subproductos (triturado de huesos) animales por calentamiento a temperaturas entre 500 y 800 °C. Por lo tanto, la obtención de un carbonizado como adsorbente, surge como una alternativa a las problemáticas ambientales y constituye un campo de investigación innovador (6).

Debido a la actividad industrial las aguas residuales están contaminadas con diversos compuestos tóxicos, entre los que se encuentra el 4-nitrofenol considerado un contaminante prioritario, por ser tóxico y materia prima de algunos productos químicos cuyos desechos se vierten en las corrientes de agua. Como una alternativa para el tratamiento de aguas residuales industriales, surge el interés por desarrollar una investigación en el estudio de adsorción de 4-dinitrofenol desde solución acuosa sobre materiales porosos carbonizados obtenidos a partir de residuos de la industria cárnica como: hueso de bovino, hueso de porcino y hueso de pollo

1. Marco teórico

1.1 Generalidades

1.1.1 Carbonizados

Los carbonizados obtenidos a partir de residuos cárnicos, son sólidos porosos utilizados en la remoción de compuestos orgánicos e inorgánicos debido a su capacidad de adsorción, la cual se refiere a la atracción y retención de moléculas de diversos compuestos (en fase líquida o gaseosa) en la superficie del sólido a temperatura constante. Esta capacidad de adsorción se debe a su estructura porosa, a la química superficial y a la presencia de materia mineral que afecta el tipo de interacciones que se presentan entre la superficie del sólido y las diferentes sustancias que retiene (7).

La capacidad de adsorción de sustancias depende fundamentalmente de la porosidad y de la distribución del tamaño de poros. Los microporos (tamaño inferior a 2 nm) por ejemplo, aportan elevada superficie interna y capacidad de retención mientras que los mesoporos (tamaño entre 2 y 50 nm) y macroporos (tamaño superior a 50 nm) retienen moléculas de alto volumen molecular y permiten el acceso y difusión de moléculas a la superficie interna del sólido (7).

Éste tipo de carbonizados también se conocen como carbón animal o negro de hueso y a diferencia de otros materiales adsorbentes en su composición contienen aproximadamente 10% de carbono en peso y el restante comprende principalmente el mineral hidroxiapatita (HAP) y carbonato de calcio (8).

Debido a las características y propiedades de los carbonizados, estos son empleados en diferentes procesos industriales, entre ellos, el tratamiento primario de contaminantes presentes en el aire y en los cuerpos de agua y la decoloración de azúcar (9).

1.1.2 Adsorción

La adsorción en fase líquida se utiliza eficientemente en procesos de potabilización de aguas, tratamiento de aguas residuales, purificación de grasas y aceites comestibles y

decoloración de licores. La adsorción en fase gas centra sus aplicaciones en el almacenamiento y separación de gases, en elaboración de máscaras antigás y diversos filtros (10).

Las principales diferencias entre la adsorción en fase acuosa y en fase gaseosa son las siguientes (11). Primero, la adsorción en fase acuosa es esencialmente un proceso de intercambio y por tanto las moléculas se adsorben no sólo porque son atraídas por el sólido, sino también porque la solución puede rechazarlas. Un ejemplo típico es la adsorción de moléculas hidrófobas por adsorbentes hidrófobos en solución acuosa. En este caso la adsorción se debe, fundamentalmente, al rechazo del agua hacia las moléculas hidrófobas y no a la atracción de éstas por la superficie del sólido. Segundo, las isothermas en solución pueden presentar no-idealidad no solo debido a las interacciones laterales entre moléculas adsorbidas, si no también, debido a no-idealidad en solución. Tercero, la adsorción en multicapa es menos corriente en fase acuosa que en fase gaseosa, debido a las mayores fuerzas de interacción apantallantes en fluidos condensados.

1.1.3 Métodos Para El Estudio De La Adsorción De Solutos Orgánicos En Soluciones Acuosas

El estudio de un proceso de adsorción particular requiere conocer los datos de equilibrio y la velocidad con que éste se alcanza (12). Los datos de equilibrio se obtienen de las isothermas de adsorción, las cuales se utilizan para evaluar la capacidad de diferentes adsorbentes para adsorber una molécula determinada. Por tanto, las isothermas constituyen la primera información experimental la cual, generalmente, se utiliza para escoger entre diferentes sólidos el más apropiado para una aplicación particular.

La forma de las isothermas también es la primera herramienta experimental para conocer el tipo de interacción entre el adsorbato y el adsorbente, habiéndose clasificado éstas según su forma (11,13). Hay varios tipos de isothermas pero las que principalmente se encuentran en los materiales porosos son los cinco tipos que se indican en la Figura 1.

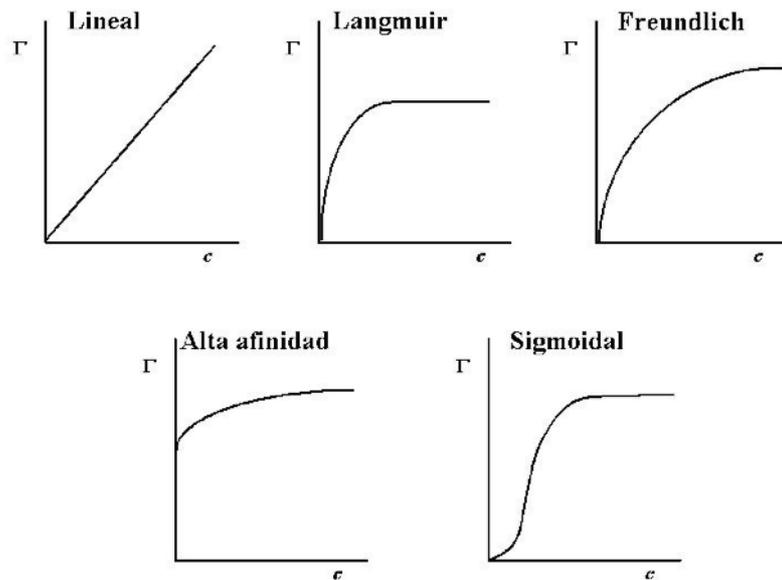


Figura 1. Formas más frecuentes de las isothermas de adsorción encontradas sobre sólidos porosos en soluciones acuosas diluidas.

Las isothermas lineales no son corrientes en la adsorción, pero constituyen la parte inicial de todas las isothermas sobre superficies homogéneas. Las isothermas tipo Langmuir se encuentran con frecuencia, aunque las premisas de la teoría de Langmuir no se cumplan. Las isothermas tipo Freundlich son típicas de superficies heterogéneas y quizás son las que se presentan con más frecuencia. Las isothermas de alta afinidad presentan un marcado incremento en la adsorción a bajas concentraciones de equilibrio seguido por un “pseudoplató”. Las isothermas sigmoideales se han obtenido con algunas superficies muy homogéneas como en el caso de los negros de carbón.

Desde un punto de vista estadístico, la adsorción en disolución acuosa diluida es simple porque el disolvente se puede considerar como una fase continua sin estructura y por tanto, todas las ecuaciones deducidas para la adsorción en fase gaseosa pueden aplicarse, como las ecuaciones de Langmuir y de Dubinin - Astakhov, que son ampliamente usadas para determinar la capacidad de adsorción de sólidos porosos.

1.1.4 Adsorbato

El 4-nitrofenol (Figura 2) es un sólido ente incoloro y amarillo claro con olor aromático que funde a 114°C. Su acidez es mayor a la del fenol y tiene un pKa de aproximadamente 7,15.

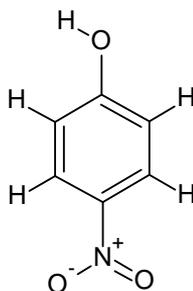


Figura 2. Estructura del 4-nitrofenol.

El 4-nitrofenol se utiliza en la síntesis de medicamentos, colorantes, fungicidas y plaguicidas. El contenido de este compuesto en aguas residuales de industrias dedicadas a este tipo de actividades es inminente y representa peligros en la salud humana por ser altamente tóxico y causar trastornos sanguíneos (14). La exposición al 4-nitrofenol se presenta por contacto directo o por ingerir agua o alimentos que contienen esta sustancia por la acción de pesticidas.

Los nitrofenoles se consideran contaminantes prioritarios en aguas potables y el estudio de su adsorción en diferentes adsorbentes se estudia ampliamente (15-16). Se encuentra que cuando las concentraciones de 4-nitrofenol son bajas puede emplearse como método de purificación la adsorción en fase líquida con sólidos porosos haciendo uso de sus propiedades texturales y químicas (17).

1.1.5 Calorimetría

En cuanto a las técnicas de caracterización de los carbonizados, la calorimetría de inmersión es una técnica que se emplea para obtener la entalpía liberada cuando un sólido poroso es introducido en un líquido de mojado con el que no reacciona. Dado que se pueden utilizar líquidos con diferentes tamaños moleculares, es posible obtener la distribución de tamaño de poro de forma experimental. Para estas determinaciones se pueden utilizar materiales de baja porosidad como los carbonizados (18).

La calorimetría de inmersión ha sido utilizada desde hace varios años para hacer evaluaciones precisas de las interacciones energéticas superficiales de algunos sólidos (19). El sólido poroso también se puede poner en contacto con una solución y en este caso la entalpía de inmersión involucra varios tipos de interacción entre los que se encuentra la interacción específica del soluto que se busca retener con el sólido.

En la cuantificación del calor que se desarrolla en la inmersión del sólido en un determinado líquido, los datos no están referidos en términos del adsorbato como en el caso de los calores de adsorción, ya que es más difícil medir la cantidad de líquido adsorbido, consecuentemente los datos de calor de mojado se expresan en unidades de energía por unidad de masa del adsorbente involucrado. Para calores de inmersión altos se asume una gran capacidad de adsorción del sólido.

Así mismo, cuando se desea tener información sobre los efectos térmicos que se presentan entre el sólido y el líquido, se pueden utilizar soluciones de ácidos, bases y otros solutos para conocer la interacción energética con grupos funcionales que se encuentren en la superficie del sólido. Se puede entonces, por ejemplo relacionar la acidez total de un sólido ácido, con la entalpía generada por la inmersión de este en una fase acuosa que contiene una molécula sonda, el calor generado en la inmersión del sólido en la solución acuosa se relaciona con el número de sitios activos ácidos contenidos en el sólido (20).

2. Metodología

Los carbonizados de huesos de pollo, bovino y porcino son materiales adsorbentes que pueden reducir la carga contaminante de diferentes iones y moléculas en solución conociendo sus propiedades texturales y químicas. Teniendo en cuenta lo anterior, el desarrollo de éste trabajo pretende responder las siguientes preguntas:

¿Es necesario que los huesos de animal sufran modificaciones a través de la carbonización para que puedan ser empleados como adsorbentes?

¿Cuál es la influencia de la temperatura y la presencia de gases como el nitrógeno y el dióxido de carbono en la obtención de carbonizados de hueso y en las propiedades texturales y químicas de dichos materiales?

¿Qué relación existe entre las propiedades texturales y químicas de los carbonizados de hueso y la capacidad de adsorción de sustancias como el 4-nitrofenol?

¿Cuál es la energía que se manifiesta en la interacción entre el carbonizado de hueso y la solución acuosa de 4-nitrofenol?

Para resolver estas preguntas se ha propuesto emplear la siguiente metodología:

2.1 Obtención de carbonizados

Los carbonizados se prepararon a partir de huesos de pollo, bovino y porcino se tratados preliminarmente (procesos de lavado, secado, molienda y tamizado) para eliminar residuos de grasa y alcanzar un tamaño de partícula de 2 mm. Los huesos se trataron térmicamente en atmósfera de N_2 y CO_2 en un reactor tubular a $500^\circ C$ y $800^\circ C$ durante dos horas a una velocidad de calentamiento de $3^\circ C \text{ min}^{-1}$.

2.2 Caracterización

Para caracterizar los carbonizados se emplearon diferentes técnicas, entre ellas, la adsorción física de nitrógeno a 77 K en un equipo automático Autosorb 3B, Quantachrome Co y la determinación de grupos básicos totales siguiendo el método de Boehm (21).

Para las isotermas de adsorción a 77 K se siguen los siguientes pasos:

- Muestras desgasificadas a 250°C durante 24 horas.
- Adsorción física de N₂ a 77 K en un equipo Autosorb 3B, Quantachrome Co.
- Áreas superficiales son calculadas mediante el modelo de B.E.T.

Para determinar lo grupos básicos totales:

- Se pone en contacto 1 g de carbonizado con 50 mL de HCl 0,1 N en agitación constante durante 7 días y posteriormente se realizan titulaciones potenciométricas con NaOH.

2.3 Ensayos de adsorción

Para llevar a cabo los ensayos de adsorción se pusieron en contacto 100 mg de hueso y de cada uno de los carbonizados con 25 mL de solución de 4-nitrofenol a diferentes concentraciones durante un periodo de 8 días, con agitación constante a 100 rpm y a temperatura de 20 °C. Las cantidades del soluto en solución se analizaron por espectrofotometría UV-vis en un espectrofotómetro Genesys 10 UV a una longitud de onda de 316 nm.

2.4 Lavado y secado de las muestras

Antes de realizar la determinación de las entalpías de inmersión, se realizó un tratamiento preliminar (lavado y secado) a los carbonizados para eliminar impurezas que hayan podido quedar retenidas en la superficie de los sólidos.

2.5 Entalpías de inmersión

Se realizaron las determinaciones de la entalpía de inmersión de los carbonizados en agua, tolueno, isopropanol y soluciones de 4-nitrofenol.

Para determinación de las entalpías de inmersión se utilizó un microcalorímetro de conducción de calor con una celda calorimétrica en acero inoxidable. Se adicionó a la celda 8 mL del líquido de mojado, se pesó 0.100 mg del carbonizado y se introdujo en una ampolla de vidrio, la cual se ubicó dentro de la celda. Se dejó estabilizar la línea base e inició el registro del potencial eléctrico por un periodo de aproximadamente 15 minutos tomando lecturas de potencial cada 20 segundos; se efectuó luego la inmersión del sólido en la solución y se registraron los cambios térmicos resultantes hasta que se estabilizó nuevamente la línea base, una vez transcurrido dicho tiempo se realizó la calibración térmica.

2.6 Soluciones de 4-nitrofenol.

Las soluciones de 4-nitrofenol se prepararon con reactivo grado analítico Merck®, utilizando agua destilada a 30°C. El rango de concentraciones empleado para determinar las entalpías de inmersión varió entre 50 y 500 mg/L.

2.7 Nomenclatura de las muestras

La nomenclatura que se utilizó para materiales precursores corresponde a HA, HB y HP que representan el hueso de pollo, el hueso de bovino y el hueso de porcino respectivamente.

La nomenclatura para los carbonizados fue la siguiente: HAN8, HBN8 Y HPN8 para las muestras tratadas con N₂ a 800°C, HAC8, HBC8, y HPC8 para las muestras tratadas con CO₂ a 800 °C y HAC5, HBC5, y HPC5 para las muestras tratadas con CO₂ a 500 °C. En esta nomenclatura las letras HA, HB y HP corresponden al precursor de ese carbonizado, es decir, hueso de pollo, bovino y porcino respectivamente y las terminaciones N8, C8 y C5 corresponden a los tratamientos térmicos, es decir, nitrógeno a 800 °C, dióxido de carbono a 800 °C y dióxido de carbono a 500 °C respectivamente.

Por ejemplo, la muestra HBN8 corresponde al carbonizado de hueso de bovino en atmósfera de nitrógeno a 800 °C.

3. Resultados y discusión

3.1 Áreas superficiales de los carbonizados preparados a 500 y 800 °C.

El área superficial de los carbonizados se determinó por el método B.E.T. y los valores de volumen de poro fueron obtenidos por el método B.J.H. en la rama de adsorción en donde no se presenta efecto de bloqueo de poro (22). Los carbonizados tratados a 500 y 800 °C en atmósferas de N_2 y CO_2 tienen características similares, se ajustan a las isothermas tipo IV propias de los sólidos mesoporosos, presentan condensación capilar a presiones medias, con ciclos de histéresis H3 asociados a las geometrías de los capilares forma de hendidura abierta con paredes paralelas y de cuerpos anchos, cuellos cortos y estrechos (23, 24, 25). Los carbonizados que tienen una mayor área superficial son las muestras HBC5, HBN8 y HAN8, lo cual permite evidenciar el desarrollo de porosidad con el tratamiento térmico suministrado.

En las Figuras 3 y 4 se muestran las isothermas de adsorción de nitrógeno a 77 K obtenidas para las muestras HBN8, HBC8 y HBC5.

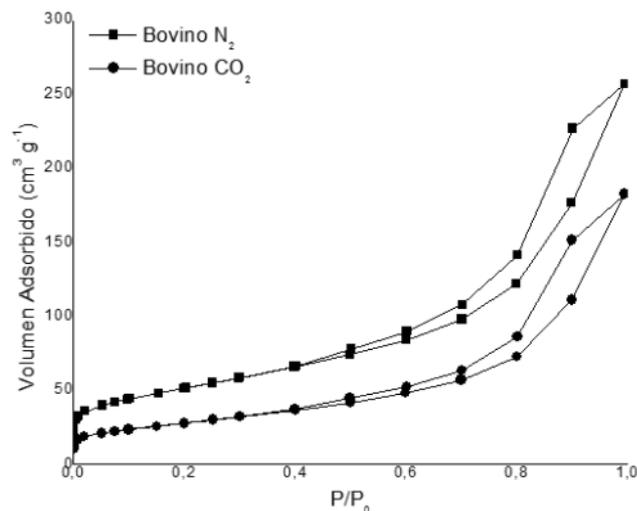


Figura 3. Isothermas de adsorción de N_2 a 77 K muestras HBN8 y HBC8.

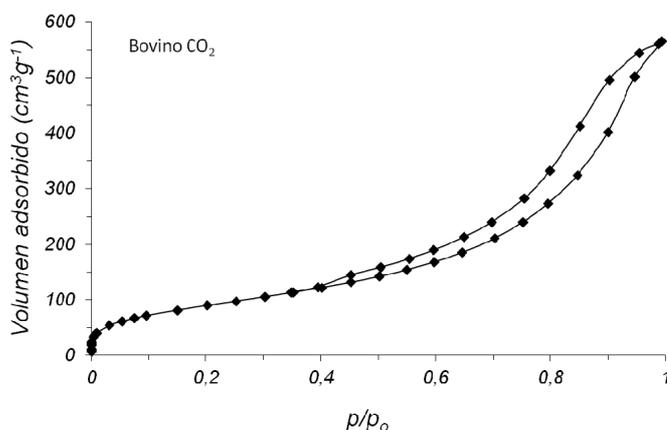


Figura 4. Isotherma de adsorción de N_2 a 77 K muestra HBC5.

En la Tabla 1 se muestran los parámetros texturales obtenidos para todos los carbonizados.

Tabla 1. Propiedades texturales de los carbonizados.

Muestra	Area superficial (m^2/g)	V_0 (cm^3/g)	V meso (cm^3/g)	V Total (cm^3/g)
HBN8	180	0,06	0,21	0,27
HPN8	104	0,04	0,22	0,26
HAN8	127	0,03	0,15	0,18
HBC8	99	0,03	0,14	0,17
HPC8	114	0,04	0,15	0,19
HAC8	81	0,02	0,16	0,18
HBC5	327	0,09	0,68	0,78
HPC5	99	0,03	0,18	0,21
HAC5	121	0,04	0,23	0,27

3.2 Determinación de grupos básicos totales muestras a 500°C y 800°C.

Se determinaron los grupos básicos totales de las muestras preparadas en atmósfera de CO_2 a 500 y 800°C. En las muestras tratadas a 500 °C se determinó un contenido de grupos básicos totales entre 0,30 y 0,40 mmol/g, siendo las muestras HBC5 y HPC5 las de mayor contenido. Los valores son muy similares a los que se encontraron para las muestras preparadas a 800 °C debido a que éstas contienen grupos básicos totales entre

0,35 y 0,40 mmol/g. Esto muestra que el tratamiento térmico a diferentes temperaturas en atmósfera de CO_2 no afectó significativamente la química superficial de los carbonizados y que siguen siendo aptos para la adsorción de 4-nitrofenol. Las muestras tratadas con N_2 a 800°C presentan un mayor contenido de grupos básicos totales (de 0,42 a 0,50 mmol/g) lo cual permite observar pequeñas diferencias de la química superficial de los materiales al ser preparados con diferentes agentes químicos (N_2 y CO_2) a una misma temperatura.

3.3 Ensayos de adsorción en soluciones de 4-nitrofenol.

Las isotermas de adsorción de 4-nitrofenol sobre los huesos de pollo, bovino y porcino muestran que estos materiales adsorben en la máxima concentración de equilibrio valores que varían entre 10,6 y 12,5 mg/g de adsorbente en solución acuosa, tal como se observa en la Figura 5. Esto se debe en gran medida a la porosidad insipiente de la matriz ósea, la cual se desarrolla empleando los tratamientos térmicos con nitrógeno y dióxido de carbono a alta temperatura.

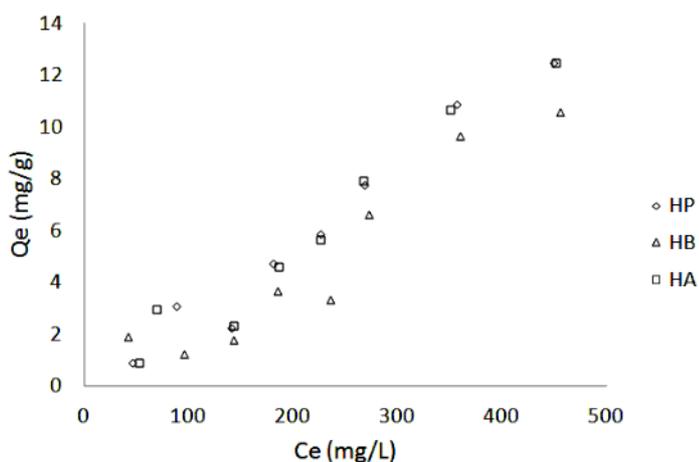


Figura 5. Isotermas de adsorción de 4-nitrofenol sobre huesos.

Sobre los carbonizados de pollo, bovino y porcino, la adsorción de 4-nitrofenol en solución acuosa es superior a la que presentan los huesos, siendo mayor para las muestras tratadas con dióxido de carbono.

La máxima capacidad adsorción de 4-nitrofenol para las muestras tratadas con CO_2 y N_2 a 800°C se encuentra en un rango de 35,1 y 48,1 mg/g como se observa en las

isotermas experimentales (Figuras 6 y 7). Dicha capacidad de adsorción está relacionada no solo con el área superficial de estos materiales sino también con el contenido de grupos básicos totales que interactúan con el adsorbato, que como se mostrará en las relaciones que se establecen entre estos parámetros ejercen una acción cooperativa en la adsorción del 4-nitrofenol.

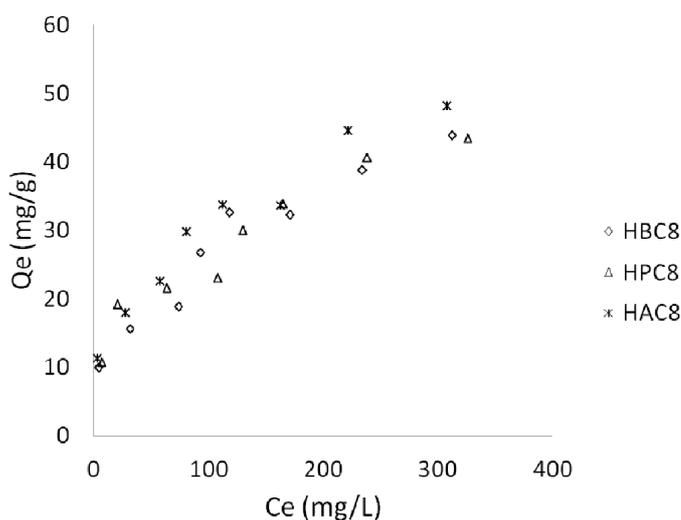


Figura 6. Isotermas de adsorción de 4-nitrofenol en solución acuosa sobre carbonizados en atmósfera de CO_2 a 800°C .

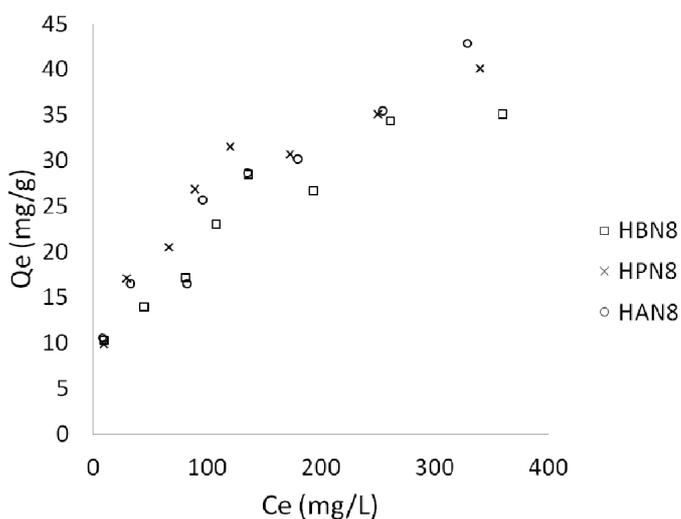


Figura 7. Isotermas de adsorción de 4-nitrofenol en solución acuosa sobre carbonizados en atmósfera de N_2 a 800°C .

Se realizaron los correspondientes ajustes de los resultados experimentales de las isothermas a los modelos de Langmuir, Freundlich y Prausnitz - Radke para cada una de las muestras a 800°C, con la finalidad de describir la capacidad de adsorción de los materiales adsorbentes. Los resultados experimentales que se ajustaron a los tres modelos se evaluaron por el método de mínimos cuadrados con la optimización de Rosenbrok y quasi-Newton. Se consideró para todos los casos que las isothermas que mejor se ajustaron a los datos experimentales son aquellas que presentan un coeficiente de correlación cercano a 1.

Los ajustes a los modelos de Langmuir, Freundlich y Prausnitz - Radke se realizaron empleando las expresiones 1, 2 y 3 que se muestran a continuación:

$$(1) \quad \frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{ob}} + \left(\frac{1}{Q_o}\right) C_e$$

$$(2) \quad \ln Q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e$$

$$(3) \quad \ln \left(\frac{k \cdot C_e}{Q_e} - 1 \right) = \ln \left(\frac{k}{f} \right) + n * \ln C_e$$

En la expresión 1, C_e representa la concentración de equilibrio del adsorbato en unidades de mg/L, Q_e muestra la cantidad de adsorbato adsorbido por unidad de masa de adsorbente expresada en mg/g y Q_o y b son constantes relacionadas con la capacidad máxima de adsorción y la constante de adsorción, respectivamente (26).

En la expresión 2, $\ln C_e$ representa el logaritmo natural de la concentración de equilibrio del adsorbato en unidades de mg/L, $\ln Q_e$ muestra el logaritmo natural de la cantidad de adsorbato adsorbido por unidad de masa de adsorbente expresada en mg/g. Graficando $\ln Q_e$ en función de $\ln C_e$, se obtiene una línea recta con pendiente $1/n$ asociada con la intensidad de adsorción (27).

En la expresión 3, C_e y Q_e tienen el mismo significado que en el modelo de Langmuir y Freundlich, el significado de k y f equivale al de Q_o y b , respectivamente, en tanto que n , constituye un factor empírico de correlación (27).

De acuerdo con los ajustes realizados, se puede observar que los datos experimentales ajustan mejor al modelo de Freundlich en la mayoría de las muestras con respecto a los otros modelos, aunque para algunos sólidos el modelo de PrausnitzRadke muestra

resultados favorables debido a los tres parámetros de ajuste que utiliza. El modelo de Langmuir no tiene los mejores coeficientes de correlación, sin embargo, describe satisfactoriamente la capacidad máxima de adsorción de los sólidos en la mayoría de las muestras. En las Tablas 2 y 3 se muestran los valores de las constantes de los modelos de Langmuir, Freundlich y Prausnitz – Radke.

Tabla 2. Constantes de las isotermas de Langmuir y Freundlich

Muestra	Langmuir			Freundlich		
	Qo (mg/g)	b (L/mg)	R ²	K (L ^{1/n} mg ^{-1/n})	n	R ²
HBC8	56,1	0,010	0,916	0,175	1,008	0,934
HBN8	44,3	0,010	0,941	0,201	1,559	0,924
HPC8	47,5	0,016	0,921	0,149	0,882	0,936
HPN8	43,2	0,019	0,977	0,159	1,045	0,974
HAC8	56,4	0,014	0,939	0,159	0,804	0,956
HAN8	52,7	0,009	0,878	0,145	0,949	0,913

Tabla 3. Constantes de las isotermas de Prausnitz – Radke

Muestra	Prausnitz – Radke			
	K (L/g)	f (mg/g)	n	R ²
HBC8	8,39	6,747	0,573	0,972
HBN8	17,6	4,368	0,602	0,973
HPC8	13,4	7,442	0,620	0,981
HPN8	12,8	8,581	0,646	0,991
HAC8	10,6	9,949	0,610	0,981
HAN8	21,6	3,853	0,565	0,969

La isoterma de Freundlich representa la fisisorción de 4-nitrofenol sobre el material adsorbente, asumiendo que la superficie de este es energéticamente heterogénea y dispone de varios centros activos, en donde las moléculas adsorbidas no tienen

interacciones laterales entre ellas pero si han perdido por lo menos dos grados de libertad (16).

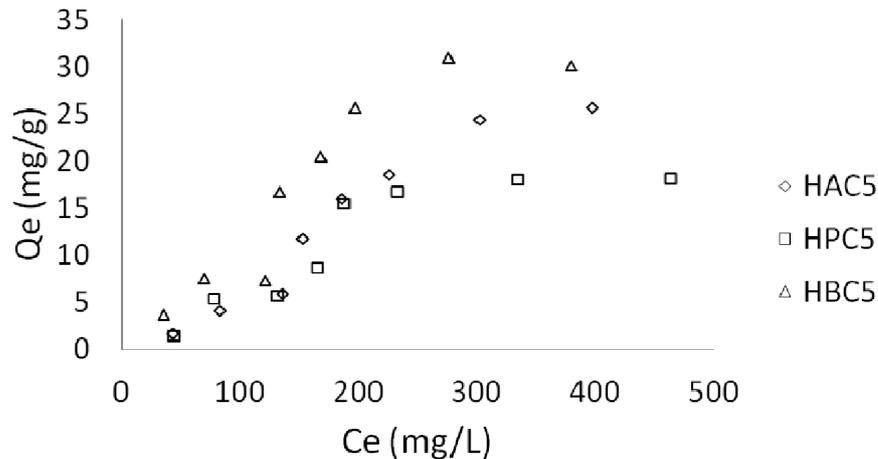


Figura 8. Isotermas de adsorción de 4-nitrofenol en solución acuosa sobre carbonizados en atmósfera de CO_2 a 500°C .

Las isotermas de adsorción experimentales del 4-nitrofenol en los carbonizados, Figura 8, permiten evidenciar que las muestras preparadas a 500°C tienen menor capacidad de adsorción que las muestras preparadas a 800°C tanto en atmósfera de nitrógeno como en dióxido de carbono ya que se encuentran en un rango de 18.1 y 30.1 mg/g. Esto puede atribuirse a que las áreas superficiales que desarrollaron los carbonizados durante el tratamiento térmico a 500°C fueron similares a las muestras preparadas a 800°C pero algunos de sus poros pueden estar bloqueados y no permiten el acceso de las moléculas de 4-nitrofenol.

Es importante resaltar que la adsorción de compuestos como el 4-nitrofenol se produce debido a que se favorecen determinadas interacciones que generan un cambio en el comportamiento del sistema, la cantidad adsorbida se ve afectada entonces por la presencia de grupos superficiales, específicamente al disminuir los grupos ácidos la cantidad adsorbida aumenta, dado que se interfieren menos con los electrones de las capas grafénicas de la superficie del carbonizado (28).

3.4 Relación entre la capacidad de adsorción, el área y la basicidad.

La capacidad de adsorción de 4-nitrofenol no se relaciona de forma sencilla con el área superficial debido a que está limitada por el acceso de estas moléculas orgánicas a la superficie interna y por la química superficial de los carbonizados (29).

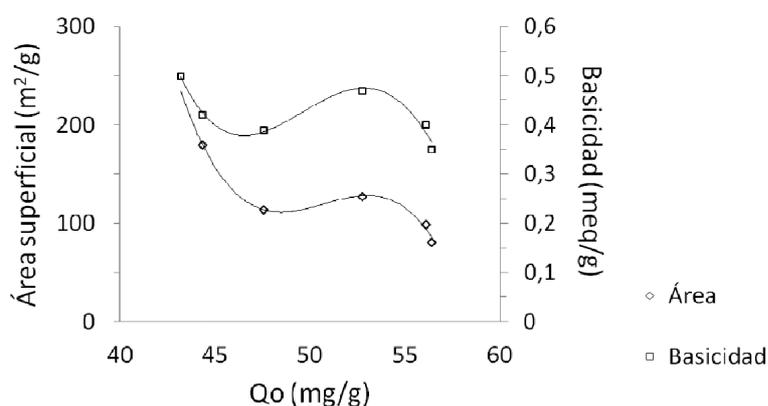


Figura 9. Capacidad de adsorción muestras tratadas a 800°C en función del área superficial.

Como se observa en la Figura 9, la capacidad de adsorción de cada uno de los carbonizados se encuentra relacionada con el área superficial y con el contenido de grupos básicos totales. A partir de las gráficas es posible evidenciar que la capacidad de adsorción de las muestras tratadas a 800°C disminuye con el aumento del área superficial y el contenido de grupos básicos totales. Esto muestra que las características químicas superficiales de los carbonizados ejercen una mayor influencia sobre la adsorción de 4-nitrofenol, dado que establece fuerzas electrostáticas que repelen el adsorbato.

Sin embargo, se observa un comportamiento diferente para las muestras tratadas a 500 °C. Como se muestra en la Figura 10, a medida que aumenta el área superficial, la capacidad de adsorción aumenta sin involucrar necesariamente una disminución en el contenido de grupos básicos totales, es decir, en estas muestras la capacidad de adsorción se ve influenciada en mayor medida por el área superficial, aunque se observa que las capacidades de adsorción de 4-nitrofenol en estos sólidos es menor si se compara con los obtenidos a 800 °C.

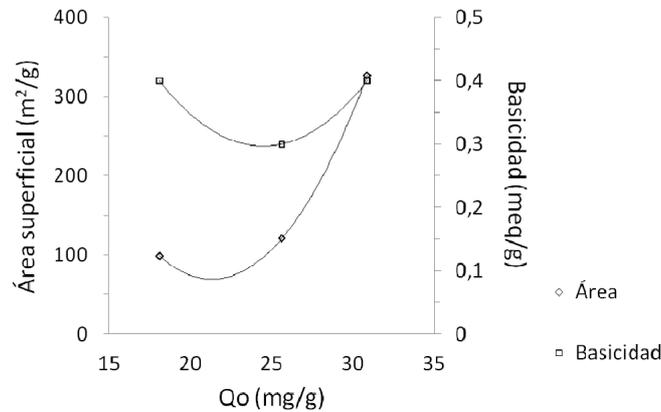


Figura 10. Capacidad de adsorción muestras tratadas a 500°C en función del área superficial.

3.5 Entalpías de inmersión y relación con el área superficial.

Los carbonizados de huesos de pollo, bovino y porcino se caracterizaron calorimétricamente para determinar las entalpías de inmersión en agua, isopropanol, tolueno y soluciones de 4-nitrofenol a diferentes concentraciones. A continuación se muestran los termogramas obtenidos al sumergir el carbonizado HAC5 en agua, isopropanol y tolueno.

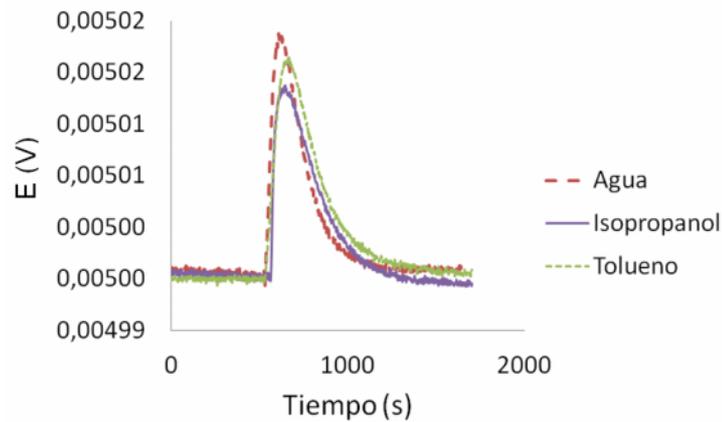


Figura 11. Calorimetrías de inmersión en agua, tolueno e isopropanol muestra HAC5.

En la Figura 11 se observan picos definidos que se generan por el efecto térmico que produce la interacción entre el carbonizado y los diferentes líquidos de mojado; a estos

picos se les evaluó el área bajo la curva para estimar el calor liberado durante la inmersión.

Para las muestras tratadas a 800°C las entalpías de inmersión en agua presentan valores entre -10,9 y -18,9 Jg⁻¹, en isopropanol los valores se encuentran entre -17,5 y -28,1 Jg⁻¹ y en tolueno entre -7,55 y -17,4 Jg⁻¹. Los valores en general son mayores en isopropanol, lo cual muestra una mayor interacción energética entre este solvente y los carbonizados. Sin embargo, las entalpías de inmersión en los tres solventes tienden a disminuir cuando el área superficial de los carbonizados aumenta.

En las muestras tratadas a 500°C los valores de las entalpías de inmersión en los tres solventes son similares entre sí, varían entre -11,4 y -16,7 Jg⁻¹ y son menores en relación a las muestras tratadas a 800°C. Este comportamiento puede ser atribuido a la química superficial de dichos carbonizados, a la baja área superficial y al bloqueo de algunos poros.

Del comportamiento de los dos tipos de muestras se puede inferir que la entalpía de inmersión es el resultado de varias interacciones; en el caso de solventes orgánicos como el tolueno se muestran interacciones de contacto y en el caso del isopropanol y el agua se trata de interacciones específicas (30).

3.6 Relación entre la entalpía y la concentración de las soluciones de 4-nitrofenol.

Las calorimetrías de inmersión en soluciones de 4-nitrofenol muestran un comportamiento similar en las muestras tratadas a 500 y 800°C. Como se observa en las Figuras 12, 13 y 14 cuando aumenta la concentración de las soluciones de mojado las interacciones energéticas también aumentan, en el caso de las muestras tratadas a 500°C el aumento de la entalpía llega hasta la concentración de 300 mg/L, desde la concentración de 400 mg/L y hasta la concentración de 600 mg/L presenta un decremento de los valores de entalpía debido a que las concentraciones exceden la capacidad máxima de adsorción, produciéndose la saturación de los carbonizados. Para estas muestras las entalpías obtenidas varían entre -13,46 y -20,95 Jg⁻¹. En la figura 9 se observan las entalpías de inmersión en soluciones de 4-nitrofenol en función de la concentración para las muestras tratadas a 500°C.

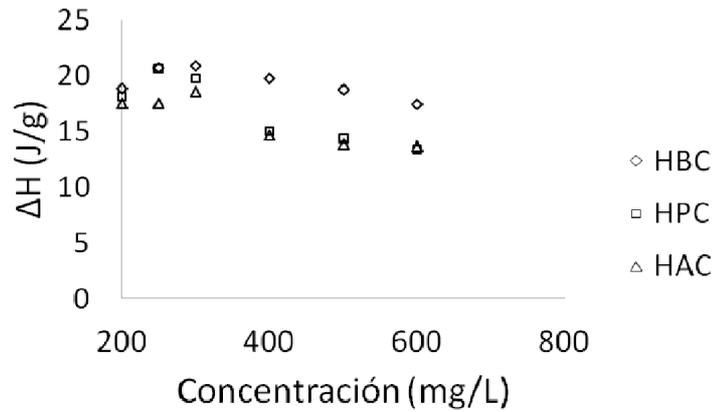


Figura 12. Entalpía de inmersión en función de la concentración 4-nitrofenol muestras a 500°C.

En las muestras tratadas a 800°C las entalpías de inmersión se encuentran entre -7,73 y -42,59 Jg⁻¹. Sin embargo, en estas muestras las entalpías aumentan hasta la concentración de 500 mg/L y presentan un decremento en la última concentración utilizada de 600 mg/L. En estas muestras la interacción energética es mayor debido a que la mayoría de las muestras presentan una mayor superficie interna y un contenido de grupos básicos totales similares a los que presentan las muestras tratadas a 500°C. En las figuras 13 y 14 se observan las entalpías de inmersión en soluciones de 4-nitrofenol en función de la concentración para las muestras tratadas a 800°C con CO₂ y N₂ respectivamente.

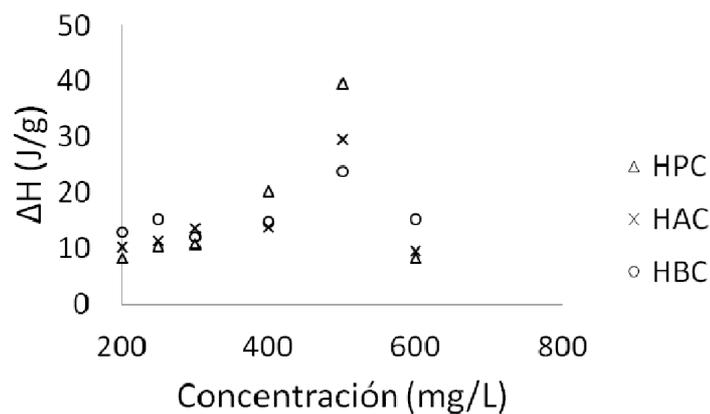


Figura 13. Entalpía de inmersión en función de la concentración 4-nitrofenol muestras a 800°C en CO₂.

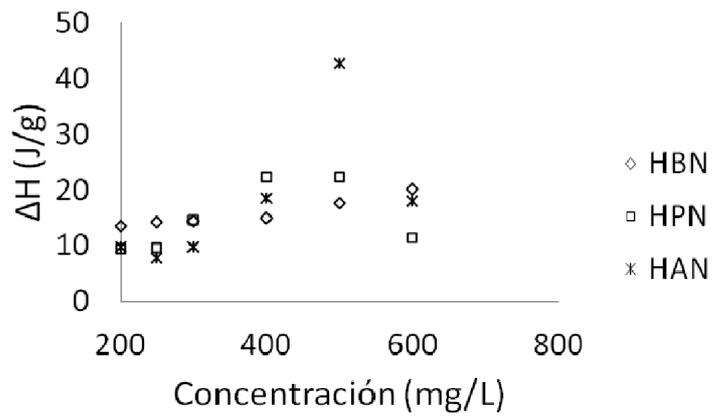


Figura 14. Entalpía de inmersión en función de la concentración 4-nitrofenol muestras a 800°C en N₂.

4. Conclusiones y recomendaciones

4.1 Conclusiones

El tratamiento térmico con nitrógeno y dióxido de carbono que se realizó a los huesos, modificó considerablemente la capacidad de adsorción de 4-nitrofenol de estos sólidos. Sin embargo, es posible emplear la matriz ósea como material adsorbente en soluciones donde el contenido de 4-nitrofenol sea bajo.

El tratamiento térmico realizado a los carbonizados a diferentes temperaturas y con diferentes gases no marca una diferencia considerable en la química superficial pero sí en el área superficial de algunos de los carbonizados, afectando la capacidad máxima de adsorción de 4-nitrofenol, que para las muestras en general se encuentra en un rango de 18,1 y 48,1 mg/L.

Las entalpías de inmersión en agua, isopropanol y tolueno presentan valores entre 7,5 y 28,1 Jg⁻¹ y tienden a disminuir con el incremento del área superficial y el contenido de grupos básicos totales, lo cual muestra que la interacción entre los diferentes sólidos y estos líquidos de mojado depende exclusivamente de las propiedades texturales y químicas.

Las interacciones energéticas entre los carbonizados y las soluciones de 4-nitrofenol son mayores cuando aumenta la concentración de los líquidos de mojado, sin embargo, cuando se emplean concentraciones que superan la capacidad máxima de adsorción las entalpías de inmersión comienzan a disminuir debido a la saturación de los carbonizados, presentando valores entre -13,46 y -20,95 Jg⁻¹ para las muestras tratadas a 500°C y entre -7,73 y -42,59 Jg⁻¹ para las muestras tratadas a 800°C.

4.2 Recomendaciones

Se puede realizar otra serie de tratamientos químicos o térmicos para obtener otro tipo de carbonizados con nuevas características que sean de utilidad para la adsorción de diferentes contaminantes.

Los carbonizados obtenidos se pueden emplear en la adsorción de otro tipo de contaminantes diferentes a los nitrofenoles teniendo en cuenta sus propiedades texturales y químicas.

Bibliografía

- (1) Leyva-Ramos, R., Velasquez-Vargas L., Mendoza-Barron J., Guerrero-Coronado R. Adsorción de salicilato de sodio en solución acuosa sobre carbon activado. *Revista de la Sociedad Química de México*. 46, 159-166 (2002).
- (2) Silvestre-Albero J., Gómez C., Sepúlveda-Escribano A., Rodríguez-Reinoso F. Characterization of microporous solids by Immersion calorimetry. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 187, 151-165 (2001).
- (3) Angel Menéndez J. On the use of Calorimetric Techniques for the Characterization of Carbons. A Brief Review. *Termochimica Acta*, 312, 79-86 (1998).
- (4) S. Dimovic I., Smiciklas I., Plecas a D. Antonovic M. Mitric. Comparative study of differently treated animal bones for Co^{2+} removal. *Journal of Hazardous Materials*. 164 279-287 (2009).
- (5) Chung Chi Chou and Kenneth R. Hanson. Characteristics of Bone Clear Carbon. *Industrial Engineering Chemistry Product Research Development*. 10 (1) 1-9 (1971).
- (6) R. Leyva-Ramos J., Rivera-Utrilla N.A., Medellín-Castillo M., Sanchez-Polo. Kinetic modeling of fluoride adsorption from aqueous solution onto bone char. *Chemical Engineering Journal*. 1-37 (2008).
- (7) Rodríguez – Reinoso F. Activated carbon: structure, characterization, preparation and applications. En: *Introduction to carbón technologies*. Universidad de Alicante (publicaciones). Alicante, España. 60 (1998).
- (8) Prado Cechinel M. A., Ulson de Souza S. M. A. G., Ulson de Souza A. A. Study of lead (II) adsorption onto activated carbon originating from cow bone. *Journal of Cleaner Production*. 65, 342-349 (2014).
- (9) Wei S., Li D., Huang Z., Huang Y., Wang F. High-capacity adsorption of Cr (VI) from aqueous solution using a hierarchical porous carbon obtained from pig bone. *BioresourceTechnology*. 134, 407-411 (2013).

- (10) Moreno – Castilla C., Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon*. 42, 83 (2004).
- (11) Derbyshire F., Jagtoyen M., Andrews R., Rao A., Martín-Gullón I., Grulke E. In *Chemistry and Physics of Carbons* (L. R. Radovic, ed.) Vol. 27, pp. 1-66, Marcel Dekker, (2001).
- (12) Lyklema J. *Fundamentals of Interface and Colloid Science*. Vol. II. Solid-Liquid Interfaces. Academic Press, (1995).
- (13) Cooney D. O. *Adsorption Design for Wastewater Treatment*. CRC Press, (1999).
- (14) Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR). *Reseña toxicológica de los nitrofenoles*. Atlanta, GA: Departamento de Salud y Servicios Humanos de EE. UU., Servicio de Salud Pública (1992).
- (15) Chai Xiaoli, Zhao Youcai. Adsorption of phenolic compound by aged-refuse. *Journal of Hazardous Materials*, 1, 137, 410-417 (2006).
- (16) K. Haghbeen, Raymond L. Legge. Adsorption of phenolic compounds on some hybrid xerogels. *Chemical Engineering Journal*, 1, 150, 1-7 (2009).
- (17) Md. Ahmaruzzaman. Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 143, 48–67 (2008).
- (18) Moreno Piraján J. C., Navarrete L. F., Giraldo L., García V. Adsorción de Fenol y 3-Cloro Fenol sobre carbones activados mediante Calorimetría de Inmersión. *Información Tecnológica*. 18 (3), 71-80 (2007).
- (19) Bohórquez N., Giraldo L., Moreno J. C. Entalpías de Inmersión de Carbones Activados en soluciones Séricas de Carbamazepina. *Información Tecnológica*. 19 (1), 105-117 (2008).
- (20) Betancourt M., Giraldo L., Moreno S., Molina R., Moreno J. C. Relation between immersion enthalpy and the acidity of clay pillared minerals. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 92, 899-904 (2008)
- (21) Boehm H. P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*. 5, 759-769 (1994).

- (22) Rodríguez G. A., Giraldo L., Moreno - Piraján J. C. Evaluación de la señal calorimétrica en una unidad de conducción de calor, como herramienta en la caracterización de carbones activados. *Afinidad. Revista de Química Teórica y Aplicada*. 68, 551, 33-37 (2011).
- (23) Murillo-Acevedo Y.S. 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 de Maestría. Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Colombia. (2011).
- (24) Murillo-Acevedo Y.S., Giraldo L., Moreno-Piraján J.C. *Adsorption Science & Technology*. 8-9, 28, 789-796, (2010).
- (25) García A., Giraldo L., Moreno - Piraján J. C. Adsorción de 4-nitrofenol desde solución en agua y en tolueno sobre carbonizados de huesos de pollo, bovino y porcino. *Afinidad. Revista de química teórica y aplicada*. 70, 563, 189-194 (2013).
- (26) L. Giraldo, J.C. Moreno. Immersion enthalpy and the constant of Langmuir model in the 3- chlorophenol adsorption on activated carbon. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 100, 2, 695 – 700 (2010).
- (27) Hamdaouia,O., Naffrechoux E. Modeling of adsorptionisotherms of phenol and chlorophenolsonto granular activated carbon. Part II. Models with more than two parameters. *Journal of Hazardous Materials*, 147, 401–411 (2007).
- (28) Murillo-Acevedo Y. S., Giraldo L., Moreno- Piraján J. C. Obtención de materiales porosos a partir de huesos de pollo y porcino para la adsorción de 2,4-dinitrofenol. *Afinidad. Revista de Química Teórica y Aplicada*. 68, 556, 447-452 (2011).
- (29) Giraldo L., Moreno - Piraján J. C. Variación en la capacidad de adsorción y en la entalpía de inmersión de carbones activados en soluciones acuosas de fenol y 3-cloro fenol. *Afinidad. Revista de química teórica y aplicada*. 69, 552, 129-135 (2011).
- (30) Navarrete L. F., Giraldo L., Moreno - Piraján J. C. Influencia de la química superficial en la entalpía de inmersión de carbones activados en soluciones acuosas de fenol y 4-nitrofenol. *Revista colombiana de química*. 35, 2, 215 – 224 (2006).