



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Adsorción de Benceno, Hexano y Ciclohexano desde Fase Gas sobre Carbones Activados Granulares Modificados. Estudio Entálpico y de Equilibrio.

Diana Cristina Hernández Monje

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Química
Bogotá, Colombia

2016

Adsorción de Benceno, Hexano y Ciclohexano desde Fase Gas sobre Carbones Activados Granulares Modificados. Estudio Entálpico y de Equilibrio.

Diana Cristina Hernández Monje

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

Directora:

Doctora en Química, Liliana Giraldo Gutiérrez

Línea de Investigación:

Termodinámica

Grupo de Investigación:

Calorimetría

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Química
Bogotá, Colombia

2016

A Dios, que siempre me ha abrazado con sus alas para que pueda volar hacia mis sueños. A mis padres que son mis guardianes en la tierra, mi orgullo, mi motor, un cumulo infinito de amor guardado en dos cuerpos adultos. A mi familia, que me ha formado y me ha hecho este todo hecho de muchas partecitas del alma de mi sangre. A Juan Martín, mi “Capitán Tapón”. A mis amigos, mi familia por elección. A mi directora, la mano abierta y cálida que me guio por este maravilloso camino.

Diana

Agradecimientos

Quiero agradecerle a Dios por regalarme tantas cosas bonitas, entre ellas, la oportunidad de vivir este viaje de aprendizajes profesionales y personales que generan como resultado una persona llena de lecciones maravillosas. A mis padres, por apoyarme, por seguir mis desvelos, mis alegrías, por motivarme, por impulsarme a cumplir mis sueños sin olvidar de dónde provengo, a quienes les debo todo lo que soy ahora, aquellos que me han tendido la mano, han sido la luz de mi camino y me han conducido en el sendero que he recorrido hasta ahora, por medio de esfuerzos y sacrificios que sin duda han realizado con mucho cariño y esmero. A mi abuelita, que llena de amor me lleva en sus oraciones, su alma y su corazón. A mi familia y esa red invisible que nos une. A mis amigos, especialmente a Paola y Yesid, que tanto me han apoyado en este proceso. A mi directora, que alguna vez me dijo que las lecciones de vida se aprenden por ejemplo y contraejemplo: gracias por mostrarme con hechos y palabras que eres un ejemplo a seguir como docente y como persona, por ser siempre tan cálida, amable y comprensiva. Al profesor Juan Carlos, al profesor Fernando y al profesor Pablo, por su apoyo y su impulso académico y personal para llevar a cabo este posgrado. A mis compañeros de laboratorio, que hicieron de ese espacio académico y experimental una experiencia agradable y humana. A la Universidad Nacional de Colombia por ser el alma mater que me abrió las puertas para este proceso de formación que me hace sentir tan orgullosa, a la Universidad de los Andes, y el Convenio Marco entre las Universidades. A todas las personas que de una u otra manera me han aportado para crecer como persona y profesional.

Resumen

Se evaluaron los parámetros superficiales de cinco muestras de carbón activado tratadas térmica (723, 1023 o 1173 K) y químicamente (oxidación con solución de HNO₃ 6M), por medio de la adsorción física de gases de nitrógeno y benceno y la determinación de la entalpía de inmersión sobre benceno, empleando diferentes modelos. Se realizó una caracterización química de las muestras para evaluar el efecto de las modificaciones en la estructura porosa del sólido. A su vez, se determinaron isotermas de adsorción de benceno, ciclohexano y hexano desde fase gas sobre carbones activados granulares modificados de tipo microporoso. Se empleó la ecuación Dubinin-Radushkevich para calcular los parámetros de energía característica E_0 y volumen de microporo W_0 .

Se obtuvieron entalpías de inmersión de los carbones activados en los solventes mencionados (solventes apolares) y en agua y etanol (solventes polares) y a partir de éstas, se calculó el producto E_0W_0 por medio de la ecuación de Stoeckli y Kraehenbuehl. Posteriormente se realizó una correlación de E_0W_0 obtenido por las dos técnicas y se establecieron relaciones con otras características del adsorbato tales como el tamaño molecular, el volumen molar y la constante dieléctrica. Se encontró que las modificaciones realizadas al sólido afectan los proceso de adsorción, viéndose favorecido por las modificaciones térmicas y restringido por los procesos de oxidación realizados para la modificación química. El adsorbato empleado que presentó los mayores valores para el producto E_0W_0 fue el benceno, ya que es el que posee el menor tamaño molecular, menor volumen molar y mayor constante dieléctrica.

Palabras clave: Isotermas de adsorción desde fase gas, entalpía de inmersión, carbón activado, COVs.

Abstract

Surface characterization by adsorption of gases (nitrogen, benzene) and immersion enthalpy determination (benzene) of five activated carbon samples that were treated by heating (723, 1023 or 1173 K) and oxidation with nitric acid 6M, using different models was developed. A chemical characterization of the samples to evaluate the effect of changes in the porous structure of the solid was performed. Besides, determination of gas phase adsorption isotherms of benzene, cyclohexane and hexane on the modified samples was developed. Dubinin-Radushkevich equation allowed to calculate the characteristic energy E_0 and micropore volume W_0 parameters.

On the other hand, immersion enthalpies of activated carbon samples in the three solvents (apolar solvents) and water and ethanol (polar solvents) were determined, the product E_0W_0 was calculated through Stoeckli and Kraehenbuehl equation. Subsequently, a correlation of E_0W_0 by both techniques and other parameters such as molecular size, the molar volume and dielectric constant was established. It was found that modifications affect the solid adsorption process, increasing by temperature changes and restricted by oxidation processes performed for chemical modification. The adsorbate who showed the highest values for the E_0W_0 product was benzene, because it is the one with the smaller molecular size, lower molar volume and higher dielectric constant.

Keywords: Gas phase adsorption isotherms, immersion enthalpy, activated carbon, VOCs.

Contenido

	Pág.
Resumen	IX
Lista de figuras	XIV
Lista de tablas	XVII
Lista de Símbolos y abreviaturas	XIX
Introducción	1
1. Caracterización física de carbones activados	5
1.1 Adsorción física de gases para la determinación de parámetros superficiales .6	
1.1.1 Modelo BET	7
1.1.2 Modelo Dubinin - Radushkevich	9
1.2 Calorimetría de inmersión	10
1.3 Experimentación	11
1.3.1 Isotermas de adsorción de N ₂ a 77 K.	12
1.3.2 Isotermas de adsorción de C ₆ H ₆ a 263 K.	12
1.3.3 Determinación de las entalpías de inmersión de C ₆ H ₆ a 293 K.	13
1.4 Resultados y discusión	14
1.4.1 Isotermas de adsorción de N ₂ a 77 K.	14
1.4.2 Isotermas de adsorción de C ₆ H ₆ a 263 K.	15
1.4.3 Determinación de las entalpías de inmersión en C ₆ H ₆ a 293 K.	17
1.4.4 Determinación de las entalpías de inmersión en C ₆ H ₆ a 293 K.	19
1.5 Conclusiones	21
1.6 Bibliografía.....	22
2. Adsorción de vapores de benceno, ciclohexano y hexano sobre carbones activados modificados	27
2.1 Adsorción física de vapores	27
2.1.1 Determinación de adsorción de vapores en un equipo volumétrico	31
2.1.2 Modelos de adsorción	32
2.1.3 Características de los adsorbatos empleados: Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs).....	34
2.2 Experimentación	38
2.2.1 Encendido.	39
2.2.2 Temperatura de trabajo y limpieza del tanque de almacenamiento.	40

XII Adsorción de Benceno, Hexano y Ciclohexano desde Fase Gas sobre Carbones Activados Granulares Modificados. Estudio Entálpico y de Equilibrio.

2.2.3	Montaje y desgasificación de la muestra.....	40
2.2.4	Carga de adsorbato.	41
2.2.5	Determinación de los puntos de la isoterma de adsorción.	41
2.2.6	Desorción.	41
2.2.7	Apagado.	42
2.3	Resultados y discusión.....	42
2.4	Conclusiones.....	52
2.5	Bibliografía	53
3. Determinación de la entalpía de inmersión de carbones activados granulares modificados en benceno, ciclohexano y hexano.....		57
3.1	La calorimetría de inmersión como técnica para la medida de la interacción adsorbato – adsorbente.	57
3.2	Inmersión de sólidos porosos en líquidos orgánicos.....	58
3.3	Experimentación.....	61
3.3.1	Titulaciones Boehm.	62
3.3.2	Determinación del pH en el punto de carga cero (pH_{pzc}).	62
3.3.3	Determinación de las entalpías de inmersión.....	62
3.4	Resultados y discusión.....	63
3.4.1	Caracterización química (Titulación Boehm y pH en el punto de carga cero) 63	
3.4.2	Calorimetría de inmersión.....	65
3.4.3	Relación de la caracterización química con la entalpía de inmersión..	69
3.5	Conclusiones.....	75
3.6	Bibliografía	76
4. Adsorción de benceno, ciclohexano y hexano sobre carbones activados modificados. Correlaciones entre isotermas de adsorción y entalpías de inmersión.		81
4.1	Adsorción y caracterización calorimétrica de carbones microporosos.	81
4.1.1	Teoría de potencial de Polanyi.....	81
4.1.2	Teoría de llenado de microporos y modelo de Dubinin - Radushkevich	82
4.1.3	Microporosidad y caracterización calorimétrica.....	84
4.2	Experimentación.....	84
4.3	Resultados y discusión.....	85
4.3.1	Isotermas de adsorción desde fase gas y determinación de los parámetros E_0W_0	85
4.3.2	Determinación de las entalpías de inmersión y el parámetro E_0W_0	89
4.3.3	Correlación de los parámetros E_0W_0	93
4.4	Conclusiones.....	99
4.5	Bibliografía	101
5. Conclusiones y recomendaciones		105
5.1	Conclusiones.....	105
5.2	Recomendaciones.....	106

A. Anexo: Producto obtenido.....	107
B. Anexo: Participación en eventos nacionales e internacionales	109

Lista de figuras

Pág.

CAPÍTULO 1

Figura 1-1. Curva del potencial eléctrico en función del tiempo de la inmersión del carbón activado CAG1173 en benceno.	18
--	----

CAPÍTULO 2

Figura 2-1. Tipos de isothermas	30
Figura 2-2. Estructura del benceno.	35
Figura 2-3. Estructura del ciclohexano.	36
Figura 2-4. Estructura del hexano.	37
Figura 2-5. Esquema del sortómetro de construcción local empleado para la determinación de las isothermas de trabajo.	39
Figura 2-6. Diagrama de encendido del sortómetro.	39
Figura 2-7. Diagrama de ajuste de temperatura de trabajo y limpieza del tanque de almacenamiento.....	40
Figura 2-8. Diagrama de montaje y degasificación de la muestra.....	40
Figura 2-9. Diagrama para la carga de adsorbato en el sortómetro.....	
Figura 2-10. Diagrama para la determinación de los puntos de la isoterma de adsorción.	41
Figura 2-11. Diagrama para la realización de la desorción.....	41
Figura 2-12. Diagrama para la realización del apagado del equipo.	42
Figura 2-13. Relación de la variación del voltaje con respecto al tiempo para el quinto punto de la isoterma de adsorción de hexano en CAON.....	43
Figura 2-14. Relación de la conversión del voltaje (Figura 2-13) en presión con respecto al tiempo, para el quinto punto de la isoterma de adsorción de hexano en CAON.	43
Figura 2-15 (a). Isotherma de adsorción de benceno, ciclohexano y hexano sobre carbón activado CAG1173.....	44
Figura 2-15 (b). Isotherma de adsorción de benceno, ciclohexano y hexano sobre carbón activado CAON723.	45
Figura 2-16. Isotherma de adsorción de benceno sobre el carbón activado CAG1173, ajustada a los modelos de Freundlich y Langmuir.....	46

Figura 2-17. Isotherma de adsorción de ciclohexano sobre el carbón activado CAON, ajustada a los modelos de Freundlich y Langmuir.	47
Figura 2-18. Isotherma de adsorción de hexano sobre el carbón activado CAON1023, ajustada a los modelos de Freundlich y Langmuir.	47
Figura 2-19. Relación entre la constante de Freundlich (K_f) y la capacidad máxima de adsorción en la monocapa (n_m) obtenida del modelo de Langmuir.	51

CAPÍTULO 3

Figura 3-1. Termograma de la inmersión del carbón activado en CAON1023 en ciclohexano.	66
Figura 3-2. Termogramas muestra CAG1173 en líquidos de mojado apolares.....	67
Figura 3-3. Termogramas muestra CAG1173 en líquidos de mojado polares.....	68
Figura 3-4. Relación entre el tamaño molecular de los solventes apolares y la entalpía de inmersión de los carbones activados en estos.....	69
Figura 3-5. Relación entre la entalpía de inmersión de los carbones activados en los solventes apolares y el pH en el punto de carga cero (pH_{PZC}).	70
Figura 3-6. Relación entre el factor hidrofóbico y la entalpía de inmersión de los carbones activados en agua (solvente polar) y en benceno (solvente apolar).....	72
Figura 3-7. Relación entre la entalpía de inmersión de los carbones activados en agua y benceno y la acidez total.	73
Figura 3-8. Relación entre la entalpía de inmersión de los carbones activados en agua y benceno y la basicidad total.	73
Figura 3-9. Esquema de los sitios ácidos y básicos del carbón activado.	75

CAPÍTULO 4

Figura 4-1. Curvas características hipotéticas para dos vapores	82
Figura 4-2. Representación gráfica de la ecuación de Dubinin-Radushkevich para la adsorción de hexano sobre CAON1023.	85
Figura 4-3. Relación entre el volumen de microporo y los parámetros E_0W_0 para todas las isothermas con los adsorbatos de trabajo.	87
Figura 4-4. Relación entre el tamaño molecular de los adsorbatos y el volumen de microporo de las muestras de trabajo.....	88
Figura 4-5. Relación entre el área superficial específica de los carbones activados de estudio y la entalpía de inmersión sobre benceno.	91
Figura 4-6. Relación entre la entalpía de inmersión y el parámetro W_0	92
Figura 4-7. Correlación de los parámetros E_0W_0 obtenidos a partir de la entalpía de inmersión y de la isoterma de adsorción sobre los carbones activados modificados.	94
Figura 4-8. Relación entre el volumen molar de los adsorbatos y los parámetros E_0W_0	96
Figura 4-9. Relación entre la constante dieléctrica de los adsorbatos y los parámetros E_0W_0	98

Figura 4-10. Relación entre el factor hidrofóbico y los parámetros E_oW_o para cada uno de los adsorbatos.....98

Lista de tablas

Pág.

CAPÍTULO 1

Tabla 1-1. Parámetros texturales de los carbones activados determinados por medio de isotermas de N_2 a 77 K (33).	14
Tabla 1-2. Determinación del área superficial específica por isotermas de adsorción de benceno a 263 K para los carbones activados de trabajo.....	16
Tabla 1-3. Área superficial accesible de los carbones activados en benceno a 293 K.	18
Tabla 1-4. Áreas superficiales obtenidas para N_2 y C_6H_6 por isotermas de adsorción y calorimetría de inmersión.	20

CAPÍTULO 2

Tabla 2-1. Propiedades de los adsorbatos de trabajo.....	44
Tabla 2-2. Parámetros obtenidos del ajuste a los modelos de Langmuir y Freundlich para las isotermas benceno sobre los carbones activados modificados.	48
Tabla 2-3. Parámetros obtenidos del ajuste a los modelos de Langmuir y Freundlich para las isotermas ciclohexano sobre los carbones activados modificados.	49
Tabla 2-4. Parámetros obtenidos del ajuste a los modelos de Langmuir y Freundlich para las isotermas hexano sobre los carbones activados modificados.	50

CAPÍTULO 3

Tabla 3-1. Densidad de grupos superficiales determinados por titulación Boehm y punto de carga cero (16).	63
Tabla 3-2. Entalpías de inmersión de los carbones activados en los solventes escogidos en este trabajo.....	66

CAPÍTULO 4

Tabla 4-1. Parámetros E_o , W_o y su respectivo producto E_oW_o , obtenidos de las gráficas de la ecuación DR.....	86
Tabla 4-2. Entalpías de inmersión de los carbones activados en los solventes de trabajo y la relación E_oW_o determinada por la relación matemática de Stoeckli- Kraehenbuehl. .	90
Tabla 4-3. Constantes de los líquidos de mojado a 293 K.....	92

Lista de Símbolos y abreviaturas

Abreviatura Término

OMS	Organización Mundial de la Salud
CAI	Contaminación de aire interior
COVs	Compuestos orgánicos volátiles
TVFM	Teoría de llenado de volumen de microporo
E_o	Energía característica
W_o	Volumen de microporo
CAs	Carbones activados
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
BET	Modelo propuesto por Brunauer, Emmet y Teller
p^o	Presión de saturación del adsorbato
p	Presión de equilibrio
n	Cantidad de moles adsorbidas
E_1	Energía media de adsorción en la monocapa
E_2	Energía de adsorción de las capas subsiguientes a la monocapa
n_m	Capacidad máxima de adsorción en la monocapa
C	Constante modelo BET
A_{BET}	Área superficial determinada por el modelo BET
DR	Dubinin - Radushkevich
S	Área accesible al líquido que interactúa con el sólido
H_i	Entalpía de inmersión experimental
h_i	Entalpía de inmersión específica
CAG	Carbón activado granular
CAON	Carbón activado granular oxidado con una solución de HNO ₃ 6M.
CAG1173	Carbón activado granular tratado a 1173 K en atmósfera inerte (N ₂)
CAON1023	Carbón activado granular tratado a 1023 K y oxidación con HNO ₃ 6M.
CAON723	Carbón activado granular tratado a 723 K y oxidación con HNO ₃ 6M.
V_{meso}	Volumen de mesoporos
b	Constante de Langmuir
K_f	Constante de Freundlich
V	Voltaje
t	Tiempo
T	Temperatura
q^{isost}	Calor isostérico
θ	Grado de llenado de microporos
α	Coeficiente de expansión térmica
β	Coeficiente de afinidad del adsorbato

X Adsorción de Benceno, Hexano y Ciclohexano desde Fase Gas sobre Carbones
X Activados Granulares Modificados. Estudio Entálpico y de Equilibrio.

Abreviatura Término

V_m	Volumen molar
S_{ext}	Superficie externa
pH_{PZC}	pH en el punto de carga cero.
Q_{inm}	Energía de inmersión
R	Constante de los gases

Introducción

Las actividades de la vida diaria hacen que la mayoría de las personas pasen gran parte de su tiempo en espacios cerrados (colegios, oficinas, industrias, viviendas, guarderías, centros comerciales, etc.). La calidad del aire de tales lugares es importante puesto que si no está en óptimas condiciones puede afectar la salud de aquellos que permanecen en estos recintos; tanto así, que la OMS ha estimado que se presentan aproximadamente 2 millones de muertes por año atribuidas a la contaminación del aire interior (CAI) (1); y clasifica esta situación como el décimo factor de riesgo evitable en importancia para la salud de la población en general.

Los contaminantes son de distintos orígenes: derivados de la combustión, agentes y procesos biológicos, gases y compuestos orgánicos volátiles (COVs). Los COVs son una clase muy diversa de contaminantes químicos, de modo que entre 50 y 300 compuestos se pueden encontrar en entornos de aire interior distintos a los de tipo industrial (2).

En el marco del desarrollo de tecnologías que promuevan la depuración de sistemas contaminados se ha intentado desarrollar materiales que permitan la remoción de estos compuestos que no sólo afectan la calidad del aire sino también la salud de las personas que están expuestas a ellos. Frente a este inconveniente se ha empleado el proceso de adsorción como una alternativa para la purificación de fuentes de aire empleando carbón activado, zeolitas, gel de sílice entre otros; de los cuales el carbón activado ha sido ampliamente utilizado, debido a su alta capacidad de adsorción y selectividad (2,3).

Teniendo en cuenta lo anterior, el hecho de caracterizar carbones activados que permitan adsorber sustancias en fase gas que se encuentran dentro de la categoría de los COVs, permite conocer la interacción que hay entre este tipo de compuestos con el material adsorbente (4). Para analizar tal interacción, los compuestos seleccionados fueron benceno, hexano y ciclohexano, puesto que a nivel industrial se han utilizado ampliamente en un gran número de productos para el hogar como como pinturas, barnices, ceras, disolventes, detergentes o productos de limpieza (5); en cuanto a su estructura química, se eligieron porque son moléculas con seis átomos de carbono que difieren en su disposición y tamaño molecular, puesto que el benceno es un compuesto aromático, el ciclohexano es un compuesto alifático de cadena cerrada mientras que el hexano es un compuesto alifático de cadena abierta.

Debido a que los carbones activados son en su mayoría microporosos, la teoría de llenado de volumen de microporo (TVFM) (6) describe adecuadamente la adsorción en éstos, y afirma que la propiedad fundamental que determina la capacidad de adsorción de un sólido microporoso, no es su superficie específica sino el volumen de microporo (7), el cual se llena asumiendo el adsorbato como un líquido (8). De esta teoría se han derivado varios modelos matemáticos, entre los cuales se encuentra el modelo de Dubinin-Radushkevich, que permite realizar una descripción de la adsorción en sólidos microporosos. A través de esta ecuación se pueden calcular parámetros como la energía característica (E_0) y volumen de microporo (W_0), basados en las isothermas de adsorción.

Otra técnica que permite evaluar las interacciones sólido-adsorbato y parámetros asociados con el área superficial del sólido es la calorimetría de inmersión, ya que la entalpía de inmersión obtenida es función del adsorbato y del sistema microporoso (9). De acuerdo a lo anterior, Stoeckli y Kraehenbuehl propusieron una relación matemática donde se evidencia que existe una proporcionalidad entre dicha entalpía de inmersión y la energía característica y, por ende una correlación

con el sistema microporoso (8). A su vez, permite estudiar el efecto de la química superficial sobre la capacidad de adsorción del carbón activado, ya que es una técnica de tipo termodinámico que permite evaluar los efectos térmicos que se presentan al poner en contacto un sólido con un solvente y así conocer la energía involucrada en las interacciones entre el material poroso y el líquido de mojado (10-12).

En este trabajo se evalúan diferentes parámetros mediante adsorción sobre carbones activados de vapores de benceno, ciclohexano y hexano y entalpías de inmersión de los sólidos en estos compuestos en fase líquida; se establecen correlaciones para determinar la influencia de las características texturales y químicas de los carbones activados y de los adsorbatos en el proceso de adsorción, que se manifiestan en la energía del proceso y la superficie microporosa disponible para la interacción adsorbente–adsorbato. Se trabajaron cinco muestras de carbón activado sometidas a tratamiento térmico y/o químico, con los adsorbatos mencionados: benceno, hexano y ciclohexano.

Bibliografía

1. WHO, 2009. *Global health risk: mortality and burden of disease attributable to select major risk*. [pdf] Disponible en www.who.int/healthinfo/global_burden_disease/globalhealthrisk_report_front.pdf [Fecha de acceso enero 14 de 2016].
2. Gallego, E.; Roca, F.J.; Perales, J.F.; Guardino, X, 2013. Experimental evaluation of VOC removal efficiency of a coconut shell activated carbon filter for indoor air quality enhancement. *Building and Environment*. 67, pp. 14-25.
3. Li, L.; Liu, S.; Liu, J., 2011. Surface modification of coconut shell based activated carbon for the improvement of hydrophobic VOC removal. *Journal of hazardous materials*. 192, pp. 683-690.
4. Rodríguez-Reinoso F., 2007. El carbón activado como adsorbente universal, En: *Sólidos porosos preparación, caracterización y aplicaciones*. Bogotá: Ediciones Uniandes. pp. 1-42.

5. Sarigiannis, D. A.; Karakitsios, S. P.; Gotti, A.; Liakos, I., Katsoyiannis, L., 2011. A Exposure to major volatile organic compounds and carbonyls in European indoor environments and associated health risk. *Environment international*. 37, pp. 743-765.
6. Dubinin, M. 1975. Physical Adsorption of Gases and Vapors in Micropores. En: *Progress in Surface and Membrane Science*. Nueva York: Academic Press. pp. 1-70.
7. Aguilar G, Díaz L., 2000. Estudio de la microporosidad de carbones activados por adsorción de benceno, ciclohexano y nitrógeno. *Revista de la Sociedad Química de México*. 44, pp. 257 – 265.
8. Martín, J., 1990. Porosidad de carbones. II. Teoría de Polanyi-Dubinin. En: *Adsorción física de gases y vapores por carbones*. Alicante: Universidad de Alicante Publicaciones. pp. 5-80.
9. Stoeckli H, Kraehenbuehl F., 1981. The enthalpies of immersion of active carbons, in relation to the Dubinin theory for the volume filling of micropores. *Carbon*. 19, pp. 353-356.
10. Silvestre-Albero, J.; Gómez de Salazar, C.; Sepúlveda-Escribano, A.; Rodríguez-Reinoso, F., 2001. Characterization of microporous solids by immersion calorimetry. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 187, pp. 151-165.
11. Moreno-Pirajan J.C.; Giraldo L., 2000. Determination of the immersion enthalpy of activated carbon by microcalorimetry of the heat conduction. *Instrumentation Science and Technology*. 28, pp. 171-178.
12. Moreno J.C.; Giraldo, L., 2007. Instrumentación calorimétrica aplicada a la determinación de entalpias de inmersión de sólidos porosos. En: *Sólidos porosos preparación, caracterización y aplicaciones*. Bogotá: Ed. Uniandes. pp. 281-297.

1. Caracterización física de carbones activados

Los carbones activados (CAs) son sólidos que presentan un área superficial y volumen de porosidad elevado, lo cual hace de éstos materiales excelentes adsorbentes tanto en procesos en fase gas como en fase líquida. Los CAs presentan otras ventajas relevantes como su versatilidad en la fabricación, es decir, la posibilidad de modificar su estructura porosa y química superficial con base en los requerimientos establecidos en una aplicación concreta (1-3).

De acuerdo a las recomendaciones de la IUPAC, los poros se clasifican en cuatro grupos: microporos con diámetros inferiores a 2 nm; supermicroporos (entre 1 y 2 nm) ; mesoporos (entre 2 y 50 nm); macroporos (mayores a 50 nm) y el nuevo término de nanoporos que se refiere a aquellas estructuras porosas con una dimensión mayor, que no supere los 100 nm (4). Aunque la mayoría de los procesos de adsorción se llevan a cabo en los microporos como consecuencia de un incremento del potencial de adsorción en las paredes de dichos poros, los meso y macroporos juegan un papel importante en algunos procesos de adsorción puesto que actúan como canales para conducir el adsorbato hacia los microporos (5).

La capacidad adsorbente de un carbón activado se determina de acuerdo a su superficie, la distribución de porosidad y los volúmenes de poros, que pueden ser caracterizados por medio de isotermas de adsorción de gases y vapores; éstas generan información sobre la cantidad adsorbida necesaria para la formación de una monocapa continua sobre el sólido y la determinación de la superficie

específica, teniendo en cuenta el área que ocupa cada molécula de adsorbato en ésta monocapa (6).

La caracterización de los carbones activados se dirige principalmente a la zona de los microporos, ya que son los responsables de la alta capacidad de adsorción y de la energía que se manifiesta en el proceso. La determinación de dicha energía y de la estructura porosa del carbón activado, se pueden obtener a través de isothermas de adsorción de un líquido en fase vapor o mediante la técnica de calorimetría de inmersión (7), ya que la combinación de las dos técnicas permite una imagen detallada de la estructura porosa del carbón activado (8).

De acuerdo a lo anterior, la caracterización de la estructura porosa de un carbón activado es bastante relevante ya que la eficiencia de un carbón activado dependerá en gran medida del área disponible y de la estructura porosa que posea, ya que allí es donde se lleva a cabo el proceso de adsorción física (5).

1.1 Adsorción física de gases para la determinación de parámetros superficiales

La caracterización de sólidos porosos, en el caso de este trabajo carbones activados, se realiza habitualmente mediante la adsorción de un gas o vapor en condiciones isothermas. La isoterma de adsorción se analiza mediante la aplicación de un modelo (son varios los que se encuentran en la literatura) para determinar el llamado volumen de monocapa, a partir del cual se calcula el área específica del carbón activado si se conoce el área ocupada por cada molécula. A continuación se presentan el modelo de BET y el modelo de Dubinin – Radushkevich, que son los que se utilizan con mayor frecuencia para ajustar los datos experimentales de la isoterma.

1.1.1 Modelo BET

Considera que las fuerzas de atracción de van der Waals son las responsables del proceso de adsorción y permiten la interacción adsorbato – adsorbente. Supone una superficie energéticamente uniforme, donde los centros activos son equivalentes y las energías de adsorción por encima de la primera capa formada son equivalentes entre sí, coincidiendo con la energía de condensación; por otro lado las moléculas adsorbidas en la primera capa actúan como sitios de adsorción para las capas subsiguientes, y por debajo de la presión de saturación p^o , fracciones de la superficie se cubren por n número de capas de moléculas adsorbidas (6,9).

De acuerdo a lo anterior, se planteó la siguiente ecuación matemática:

$$\frac{p}{n(p^o - p)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C - 1}{n_m C} * \frac{p}{p^o} \quad (1.1)$$

Donde

$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_2}{RT}\right) \quad (1.2)$$

Ecuación 1: p^o corresponde a la presión de saturación del adsorbato; n a la cantidad de moles adsorbida; n_m es la capacidad de la monocapa en moles y C es un parámetro asociado con la energía de adsorción .

Ecuación 2: E_1 y E_2 corresponden a la energía molar neta de adsorción. Donde E_1 es la energía media de adsorción en la monocapa y E_2 la energía de adsorción de las capas subsiguientes.

Al representar gráficamente $p/n(p^o-p)$ frente a p/p^o se obtiene una línea recta, de la cual se pueden obtener los valores de n_m y C . Para los carbones activados, el rango de linealidad de la gráfica anteriormente descrita se

cumple para valores de presiones relativas entre 0,05 y 0,35. Sin embargo, pueden hacerse modificaciones a dicho rango, debido a que el parámetro C siempre debe ser positivo; de hecho, un alto valor de C (mayor o aproximado a 150) se asocia generalmente con la adsorción de sitios activos de alta energía o al llenado de microporos estrechos (4).

Luego de haber determinado la cantidad adsorbida en la monocapa (mol/g), si se conoce el área que ocupa cada molécula, se puede calcular el área superficial (A_{BET}) por medio de la siguiente expresión (4, 10-12); para este caso, la determinación se realiza con N_2 ya que es el adsorbato generalmente utilizado para obtener A_{BET} (4):

$$A_{BET}(m^2/g) = n_m \frac{mol}{g} * \frac{6,023 * 10^{23} moléculas}{1mol} * \frac{0,162nm^2}{1molécula} * \frac{1 * 10^{-18}m^2}{1nm^2}$$

El modelo BET se emplea frecuentemente para la determinación del área superficial específica de sólidos porosos; sin embargo, presenta algunas limitaciones cuando se intentan caracterizar materiales microporosos, las cuales están relacionadas con la estructura porosa, ya que es selectiva frente a la forma y tamaño molecular. Por otro lado, este modelo tiene inconvenientes relacionados con la probabilidad de sobreestimar o subestimar el área que posee el sólido, puesto que si las moléculas ingresan a una estructura porosa donde no se pueden acomodar a lo ancho con otra molécula, se asumiría que la molécula estaría parcial o totalmente rodeada por el área superficial interna del poro y por ende, estaría cubriendo un área dos veces mayor a la que cubriría en una superficie plana; también podría ocurrir el caso en que las moléculas se introducen en poros más grandes en donde se puedan organizar más de dos moléculas a lo ancho, en este caso se estaría sobreestimando el área de carbón activado, ya que las moléculas ubicadas al centro del poro no estarían cubriendo superficie del sólido (13-15).

Sin embargo, a pesar de las limitaciones anteriormente mencionadas, el modelo BET es bastante útil para caracterizar y comparar diferentes sólidos porosos (4).

1.1.2 Modelo Dubinin - Radushkevich

El modelo de Dubinin-Radushkevich se emplea para la caracterización de la microporosidad de los carbones activados, la cual es relevante puesto que el proceso de adsorción ocurre principalmente en este tipo de poros.

Este modelo se basa en la teoría de llenado de microporos, la cual ha sido ampliamente aplicada para describir la adsorción física de gases y vapores en los microporos de materiales carbonosos adsorbentes (16); ésta supone que el llenado de dichos microporos se presenta en forma de líquido debido a su potencial de adsorción (17).

De la teoría del volumen de llenado de microporos se obtiene la forma lineal de la ecuación de Dubinin-Radushkevich (DR):

$$\log W = \log W_0 - \frac{1}{E_0^2} A^2 \quad (1.4)$$

$$\text{Donde } A = RT \log \frac{p^0}{p} \quad (1.5)$$

De esta forma, una representación de $\log W$ frente a $\log^2(p^0/p)$ será una línea recta, cuya intersección con el eje x, será el valor de $\log W_0$, del cual se determina W_0 , parámetro que según Dubinin, es el más importante y el que mejor caracteriza a un sólido microporoso (18). Luego de determinar el volumen de microporo, se puede calcular el área de microporos conociendo el área ocupada por cada molécula del adsorbato empleado.

El rango de linealidad de la ecuación DR se cumple para valores de presiones relativas entre 10^{-5} y 0,2-0,4; esto ocurre puesto que a presiones menores a 10^{-5} ocurre el llenado de microporos más pequeños o ultramicroporos, mientras que a presiones superiores a 0,4 se lleva a cabo el llenado de mesoporos.

1.2 Calorimetría de inmersión

Aunque el método de adsorción física de gases a baja temperatura es un procedimiento ampliamente empleado en los estudios de caracterización de sólidos porosos, se ha encontrado que la calorimetría de inmersión es una técnica complementaria, ya que permite evaluar cambios producidos no sólo en el área superficial y la estructura microporosa, sino también en la superficie química. Para un sistema sólido – líquido, la entalpía de inmersión no solo se relaciona con el área disponible para el ingreso del líquido sino también con las interacciones específicas entre el sólido poroso y el líquido de inmersión (el estudio de la calorimetría como técnica para evaluar interacciones entre el sólido poroso y el adsorbato se abordará en el capítulo III). El uso de líquidos de mojado no polares, permite que la entalpía de inmersión se utilice en estudios texturales y superficiales para la caracterización de sólidos microporosos como los carbones activados, preparados y modificados por diferentes métodos (8, 19-25). Se ha sugerido en varias ocasiones que esta técnica permite calcular el área superficial de carbones microporosos con la ayuda de una entalpía específica de inmersión Δh_i , obtenida por un material poroso de referencia, así:

$$S = \frac{\Delta H_i}{\Delta h_i} \quad (1.6)$$

S corresponde al área accesible al líquido que interactúa con el sólido, ΔH_i al

cambio en la entalpía experimental y Δh_i al cambio en la entalpía de inmersión específica de un sólido de referencia correspondiente a una superficie abierta no porosa; para el caso de varios materiales carbonosos, se emplea un negro de carbón. Se asume que la energía de inmersión es proporcional al área superficial disponible para el líquido de inmersión para cualquier tamaño y forma de poro (20, 26-28).

La elección del líquido de inmersión para el cálculo del área accesible también es relevante, ya que no debe presentar en lo posible interacciones específicas con los grupos superficiales del sólido y a su vez, debe ingresar fácilmente a la estructura microporosa. Para el caso de los carbones activados el benceno es bastante empleado, ya que se ajusta a las condiciones anteriormente mencionadas. Luego, como se mencionó anteriormente, se determina la energía de inmersión del líquido en la muestra de estudio y se compara con la de un sólido no poroso de composición química similar y de un área superficial conocida (generalmente determinada por el modelo BET, empleando N_2 como adsorbato), la cual se toma como referencia, asumiendo que las áreas determinadas son proporcionales a las entalpías de inmersión (28). Para la inmersión de benceno en negros de carbón, el valor promedio de la entalpía es $-0,114 \text{ J/m}^2$ (8).

De modo que el área superficial accesible se puede calcular por la siguiente expresión (19):

$$S = \frac{-\Delta H_{inm}(\text{J/g})}{-0,114 \text{ J/m}^2} \quad (1.7)$$

1.3 Experimentación

Una muestra de carbón activado granular preparado a partir de cáscara de coco (CAG), del cual una fracción se somete a un proceso de oxidación con una solución de ácido nítrico 6 M (CAOM), dos fracciones del carbón activado oxidado fueron expuestas a tratamiento térmico a 723 K y 1023 K bajo

atmósfera de nitrógeno (*CAON723*, *CAON1023*) y una última muestra se obtiene al someter el carbón activado de partida en atmósfera inerte (N_2), a 1173 K (*CAG1173*).

El CAG presenta un tamaño de partícula de 2 mm, y se lava con agua destilada, posteriormente se seca durante 24 horas a 363 K. Los carbones activados se almacenan en envases plásticos en atmósfera de nitrógeno debidamente cerrados.

1.3.1 Isotermas de adsorción de N_2 a 77 K

Los parámetros texturales de los carbones activados: área superficial y volumen de poros se evalúan por adsorción física de nitrógeno a 77 K en un equipo Autosorb 3B, Quantachrome. El volumen de microporo y las áreas superficiales aparentes, se determinaron mediante los modelos de Dubinin–Radushkevich y BET respectivamente (17, 29-31).

1.3.2 Isotermas de adsorción de C_6H_6 a 263 K

Se llevaron a cabo en un sortómetro de construcción local en el grupo de calorimetría de la Universidad Nacional de Colombia; que cuenta con una capacidad de 5,0 ml en la celda de adsorción.

Se pesa una muestra de 1,000 g del sólido en una celda de vidrio. Luego se incorpora al equipo para realizar el proceso de desgasificación de la muestra, para lo cual se introduce en un horno de desgasificación y se conecta a un autotransformador para regular la temperatura, de modo que alcance valores aproximados a 423 K; se evidencia la desgasificación de la muestra por el mantenimiento de la presión en un rampa de calentamiento. Esta presión debe ser cercana a $2 \cdot 10^{-3}$ mbar.

Posteriormente, con un termostato marca Cole Parmer, se ajusta la temperatura del sistema de adsorción (263 K). Más adelante se abre la válvula del adsorbato para ajustar la presión inicial, luego la de la muestra y se registra el cambio de presión en el tiempo hasta que se haga constante, para finalmente cerrar la válvula de la muestra. La toma de datos se realiza por medio de un software Extech que captura los cambios de presión ocurridos en la celda donde se encuentra el carbón activado. Este procedimiento se repite para cada uno de los puntos de la isoterma hasta alcanzar la presión de saturación del adsorbato.

1.3.3 Determinación de las entalpías de inmersión de C₆H₆ a 293 K

Para la caracterización calorimétrica se realiza la determinación de la entalpía de inmersión de los sólidos porosos en benceno, empleando un microcalorímetro de conducción de calor de construcción local que utiliza termopilas de materiales semiconductores como sensores térmicos y como depósito de calor, un bloque de aluminio en el que se inserta una celda de acero inoxidable de 10 mL de capacidad, en la que se coloca dicha cantidad de solvente a una temperatura de 293 K. Se pesan 0,100 g del carbón activado y se colocan en una ampollita de vidrio (con una capacidad aproximada de 2 mL y un pico frágil en el fondo para asegurar su rompimiento en el momento de la inmersión del carbón activado en el solvente) dentro de la celda calorimétrica y se empieza a capturar el potencial eléctrico de salida de las termopilas por aproximadamente 40 minutos hasta obtener la línea base estable, se realiza la inmersión de la muestra, se registra el aumento de potencial producto del mojado del sólido, se continúa el registro del potencial eléctrico hasta que se regrese nuevamente a la línea base y se procede a realizar la calibración eléctrica (26, 32).

1.4 Resultados y discusión

1.4.1 Isotermas de adsorción de N₂ a 77 K

En la Tabla 1-1, se presentan los parámetros texturales de los carbones activados determinados a partir de las isotermas de N₂ a 77 K, que fueron realizadas y se describen en un trabajo anterior (33). El área superficial fue determinada por el modelo BET; el volumen de mesoporos (V_{meso}) se calculó como la diferencia entre el volumen total y el volumen de microporo; el volumen de microporo (W_o) se evaluó por el modelo D-R.

Tabla 1-1. Parámetros texturales de los carbones activados determinados por medio de isotermas de N₂ a 77 K (33).

Muestra	N ₂		
	Área BET (m ² g ⁻¹)	W _o (cm ³ g ⁻¹)	V _{meso} (cm ³ g ⁻¹)
CAG1173	996	0,36	0,05
CAON1023	935	0,35	0,05
CAON723	903	0,35	0,05
CAG	841	0,34	0,04
CAON	810	0,32	0,05

Para el parámetro de área superficial aparente BET, se evidencian variaciones con las modificaciones químicas y térmicas: para la muestra que se oxida sin tratamiento térmico, el área superficial presenta un detrimento leve del 4% con respecto a la muestra de carbón activado de partida (CAG), generado por la adición de grupos superficiales derivados de la interacción del CAG con la solución de ácido nítrico. Por otro lado, la modificación térmica de las muestras para todos los casos (oxidadas: CAON723, CAON1023 y no oxidada CAG1173) presenta una relación de proporcionalidad entre el aumento del área y la temperatura, de modo que, la muestra tratada a 723 K, presenta un área superficial con un leve incremento del 7% con respecto a la muestra de partida (CAG), a 1023 K, aumenta

en un 11%, mientras que la muestra sometida a mayor temperatura (1173 K) generó un incremento mayor del 18%. Lo anterior, es ocasionado por la remoción de los grupos oxigenados superficiales, en la medida en que se aumenta la temperatura, ya que se considera que los grupos carboxílicos se descomponen entre los 523 y 673 K, las lactonas entre 673 y 923 K y los fenoles entre los 873 y 1073 K y a temperaturas superiores a 1173 K se descomponen los grupos quinona. En cuanto al volumen de microporo se encuentran valores bastante similares, esto indica que probablemente las estructuras porosas presentan dimensiones uniformes cercanas en las muestras empleadas, salvo en CAG1173 y CAON, donde W_o aumenta en un 12% en la muestra sometida a 1173 K, comparada con la oxidada con la solución de HNO_3 que no presenta modificación térmica; lo que puede denotar un rango más amplio de microporosidad, donde haya mayor presencia de supermicroporos, debido al tratamiento térmico que genera un ensanchamiento de los poros a causa de la descomposición selectiva de los grupos funcionales superficiales oxigenados (34. 35). Finalmente, el leve incremento del volumen de la mesoporosidad frente a la muestra de partida, se debe al colapso que presentan las estructuras porosas a causa del HNO_3 y el aumento de la temperatura.

1.4.2 Isotermas de adsorción de C_6H_6 a 263 K.

En la Tabla 1-2, se presentan los valores obtenidos con respecto al área superficial específica (a_s) de cada una de las muestras de carbón activado por medio de isotermas de adsorción de benceno a 263 K. Se determinan partiendo del volumen de microporo obtenido por el modelo de Dubinin – Radushkevich que permite calcular la cantidad adsorbida de la molécula empleada (benceno) asumiendo que en el llenado de poros el adsorbato se comporta como un líquido (4) y, finalmente, conociendo el valor del área media ocupada por cada molécula de adsorbato:

$$A_s = n_{w_o} * N * \sigma_m \quad (1.8)$$

$$a_s = A_s/m \quad (1.9)$$

A_s corresponde al área superficial, n_{w_0} a la cantidad de moles adsorbidas de acuerdo al volumen de microporo obtenido, N es la constante de Avogadro, σ_m es el área promedio ocupada por una molécula de benceno ($0,43 \text{ nm}^2$) (36) y a_s es el área superficial específica (cm^3/g), la cual se expresa por unidad de masa del adsorbente ($1,000 \text{ g}$) (4). Se emplea el benceno puesto que ha sido bastante utilizado para el estudio de la estructura porosa del carbón activado (7).

Tabla 1-2. Determinación del área superficial específica por isothermas de adsorción de benceno a 263 K para los carbones activados de trabajo.

Muestra	W_0 (cm^3/g)	mmol C_6H_6	Área superficial específica (m^2/g)
CAG1173	0,29	3,3	855
CAON1023	0,26	3,0	777
CAON723	0,23	2,6	673
CAG	0,22	2,5	647
CAON	0,21	2,4	622

De la tabla anterior, se obtuvo para el carbón activado de partida un área superficial específica de $647 \text{ m}^2/\text{g}$; al realizar el tratamiento térmico se observa un incremento progresivo en el área superficial en la medida que se aumenta la temperatura de activación, de modo que para el carbón activado oxidado a 723 K se presenta un leve incremento del 4%, sin embargo, al elevar la temperatura a 1023 K el área superficial se incrementa en un 20%; finalmente la muestra sometida a la mayor temperatura de activación (1173 K), aumenta su área superficial en un 32%. Esto quiere decir que efectivamente el tratamiento térmico influye en la estructura porosa del sólido puesto que ocurre una descomposición selectiva de los grupos funcionales superficiales oxigenados de acuerdo a su estabilidad térmica a CO y CO_2 ; a su vez, también se puede generar la apertura de nuevas estructuras porosas junto con el ensanchamiento y ahondamiento de las estructuras ya existentes (34, 35). Con respecto al carbón activado que fue sometido a modificación química, se

evidencia una reducción del 4% en el área superficial con respecto a la muestra original, esta disminución es pequeña, pero implica una menor área disponible para las moléculas que posteriormente serán adsorbidas; esto ocurre por la adición de grupos superficiales oxigenados a causa del proceso de oxidación, lo que conduce a mayores restricciones para el paso del adsorbato a la red porosa.

1.4.3 Determinación de las entalpías de inmersión en C₆H₆ a 293 K.

En la Tabla 1-3 se presentan los valores área superficial accesible para las muestras de trabajo en benceno, determinadas teniendo en cuenta la entalpía de inmersión de los carbones activados de trabajo en benceno. Cabe anotar que los valores de tales entalpías se presentarán en el capítulo III, con las de otros adsorbatos (hexano y ciclohexano) para evaluar las interacciones entre los líquidos de mojado mencionados y los sólidos porosos modificados. La entalpía de inmersión se calcula teniendo en cuenta el área bajo la curva del termograma obtenido por la calorimetría de inmersión de los carbones activados en el líquido de mojado mencionado (Figura 1-1) y posteriormente se determina el área superficial accesible por medio de la ecuación 1.7. El líquido de inmersión empleado para el cálculo de parámetros superficiales no debe presentar en lo posible interacciones específicas con los grupos superficiales y debe entrar fácilmente a los microporos, en el caso del carbón activado, el benceno es una buena opción (28), ya que sus valores de entalpía de inmersión no son modificados por la naturaleza química de la superficie, siendo sensibles solamente a la porosidad disponible (5). Se asume que el área del sólido es proporcional a la energía de inmersión (28).

Figura 1-1. Curva del potencial eléctrico en función del tiempo de la inmersión del carbón activado CAG1173 en benceno.

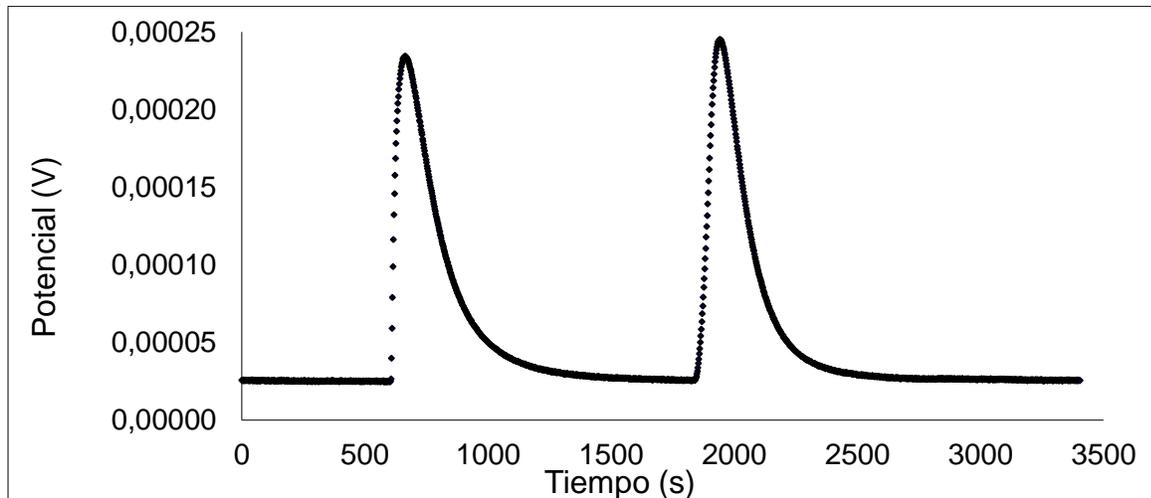


Tabla 1-3. Área superficial accesible de los carbones activados en benceno a 293 K.

Muestra	Área superficial accesible (m ² /g)
CAG1173	1273
CAON1023	1130
CAON723	946
CAG	933
CAON	833

En la Tabla anterior se evidencia nuevamente que los valores mayores de área superficial lo presentan los carbones activados sometidos a activación térmica y éstas aumentan conforme la temperatura de activación incrementa; de modo que la muestra con mayor área superficial aparente es CAG1173 (1273m²/g), evidenciando un incremento del 36% con respecto al área superficial aparente del carbón activado de partida (933 m²/g); seguida de CAON1023 que aumenta en 21% el valor del área superficial obtenida y finalmente la muestra tratada a la

menor temperatura pero que presenta tratamiento térmico (CAON723), manifiesta un área superficial muy similar con respecto a la muestra original, ya que sólo aumenta su valor en 1%. De otro lado, al revisar el área obtenida para el carbón activado tratado con HNO_3 , se evidencia una disminución del área superficial del 11% ($833 \text{ m}^2/\text{g}$). De acuerdo a lo anterior, la realización de tratamiento térmico a alta temperatura favorece el área disponible para el ingreso de las moléculas, en este caso, el benceno, al sólido; mientras que la modificación química restringe el paso de las moléculas a la red porosa; puesto que cómo se mencionó previamente, el aumento de la temperatura ocasiona la remoción de grupos superficiales ya que a 723 K se tienden a remover grupos carboxílicos, a 1023 K se descomponen algunos anhídridos y lactónicos mientras que a 1173 K no sólo se retiran los grupos mencionados anteriormente, sino también carbonilos, fenólicos, etéreos y algunas quinonas. Por otro lado, el tratamiento con la solución de HNO_3 genera una mayor cantidad de grupos superficiales oxigenados tales como los carboxílicos, lactónicos y fenólicos, que dificultan el ingreso de la molécula de benceno a la red porosa e incluso genera inaccesibilidad a ciertas regiones del sólido por la presencia de éstos grupos en los bordes de las capas grafénicas (2).

1.4.4 Determinación de las entalpías de inmersión en C_6H_6 a 293 K.

En la Tabla 1-4 se presenta la relación de los valores para las áreas superficiales determinadas: la primera corresponde al valor del área superficial aparente obtenida por isotermas de adsorción de N_2 a 77 K, empleando el modelo BET; la segunda es calculada teniendo en cuenta el parámetro del volumen del microporo (W_0), obtenido por el modelo de D-R para la adsorción de C_6H_6 a 263 K; la tercera se determina por las entalpías de inmersión de los carbones activados en benceno teniendo en cuenta la entalpía específica de inmersión de un material poroso de referencia.

Tabla 1-4. Áreas superficiales obtenidas para N₂ y C₆H₆ por isotermas de adsorción y calorimetría de inmersión.

Muestra	Área superficial aparente BET (N₂) (m²/g)	Área superficial aparente D-R (C₆H₆) (m²/g)	Área superficial accesible Entalpía de inmersión (C₆H₆) (m²/g)
CAG1173	996	855	1273
CAON1023	935	777	1130
CAON723	903	673	946
CAG	841	647	933
CAON	810	622	833

De acuerdo a la tabla anterior, se observa que los mayores valores de áreas superficiales son los obtenidos por calorimetría de inmersión en benceno, seguido de la adsorción de nitrógeno y finalmente los menores corresponden al área determinada por adsorción de benceno. Estos resultados son consistentes con el hecho de que el acceso a los microporos, sobre todo a los de menor diámetro, depende del tamaño molecular del adsorbato (19); es por esto que, en el caso de las áreas determinadas por adsorción física de gases, las calculadas con benceno como adsorbato, presentan una menor área superficial con respecto a aquellas donde se empleó el nitrógeno, ya que el tamaño molecular y el área ocupadas por el benceno (0,37nm y 0,43nm²) son mayores que las del nitrógeno (0,29 nm y 0,162 nm²); por tanto, el nitrógeno tiene mayor acceso a la estructura porosa y a los poros de menor dimensión, comparado con el benceno. La calorimetría de inmersión generó valores más altos para el área superficial, puesto que la entalpía de inmersión no sólo contempla el ingreso de

las moléculas a la red microporosa del sólido, sino que también tiene una contribución adicional debida al llenado del líquido en los microporos entre las capas en contacto con las paredes del poro (19), lo que aumenta el área disponible para el ingreso del benceno a la estructura del carbón activado, y por ende, el estimado de la cantidad de moléculas adsorbidas. En cuanto a la serie de muestras, se presenta congruencia entre los valores obtenidos; de modo que, los mayores valores son los obtenidos para CAG1173, seguidos de CAON1073, CAON723, CAG y finalmente la muestra oxidada CAON. Lo cual confirma lo que se mencionó anteriormente: la realización de tratamiento térmico a alta temperatura favorece el área disponible para el ingreso de las moléculas, gracias a la descomposición selectiva de grupos oxigenados ubicados en los bordes de las capas grafénicas, mientras que la modificación química restringe el paso de las moléculas a la red porosa a causa de la adición de los grupos mencionados.

1.5 Conclusiones

- ✓ Con respecto a la adsorción física de gases el valor del área determinada depende en gran medida del tamaño del adsorbato, de modo que, moléculas como el nitrógeno generan mayores áreas superficiales que otras moléculas sonda como el benceno, debido a que presentan menos restricciones para ingresar a la estructura porosa.
- ✓ En cuanto al área determinada teniendo en cuenta la entalpía de inmersión de los sólidos en benceno, se encontraron mayores valores con respecto a la adsorción física de gases; lo cual es debido a la contribución ocasionada por el llenado del líquido entre las capas en contacto con las paredes de los microporos.
- ✓ A pesar que la adsorción física de gases y la calorimetría de inmersión son dos técnicas diferentes, se encontraron resultados concordantes con respecto a las tendencias de las muestras abordadas en el trabajo; es decir, con respecto a

la muestra de partida CAG, el área superficial aumentaba progresivamente a medida que se incrementaba la temperatura de activación, de modo que, la muestra con mayor área superficial para las dos técnicas fue el CAG1173, posteriormente CAON1073 y finalmente CAON723. Por otro lado, la muestra sometida a modificación química con la solución de HNO_3 , generó una disminución del área superficial en la determinación tanto por adsorción física de gases como por calorimetría de inmersión.

- ✓ El tratamiento térmico genera descomposición selectiva de grupos oxigenados y en consecuencia, una mayor accesibilidad de las moléculas al sólido, lo cual se traduce en un aumento del espacio disponible para el ingreso del adsorbato y por ende mayores valores de área superficial; por otro lado, la modificación química con ácido nítrico ocasiona la formación de grupos oxigenados en los bordes de las capas grafénicas, generando restricciones para el ingreso del adsorbato, las cuales se hacen mayores en la medida en que aumente el tamaño molecular del mismo, causando estimaciones de área superficial mucho menores.

1.6 Bibliografía

1. Marsh H.; Rodríguez-Reinoso F. Characterization of activated carbon. En: Activated carbon. Ed. por Marsh, H.; Rodríguez-Reinoso, F. 2006. San Diego: Elsevier. pp. 143-242.
2. Bansal R.; Goyal M. 2010. Activated carbon and its surface structure. En Activated carbon adsorption. Ed. por Bansal R.; Goyal M., Boca Ratón: CRC press.
3. Marsh H.; Rodríguez-Reinoso F., 2006. Applicability of Activated Carbon. En: Activated Carbon. Ed. por Marsh, H.; Rodríguez-Reinoso, F., San Diego: Taylor & Francis Group. pp. 383-453.
4. Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A.; Olivier, J.; Rodríguez – Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K., 2015. Physisorption of gases, with special reference to

- the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). Pure applied chemistry. pp. 1-19.
5. Rodríguez - Reinoso, F.; Silvestre - Albero, J., 2016. Activated carbon and adsorption. Reference Module in Materials Science and Materials Engineering. pp. 1-14.
 6. Martín, J., 1990. Evaluación de superficies de carbones. En: Martín-Martínez JM. Adsorción Física de gases y vapores por carbones. Ed. Por Martín, J. Alicante. Universidad de Alicante Publicaciones. pp. 5-90.
 7. Sing, K., 2014. Adsorption by active carbons. En Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications. Ed. por Rouquerol, J.; Rouquerol, F.; Llewellyn, P.; Maurin, G.; Sing, K., Kidlington: Academic press. pp. 321-391.
 8. Stoeckli, F.; Centeno, T., 1997. On the characterization of microporous carbons by immersion calorimetry alone. *Carbon*, 35, pp. 1097 – 1100.
 9. Marsh, H.; Rodríguez-Reinoso, F., 2006. Characterization of activated carbon. En: Activated Carbon. Ed. por Marsh, H.; Rodríguez-Reinoso, F., Oxford: Elseiver Ltd.; pp. 143-242.
 10. Turgay, T.; Ucar, S.; Karagöz, S., 2009. Preparation and characterization of activated carbon from waste biomass. *J Hazard Mater.* 65, pp. 481-485.
 11. Wang, T.; Tan, S.; Liang, Ch., 2009. Preparation and characterization of activated carbon from wood via microwave-induced ZnCl₂ activation. *Carbon*, 47, pp. 1880-1883.
 12. Sing, K.; Rouquerol, F.; Rouquerol, J., 2014. Classical Interpretation of Physisorption Isotherms at the Gas–Solid Interface. En Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications. Ed. por Rouquerol, J.; Rouquerol, F.; Llewellyn, P.; Maurin, G.; Sing, K., Kidlington: Academic press. pp. 159-189.
 13. Girods, P.; Dufour, A.; Fierro, V.; Rogaume, Y.; Rogaume, C.; Zoulalian, A.; Celzard, A., 2009, Activated carbons prepared from wood particleboard wastes: Characterisation and phenol adsorption capacities. *J Hazard Mater.* 166, pp. 491-501.

14. González-González, J.; Alexandre-Franco, M.; González-García, C.; Encinar-Martín, J.; Bernalte-García, A.; Gómez-Serrano, V., 2009. Nitrogen adsorption on carbonaceous materials: A comparison between static and dynamic methods. *Powder Technol.* 192, pp. 339-345.
15. Altenor S.; Carene B.; Emmanuel E.; Lambert J.; Ehrhardt J.; Gaspard S., 2009. Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation. *J Hazard Mater.* 165, pp. 1029-1039.
16. Dubinin M., 1982. Microporous structures of carbonaceous adsorbents. *Carbon*, 20, pp.195-200.
17. Carrott, P.; Ribeiro, M., 1999. Evaluation of Stoeckli method for estimation on micropore size distributions of activated charcoal cloths. *Carbon.* 37, pp. 647-56.
18. Martín, J., 1990. Porosidad de carbones. II. Teoría de Polanyi-Dubinin. En: Martín-Martínez JM. Adsorción física de gases y vapores por carbones. Ed. Por Martín, J. Alicante: Universidad de Alicante Publicaciones, pp. 5-80.
19. Barroso-Bogeat, A.; Alexandre-Franco, M.; Fernández-González, C.; Gómez-Serrano, V. 2016. Physico-chemical characterization of activated carbon–metal oxide photocatalysts by immersion calorimetry in benzene and water. *J Therm Anal Calorim.*, 1, pp. 1-10.
20. Silvestre-Albero, J.; de Salazar, CG.; Sepúlveda-Escribano, A.; Rodríguez-Reinoso, F. 2001. Characterization of microporous solids by immersion calorimetry. *Colloids Surf A.* 187–188, pp. 151–65.
21. Stoeckli, F.; Centeno, TA. 2005. On the determination of surface areas in activated carbons. *Carbon.* 43, pp.1184–90.
22. Gómez, F.; Giraldo, L.; Moreno-Piraján, JC. 2015. Granular activated carbons characterization by CO₂ adsorption isotherms and immersion enthalpy. *J Therm Anal Calorim.* 120, pp.1657–64.
23. Giraldo, L.; Moreno-Piraján, JC., 2014. Relation between immersion enthalpies of activated carbons in different liquids, textural properties, and phenol adsorption. *J Therm Anal Calorim.* 117, pp. 1517–23.

24. Acevedo, S.; Giraldo, L.; Moreno-Piraján, JC. 2015. Enthalpies of immersion in benzene, cyclohexene and water of granular activated carbons prepared by chemical activation with solutions of $MgCl_2$ and $CaCl_2$. *J Therm Anal Calorim.* 2 121, pp.1279–85.
25. Vargas, D.; Giraldo, L.; Moreno-Piraján, JC. 2016. Accessible area and hydrophobicity of activated carbons obtained from the enthalpy characterization. *Adsorption.*, 22, pp. 3 – 11.
26. Moreno, J.; Giraldo, L. 2007. Instrumentación calorimétrica aplicada a la determinación de entalpias de inmersión de sólidos porosos. En: *Sólidos porosos preparación, caracterización y aplicaciones*. Ed. por Moreno, J. Bogotá: Ed. Uniandes. pp 281-297.
27. Denoyel R; Rouquerol F; Rouquerol J. 2008. Chapter Twelve: Porous texture and surface characterization from liquid-solid interactions: Immersion calorimetry and adsorption from solution. En: *Adsorption by Carbons*. San Diego: Elsevier. pp 273-297.
28. Rouquerol, J.; Rouquerol, F. 2014. Adsorption at the liquid–solid interface: thermodynamics and methodology En *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications*. Ed. por Rouquerol, J.; Rouquerol, F.; Llewellyn, P.; Maurin, G.; Sing, K., Kidlington: Academic press. pp. 105-158.
29. Yorgun, S.; Vural, N.; Demiral, H. 2009. Preparation of high-surface area activated carbons from Paulownia wood by $ZnCl_2$ activation. *Micropor Mesopor Mat.*, 122, pp. 189-194.
30. Zuo, S.; Yang, J.; Liu J.; Cai, X. 2009. Significance of the carbonization of volatile pyrolytic products on the properties of activated carbons from phosphoric acid activation of lignocellulosic material. *Fuel Process Technol.*, 90, pp. 994-1001.
31. Rodríguez Reinoso F.; Molina-Sabio M. 1998. Textural and chemical characterization of microporous carbons. *Advances in Colloid and Interface Science.*, 76, pp. 271-294.

32. Rodríguez, G.; Giraldo, L.; Moreno, J., 2009. Entalpías de inmersión de telas de carbón activado como parámetro de caracterización fisicoquímica. *Revista Colombiana de Química*. 38, pp. 32-36.
33. Rodríguez, P.; Giraldo, L.; Moreno, J. 2013. Modified surface chemistry of activated carbons. Correlation with immersion enthalpy. *J Therm Anal Calorim.*, 114, pp. 245-251.
34. Silvestre-Albero, A.; Silvestre-Albero, J.; Sepúlveda-Escribano, A.; Rodríguez-Reinoso, F. 2009. Ethanol removal using activated carbon: Effect of porous structure and surface chemistry. *Micropor Mesopor Mat.* 120, pp. 62–68.
35. Yin, C.; Aroua, M.; Daud, W. 2007. Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions. *Sep Purif Technol.* 52, pp. 403-411.
36. Sing, K. 2014. Assessment of Surface Area by Gas Adsorption. En Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications. Ed. por Rouquerol, J.; Rouquerol, F.; Llewellyn, P.; Maurin, G.; Sing, K., Kidlington: Academic press. pp. 237 - 268.

2. Adsorción de vapores de benceno, ciclohexano y hexano sobre carbones activados modificados.

2.1 Adsorción física de vapores

La adsorción es un proceso espontáneo acompañado por la disminución de la energía libre del sistema; así, las moléculas en estado gaseoso que se adsorben presentan menores grados de libertad que aquellas que no, lo que se traduce en una disminución de la entropía durante el proceso, de acuerdo con la expresión:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.1)$$

De allí se deduce que la entalpía debe ser negativa, lo cual indica que la adsorción es un proceso exotérmico (1).

En la adsorción de una partícula desde una fase líquida o gaseosa sobre un sólido existen dos tipos de fuerzas que dan lugar a la adsorción física o fisisorción y a la adsorción química denominada quimisorción; las primeras se asocian con las fuerzas atractivas y repulsivas responsables de la condensación de vapores y la desviación del comportamiento de gas ideal y a su vez, a interacciones moleculares específicas tales como la polarización, momentos dipolares o cuadrupolares, resultantes de las particularidades geométricas y propiedades electrónicas del adsorbente y el adsorbato; las de quimisorción se relacionan con la interacción que conlleva a la formación de enlaces químicos entre las especies adsorbidas y los átomos o iones superficiales del sólido (2, 3, 4).

Cuando un sólido entra en contacto con una fase gaseosa, las moléculas del gas chocan con el sólido y algunas de estas se adhieren a su superficie, mientras que las otras regresan a la fase gas, presentando un equilibrio. Inicialmente, la proporción de adsorción es alta pero a medida que los espacios del sólido se llenan con las moléculas del gas ésta va disminuyendo, lo que hace que aumente la desorción que es el proceso contrario; hasta que llega un punto en que los procesos de adsorción y desorción se igualan lo cual se denomina equilibrio de adsorción, puesto que el número de moléculas que se retienen en la superficie del sólido es igual al número de moléculas que regresan a la fase gas.

En el proceso de adsorción de una partícula en fase gaseosa sobre un sólido la relación de la cantidad de gas adsorbido (n^a) con la masa del sólido (m^s) depende de la presión de equilibrio, la temperatura y la naturaleza del sistema gas – sólido; si se realiza a temperatura constante podría enunciarse por medio de la siguiente expresión matemática:

$$n^a/m^s = f(p)T \quad (2.2)$$

Si el gas está por debajo de su temperatura crítica se obtiene la siguiente relación:

$$n^a/m^s = f\left(\frac{p}{p^0}\right)T \quad (2.3)$$

Donde p^0 es la presión de saturación del adsorbivo (molécula aun no adsorbida) a una temperatura T.

De acuerdo a las ecuaciones (2.2) y (2.3), la variación de la cantidad adsorbida de un gas a temperatura constante constituye una isoterma de adsorción.

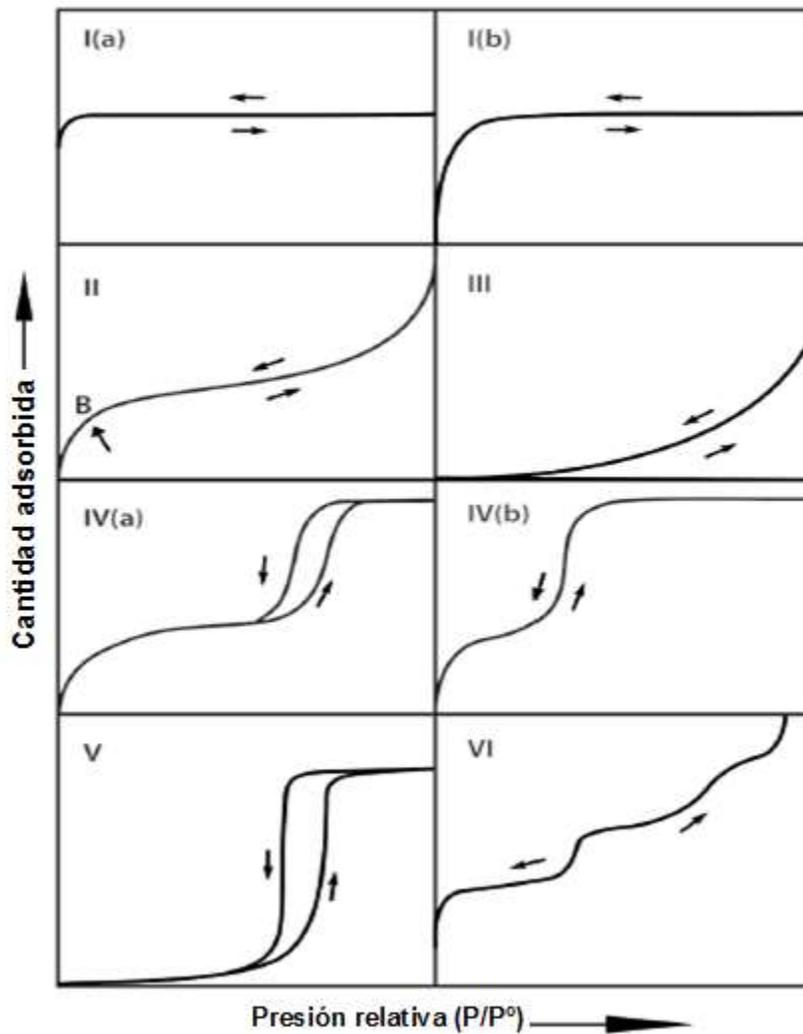
La isoterma de adsorción se puede determinar volumétrica o gravimétricamente: en el sistema volumétrico, la cantidad adsorbida se calcula mediante la aplicación de las leyes de los gases ideales, a partir de la presión y volumen del adsorbato antes y después de la adsorción. En el sistema gravimétrico, se mide directamente

la ganancia de peso que experimenta la muestra como consecuencia de la adsorción. En cualquier caso la representación de la cantidad adsorbida en función de la presión de equilibrio es una curva isoterma (2).

Las isotermas de adsorción no presentan siempre la misma forma, puesto que existen diferencias apreciables en las interacciones de adsorción de distintos adsorbentes para un adsorbato determinado, lo que significa que la forma de la isoterma es altamente dependiente de la naturaleza del adsorbente (2).

En 1985 la IUPAC agrupó las isotermas de adsorción en seis tipos (4). Sin embargo, durante los últimos años se han identificado algunas adiciones relacionadas a estructuras de poros particulares y a bucles de histéresis (Figura 2-1) (3, 4).

Figura 2-1. Tipos de isothermas (4).



- Las isothermas tipo I (a) y (b) son características de procesos donde el llenado de poros se lleva a cabo a presiones relativas bajas, este es un típico caso de isothermas de carbón activado para microporos estrechos (a) y microporos más anchos (b).
- Las isothermas tipo II (a) y (b) corresponden a procesos de adsorción en sólidos no porosos o macroporosos, mostrando adsorción en monocapa y multicapa, en este tipo de isothermas se evidencia el punto B, el cual indica el llenado de la monocapa, sin embargo aparecen isothermas de este tipo con una estrecha histeresis (IIb).

- La isoterma tipo III se presenta en procesos de adsorción en donde la interacción entre el sólido y el adsorbente es baja.
- Las isotermas tipo IV (a) y (b) presentan un comportamiento parecido a la isoterma tipo II, pero a presiones relativas medias se inician la condensación capilar en los mesoporos evidenciándose histéresis en la tipo (a) la cual es más común que la que no posee este bucle (b).
- La isoterma tipo V es una de las menos comunes y su interpretación es un poco compleja, debido a que la afinidad entre el sólido y el adsorbato es baja y la histéresis enlaza con el llenado de poros, a su vez, los datos texturales obtenidos son poco reproducibles.
- La isoterma tipo VI es poco frecuente, ya que cada una de las capas se adsorbe dentro de un rango específico de presiones relativas lo que corresponde a cada escalón, se considera que cada capa actúa en la formación de la otra, lo que se conoce como adsorción cooperativa, este tipo de isoterma es característica en la adsorción de gases nobles (3, 4).

La forma que presente la isoterma y su clasificación son importantes puesto que suministran información preliminar con respecto al tamaño de poro del adsorbente y los procesos que tienen lugar en la interfase sólido – adsorbato.

2.1.1 Determinación de adsorción de vapores en un equipo volumétrico

En esta técnica, se establece un volumen fijo de adsorbato, sometiéndolo a un cambio de presiones, hasta llegar a la presión de saturación. Antes de este punto, el adsorbato, al estar en una presión menor a la de saturación ingresa al sistema en fase de vapor, se expande en un reservorio y posteriormente es dirigido a una muestra de adsorbente que ha sido desgasificada previamente. A causa del proceso de adsorción, se presenta una disminución de la presión del sistema, hasta que se establece un nuevo equilibrio. La cantidad adsorbida se calcula cada vez que se realizan los cambios de presión mediante la aplicación de las leyes de los

gases ideales, a partir de la presión y volumen del adsorbato antes y después de la adsorción (5, 6)

Para cumplir tales condiciones, se debe contar con un equipo que permita realizar variaciones de presión con la precisión adecuada y que logre realizar mediciones a bajas presiones. Es por ello que un equipo que permita determinar isothermas por el método volumétrico debe contar con válvulas, sensores de presión, un sistema de vacío y un termostato que permita controlar la temperatura del sistema (7).

De acuerdo a la literatura se considera que el método volumétrico es preciso y permite evaluar parámetros tales como la cantidad adsorbida, área superficial y tamaño de poro en la región de los micro y mesoporos. Sin embargo, no es recomendable cuando se requieren resultados y mediciones en corto tiempo, ya que este método implica un tiempo prudencial para producir resultados precisos y fiables (5).

2.1.2 Modelos de adsorción

Los modelos a los cuales se ajustan los datos de las isothermas experimentales son una herramienta que determinan parámetros como la cantidad adsorbida en la monocapa, área superficial, volumen de poro, entre otros. Estos parámetros fisicoquímicos, sumados a la apropiación de unos supuestos planteados por cada uno de los modelos abordados, generan información con respecto al mecanismo de adsorción, propiedades superficiales y el grado de afinidad adsorbato – adsorbente. (8 -10). Existen varios modelos, sin embargo, los investigadores usualmente utilizan los modelos de adsorción propuestos por Freundlich y Langmuir para comprender el fenómeno de la adsorción (11). Cabe anotar que ningún modelo logra explicar completamente el proceso de adsorción; sin embargo, permiten generar un acercamiento de los datos experimentales a los procesos ocurridos al interior del sólido poroso cuando ingresa un adsorbente a su estructura.

▪ **Modelo de Langmuir**

Se idealiza la superficie del sólido poroso considerándolo como una agrupación finita de centros activos definidos, con la misma probabilidad de adsorber una sola molécula cada uno. Cuando la molécula llega a la superficie, choca con uno de los sitios activos, es adsorbida durante un tiempo y luego puede volver a la fase gas. A pesar que este proceso puede ocurrir en todas las capas adsorbidas, Langmuir se centró en la adsorción que se lleva a cabo en la primera capa, asumiendo que la energía de adsorción es mayor para la monocapa, de modo que se requiere mayor presión para la generación de capas sucesivas. (2, 8, 10, 12 -18).

La deducción matemática de la ecuación, aplica generalmente para las isothermas tipo I, determinada por la expresión:

$$\frac{n}{n_m} = \frac{bP}{1 + bP} \quad (2.4)$$

Donde n corresponde a la cantidad adsorbida a una presión de equilibrio P , n_m es la capacidad máxima de adsorción en la monocapa y b es la constante de Langmuir, relacionada con la energía de adsorción y la afinidad de las moléculas de gas con los sitios de adsorción (2, 12, 20).

▪ **Modelo de Freundlich**

Describe un proceso de adsorción no ideal y reversible, sin restringirse a la formación de una monocapa, por tanto, este modelo empírico puede aplicarse a la adsorción en multicapa, con energías de adsorción distintas en los centros de adsorción debidas a la heterogeneidad de la superficie. En esta perspectiva, los sitios activos más energéticos interactuarán primero con el adsorbato, hasta que la energía de adsorción disminuya exponencialmente hasta que se finalice el proceso de adsorción (8, 18,19).

Actualmente, el modelo de Freundlich es ampliamente empleado para procesos de adsorción en sistemas heterogéneos, especialmente para compuestos orgánicos o adsorbatos bastante afines con el carbón activado (8, 20).

La relación matemática descrita por el modelo es:

$$n = K_f P^{1/n} \quad (2.5)$$

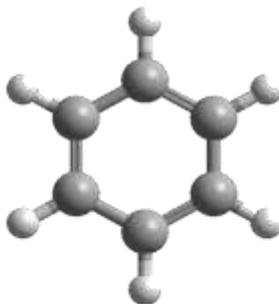
Donde n corresponde a la cantidad adsorbida; K_f a la constante de Freundlich, la cual se asocia a la capacidad de adsorción; P a la presión de equilibrio y el término $1/n$ está asociado con la intensidad de la adsorción y la heterogeneidad de la superficie, si este parámetro se encuentra en un intervalo entre 0 y 1 (8, 10, 18, 20).

2.1.3 Características de los adsorbatos empleados: Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs).

Los COVs, son compuesto orgánicos que se encuentran en fase gas y que poseen alta presión de vapor, presentan puntos de ebullición entre 323 K and 533 K y se han utilizado ampliamente en un gran número de productos para el hogar como como pinturas, barnices, ceras, disolventes, detergentes o productos de limpieza; también se ha demostrado que se emiten durante el uso de aparatos electrónicos como fotocopiadoras o impresoras y en la utilización de combustibles fósiles, entre otros (21).

- **Benceno**

Figura 2-2. Estructura del benceno.



El benceno es un líquido incoloro de olor característico que fue descubierto en 1825 por Faraday. Es muy inflamable, más ligero que el agua e insoluble en esta.

Es una sustancia tóxica que puede generar problemas muy graves a la salud. Se sabe que exposiciones constantes o prolongadas a este compuesto, pueden generar daños severos a los componentes de la sangre e, incluso, leucemia.

El benceno es una materia prima muy versátil. Puede utilizarse en una gran variedad de reacciones para generar intermediarios como anhídrido maléico (para obtener poliésteres); ciclohexano y a partir de él, ácido adípico (para la elaboración nylon-66 y otras poliamidas); anilina, la cual es muy utilizada en la fabricación de colorantes; derivados clorados utilizados en la industria de pesticidas; estireno, cumeno y otros intermediarios para la elaboración de detergentes, explosivos y fármacos, entre otros (21).

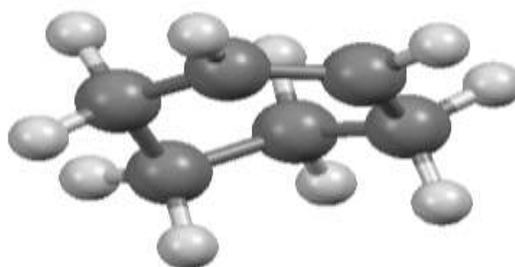
Es buen disolvente de lacas, barnices, ceras, resinas, plásticos, hules y aceites. Por último, también es utilizado como aditivo de la gasolina. Sin embargo, debido a su gran toxicidad, en la actualidad, solo se utiliza cuando no existe un sustituto adecuado. El tolueno es uno de los disolventes que pueden utilizarse como alternativa.

El benceno se obtiene del petróleo a través de procesos como: reformado catalítico, desalquilación, deshidrogenación y ciclización y aromatización de hidrocarburos parafínicos.

El producto comercial puede contener tolueno, xilenos, disulfuro de carbono, tiofeno, piridina y acetonitrilo como impurezas (21, 22).

▪ **Ciclohexano**

Figura 2-3. Estructura del ciclohexano.

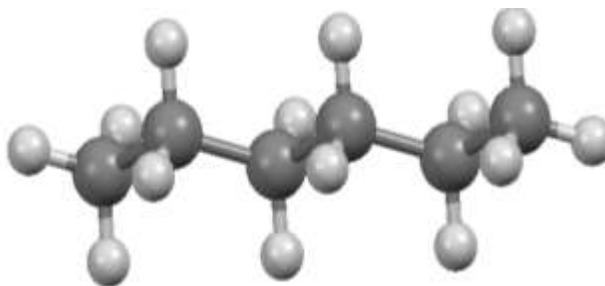


El ciclohexano está presente de forma natural en todos los tipos de petróleo crudo, en concentraciones de 0,1% – 1,0%. Se obtiene en sistemas cerrados por hidrogenación del benceno. La mayor parte del ciclohexano se emplea en la producción de nylon, con cantidades menores destinadas a su uso como disolvente y como agente químico intermedio. La exposición profesional al ciclohexano suele producirse en combinación con otros disolventes. Una mezcla de disolventes que incluye n-hexano y ciclohexano, conocida como “hexano comercial”, es muy utilizada como disolvente en la industria del calzado. Se han medido niveles de exposición de hasta 360 mgL⁻¹.

Con respecto a los efectos adversos a la salud en seres humanos, a pesar que se han hecho pocos estudios respecto a esto, se encontró que la exposición a este compuesto puede generar dolores de cabeza (23).

- **Hexano**

Figura 2-4. Estructura del hexano.



El hexano es un líquido incoloro con un olor parecido al del petróleo. Es menos denso que el agua e insoluble en ella, sus vapores son más densos que el aire.

El producto comercial generalmente contiene otros productos hidrocarbonados como isómeros de seis carbonos, benceno, algunos compuestos de 5 y 7 carbonos y otros con azufre, oxígeno, cloro o dobles ligaduras, aunque en menor proporción.

Se obtiene del petróleo. Por destilación de fracciones de las que se obtienen gasolinas o a través de reformados catalíticos, por medio de los que se obtienen compuestos aromáticos.

Forma parte de la gasolina de automóviles y es utilizado en la extracción de aceite de semillas; como disolvente en reacciones de polimerización y en la formulación de algunos productos adhesivos, lacas, cementos y pinturas. También se utiliza como desnaturante de alcohol y en termómetros para temperaturas bajas, en lugar de mercurio. Varios productos de consumo tales como gasolina, pegamentos de secado y cemento para pegar contienen n-hexano. Por último, en el laboratorio se usa como disolvente y como materia prima en síntesis.

Respirar grandes cantidades de este compuesto produce adormecimiento de los pies y las manos, seguido de debilidad muscular en las piernas y los pies. La exposición continua puede causar parálisis de los brazos y piernas. En estudios de laboratorio, los animales expuestos a altos niveles de n-hexano en el aire manifestaron signos de lesiones a los nervios. En otros estudios, los animales

expuestos a niveles de n-hexano muy altos sufrieron daño en los pulmones y en las células que producen espermatozoides (24).

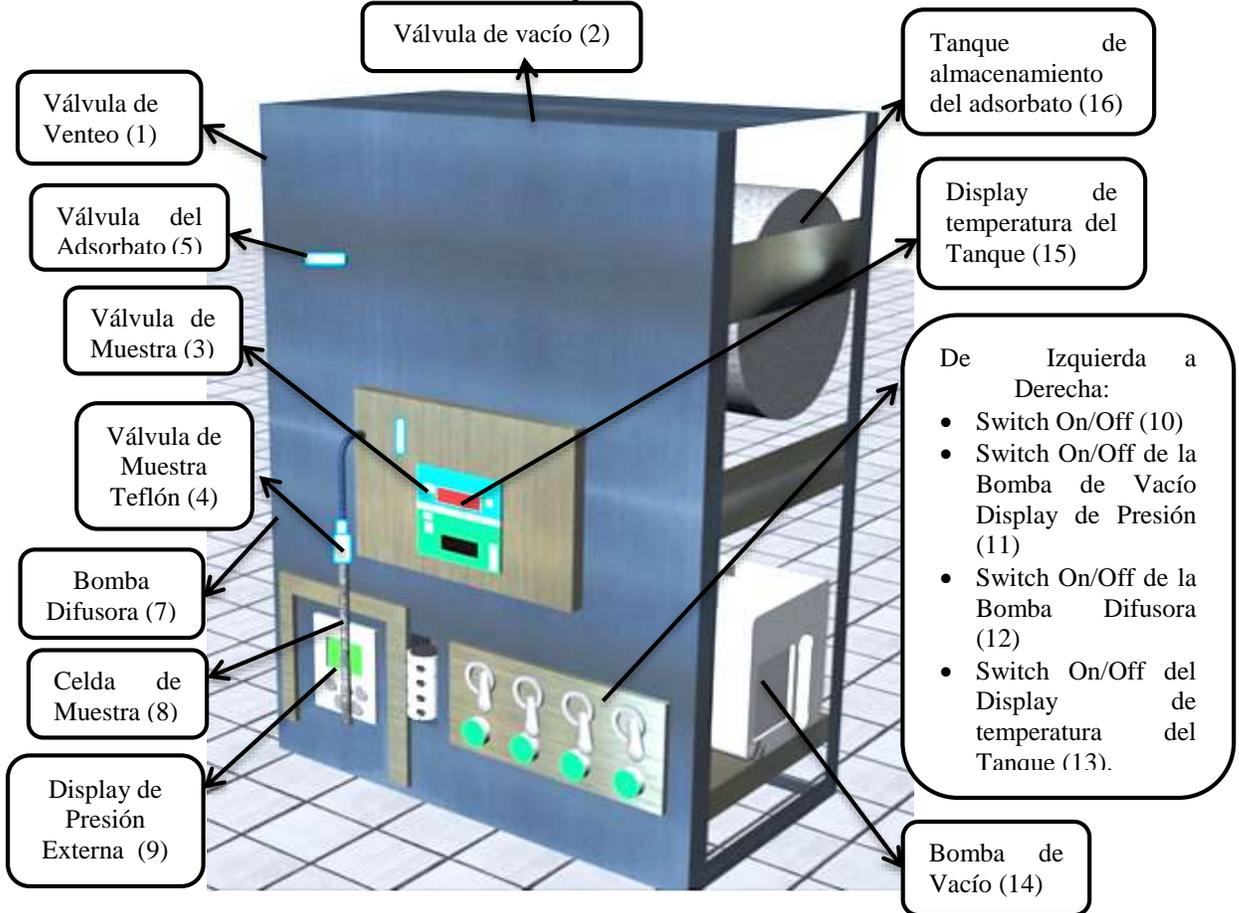
2.2 Experimentación

Determinación de isothermas de adsorción en benceno, ciclohexano y hexano sobre carbones activados modificados.

Para la realización de las isothermas de adsorción desde fase gas se utilizaron los carbones activados modificados y de partida (descritos en el capítulo I) empleando tres adsorbtivos: benceno, ciclohexano y hexano. Se llevaron a cabo en un sortómetro de construcción local del grupo de calorimetría de la Universidad Nacional de Colombia. Éste cuenta con una capacidad de 5,0 mL en la celda de adsorbato, el cual se desplaza por una tubería de acero inoxidable, posteriormente, se almacena en un tanque al cual se le regula la temperatura que oscila entre 343 K y 358 K, hasta llegar a una celda de vidrio donde se encuentra el carbón activado.

El proceso de adsorción se controla por medio de cinco válvulas que regulan la presión del sistema, la cual es medida por medio de un sensor digital. A su vez, el sistema cuenta con una bomba de vacío marca Pfeiffer y una bomba difusora marca Edwards que permiten alcanzar una presión mínima de aproximadamente $3 \cdot 10^{-2}$ mbar. La temperatura del sistema también es controlada a través de un termostato marca Cole Parmer (263 K). La toma de datos se realiza por medio de un software Extech que captura el cambio voltaje de en función del tiempo (y se traduce a presión), posteriormente, por medio de una curva de calibración se convierte este voltaje a unidades de presión (mbar) para obtener un punto de la isoterma.

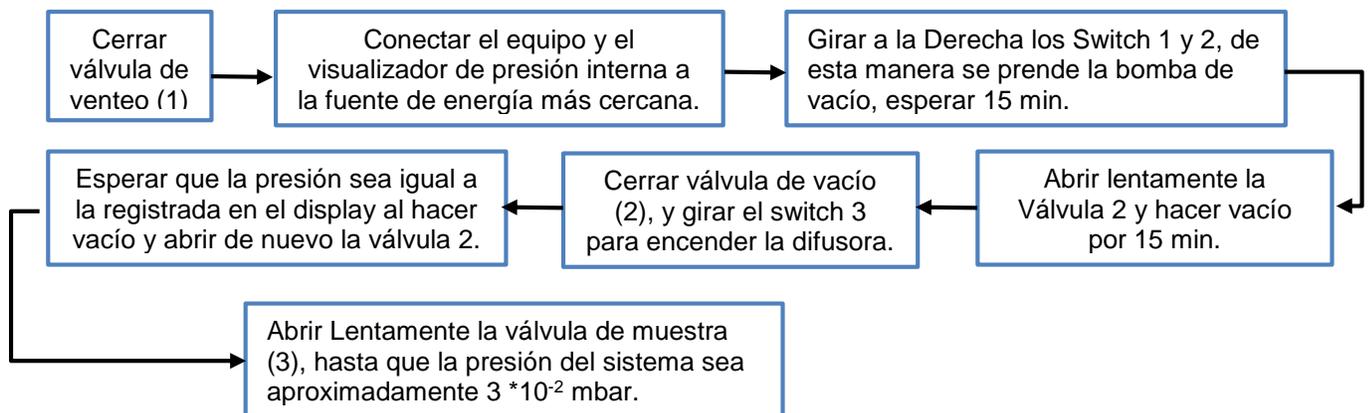
Figura 2-5. Esquema del sortómetro de construcción local empleado para la determinación de las isotermas de trabajo.



Funcionamiento del equipo

2.2.1 Encendido.

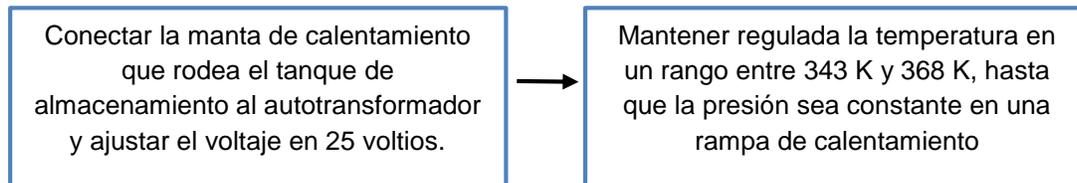
Figura 2-6. Diagrama de encendido del sortómetro.



2.2.2 Temperatura de trabajo y limpieza del tanque de almacenamiento.

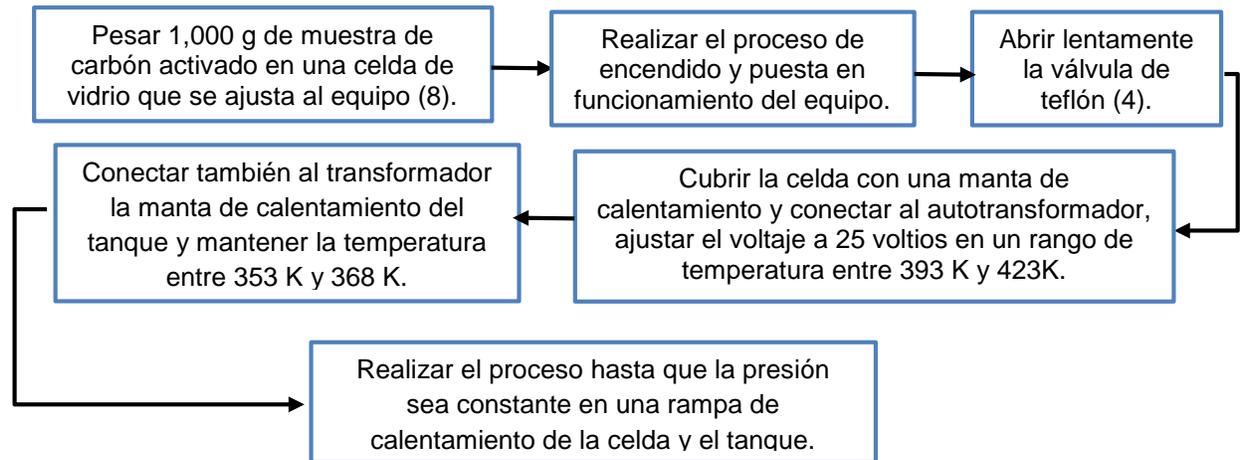
Se lleva a cabo luego de encender el equipo, después de un periodo de inactividad del equipo o de cambio del adsorbato.

Figura 2-7. Diagrama de ajuste de temperatura de trabajo y limpieza del tanque de almacenamiento.



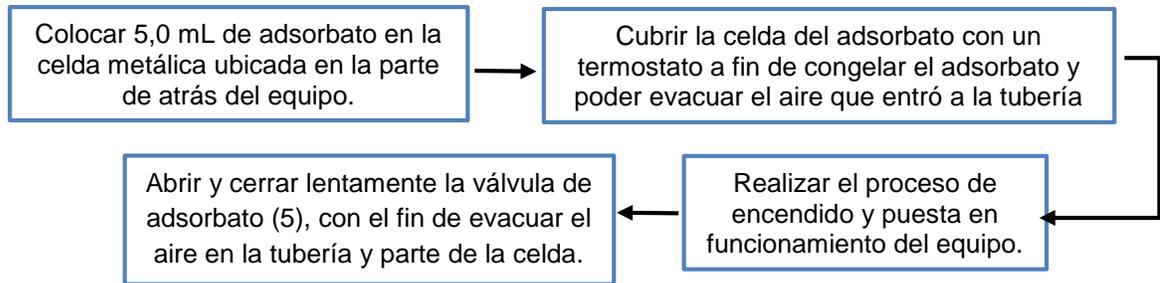
2.2.3 Montaje y desgasificación de la muestra.

Figura 2-8. Diagrama de montaje y desgasificación de la muestra.



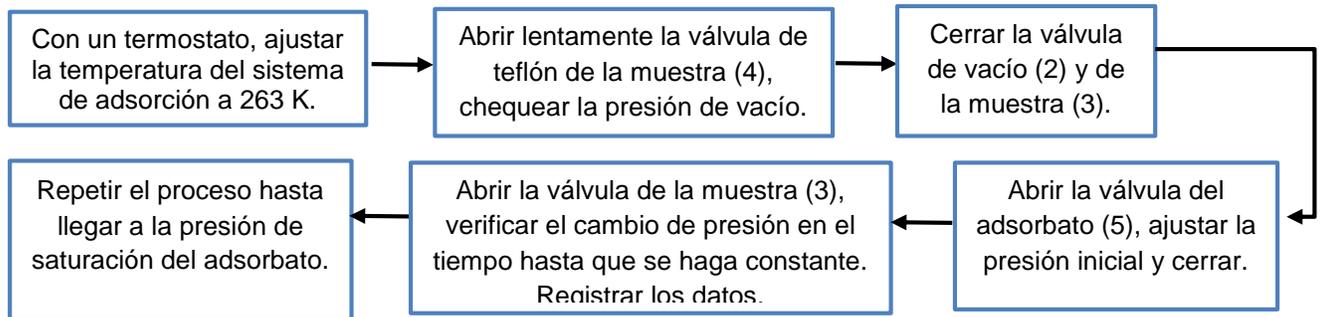
2.2.4 Carga de adsorbato.

Figura 2-9. Diagrama para la carga de adsorbato en el sortómetro.



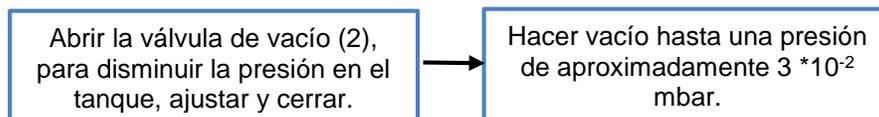
2.2.5 Determinación de los puntos de la isoterma de adsorción.

Figura 2-10. Diagrama para la determinación de los puntos de la isoterma de adsorción.



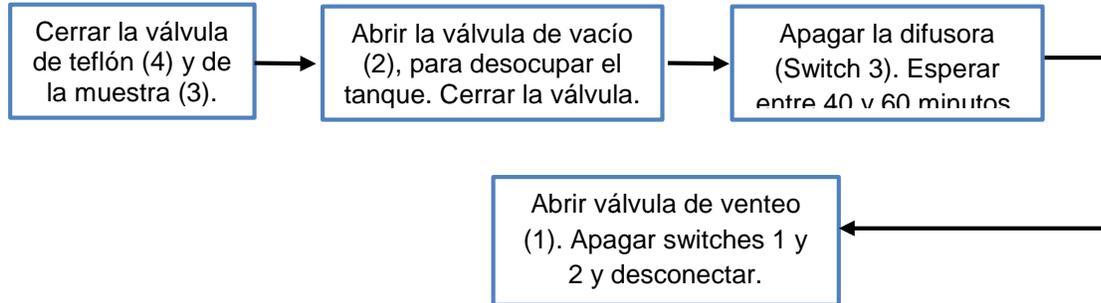
2.2.6 Desorción.

Figura 2-11. Diagrama para la realización de la desorción.



2.2.7 Apagado.

Figura 2-12. Diagrama para la realización del apagado del equipo.



2.3 Resultados y discusión.

Con respecto a la determinación de las isotermas de adsorción, como se indicó anteriormente, la captura de datos que genera el programa expresa la variación del voltaje en función del tiempo, el cual disminuye en la medida en que ocurre la adsorción hasta llegar a un estado de equilibrio, en el que el voltaje permanece constante (Figura 2-13). Posteriormente, los datos de voltaje se convirtieron a valores de presión a través de una curva de calibración (Figura 2-14). La diferencia entre la presión inicial y de equilibrio, genera una diferencia de presión que permite determinar la cantidad adsorbida en ese punto de la isoterma a través de la ecuación de los gases ideales. De modo que posteriormente se pueda graficar la isoterma, la cual expresa la cantidad adsorbida (mmol g^{-1}) en función de la presión relativa (la relación entre la presión de equilibrio determinada experimentalmente y la presión de saturación del adsorbivo, que se expresa en mbar).

Figura 2-13. Relación de la variación del voltaje con respecto al tiempo para el quinto punto de la isoterma de adsorción de hexano en CAON.

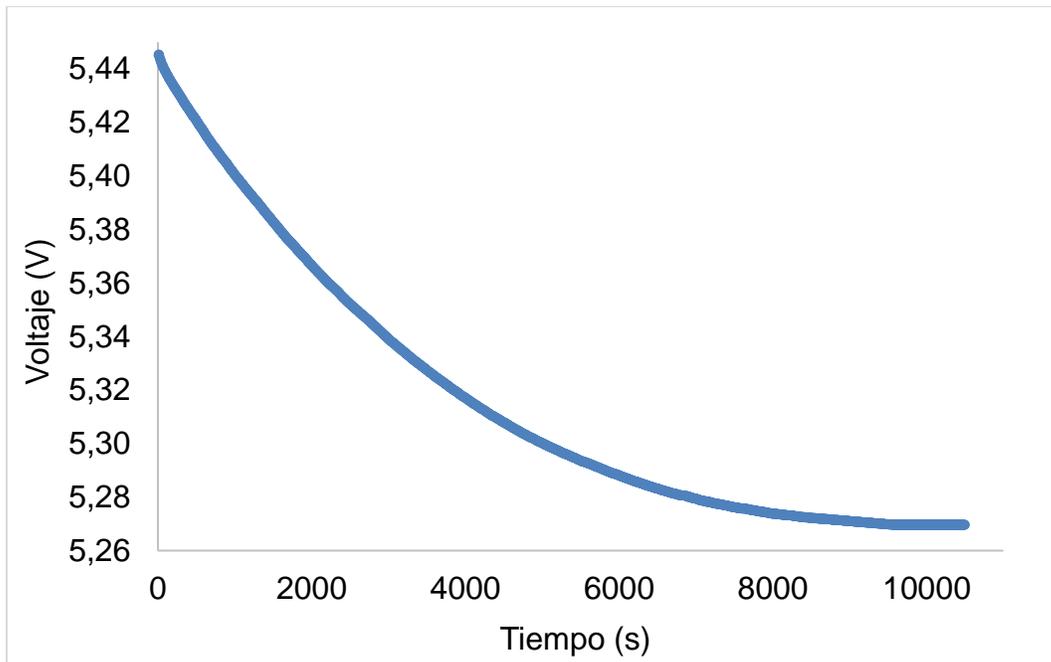
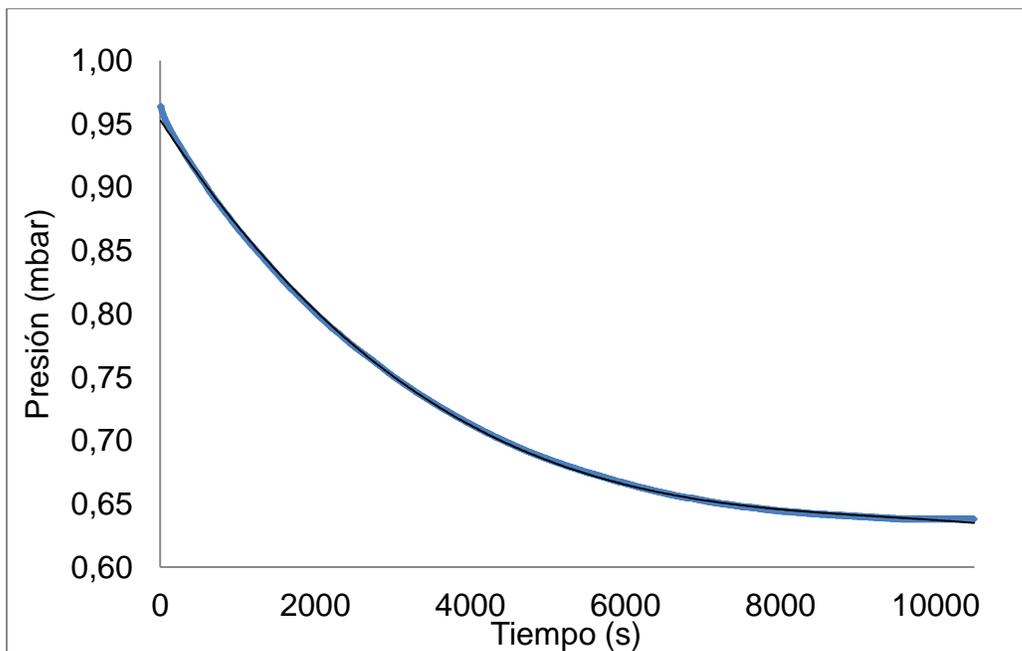


Figura 2-14. Relación de la conversión del voltaje (Figura 2-13) en presión con respecto al tiempo, para el quinto punto de la isoterma de adsorción de hexano en CAON.



De acuerdo al trabajo que se describió anteriormente –construcción de las isotermas- se obtuvieron 15 isotermas, correspondientes a la adsorción de los tres adsorbtivos (benceno, hexano y ciclohexano) en cada uno de los cinco carbones activados que se estudiaron. Algunas de las propiedades de los adsorbtivos se presentan en la tabla 2-1.

Tabla 2-1. Propiedades de los adsorbtivos de trabajo.

Adsorbato	Presión de vapor (mbar)	Temperatura de ebullición (K)	Tamaño molecular (nm)	Peso molecular ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Densidad (g/cm^3)
Benceno	80	353	0,37	78,11	0,90
Ciclohexano	81	353	0,48	84,16	0,79
Hexano	35	342	0,67	86,18	0,69

Figura 2-15 (a). Isotherma de adsorción de benceno, ciclohexano y hexano sobre carbón activado CAG1173.

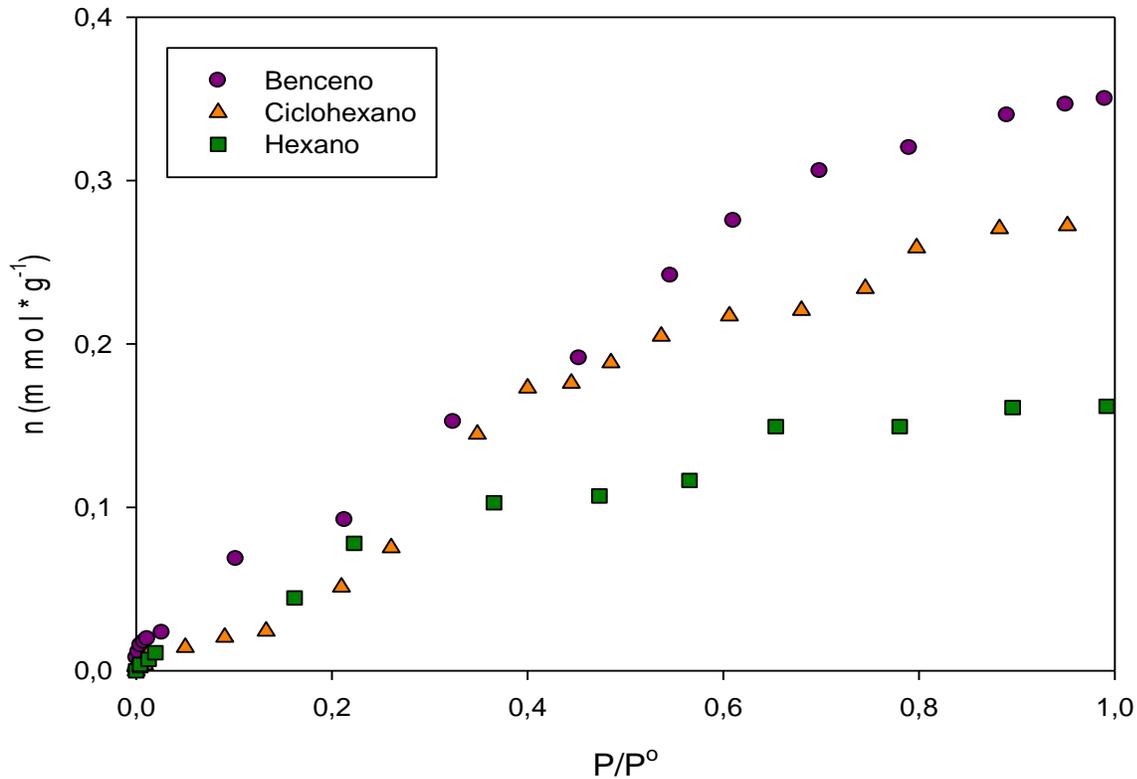
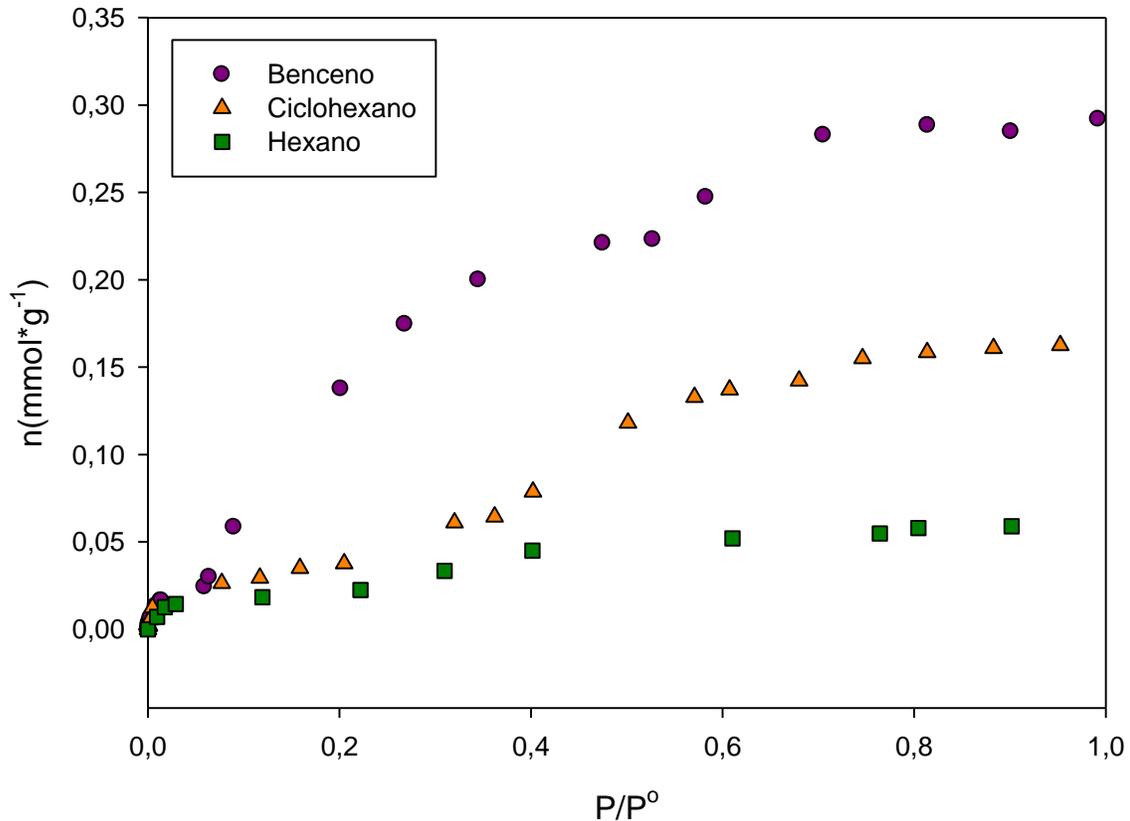


Figura 2-15 (b). Isoterma de adsorción de benceno, ciclohexano y hexano sobre carbón activado CAON723.



En la Figura 2-15 se observan las isotermas de adsorción de los tres adsorbatos sobre el carbón activado tratado térmicamente CAG1173 (a) y sobre el carbón activado oxidado y tratado a 723 K CAGON723 (b); donde se expresa la cantidad adsorbida del compuesto orgánico ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) en función de la presión relativa, para las dos series de isotermas se evidencia que el adsorbato con la mayor cantidad adsorbida corresponde al benceno, seguido del ciclohexano y finalmente el hexano. Esto está asociado al tamaño molecular, ya que en la medida en que el adsorbato posea menor tamaño tendrá menos restricciones para ingresar a la estructura porosa del sólido (25-29); debido a que el benceno es la molécula de menor dimensión tendrá mayor acceso a los poros del carbón activado y por ende mayor cantidad de moléculas serán adsorbidas, comparada con el ciclohexano que incrementa su tamaño aproximadamente en un 30%, y la molécula de hexano, la

cual, presenta la menor cantidad adsorbida ya que prácticamente duplica el tamaño del benceno, de modo que su ingreso a ciertas regiones de la red porosa, principalmente de microporosidad estrecha, se verá bastante limitado.

Posteriormente, las isothermas obtenidas se ajustaron a los modelos de Langmuir y Freundlich; se presentan tres ejemplos que se evidencian en las gráficas 2-16 a 2-18: la primera corresponde a la isoterma de adsorción de benceno sobre CAG1173, la segunda a la de ciclohexano sobre CAON y la última, a la adsorción de hexano sobre CAON1023. Para el modelo de Langmuir se determinaron los parámetros de capacidad máxima adsorbida en la monocapa, el valor de la constante y los coeficientes de correlación de las gráficas correspondientes a los tres adsorbatos con todas las muestras de carbón activado. Con respecto al modelo de Freundlich, se evaluó la constante, el parámetro $1/n$ y el coeficiente de correlación. En las tablas 2-2, 2-3 y 2-4 se encuentran los parámetros evaluados para cada uno de los modelos en los tres adsorbatos trabajados.

Figura 2-16. Isotherma de adsorción de benceno sobre el carbón activado CAG1173, ajustada a los modelos de Freundlich y Langmuir.

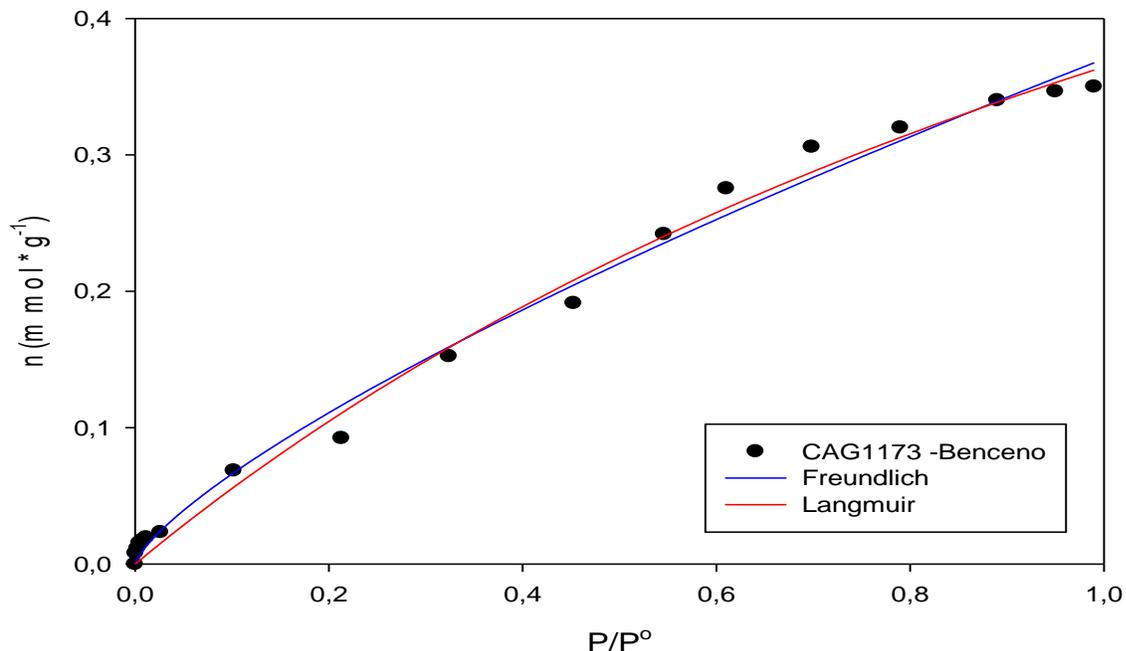


Figura 2-17. Isotherma de adsorción de ciclohexano sobre el carbón activado CAON, ajustada a los modelos de Freundlich y Langmuir.

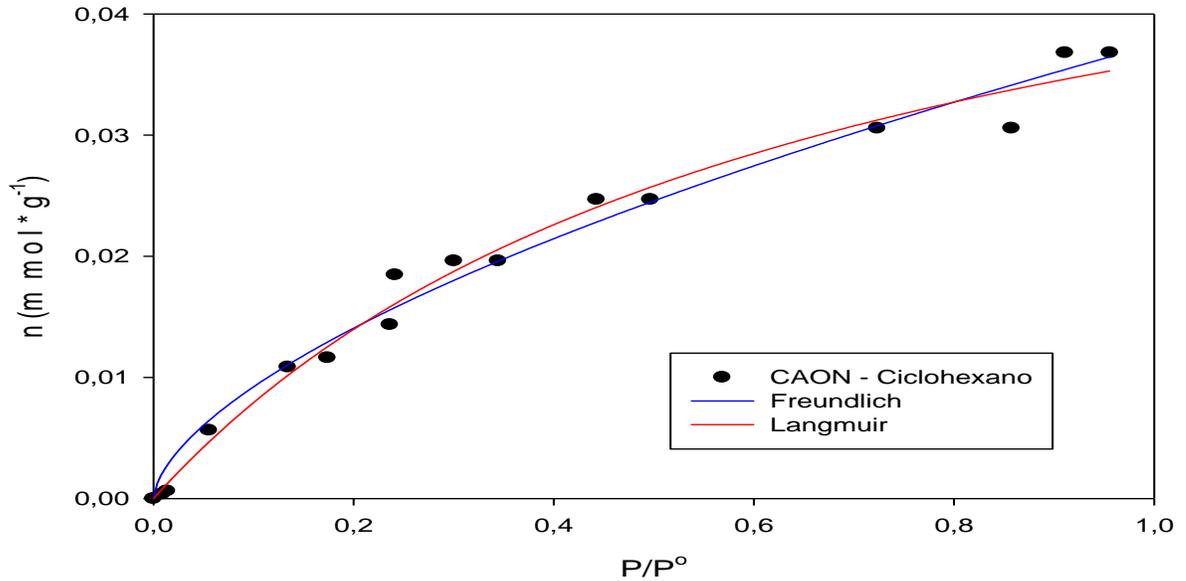


Figura 2-18. Isotherma de adsorción de hexano sobre el carbón activado CAON1023, ajustada a los modelos de Freundlich y Langmuir.

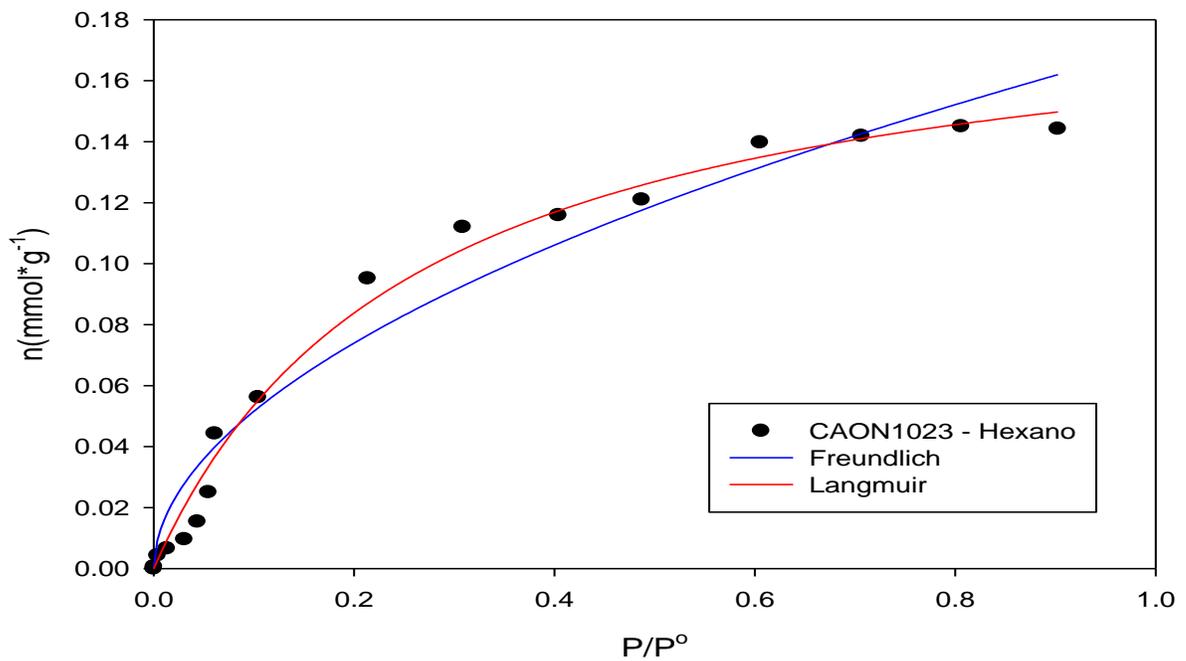


Tabla 2-2. Parámetros obtenidos del ajuste a los modelos de Langmuir y Freundlich para las isotermas benceno sobre los carbones activados modificados.

Adsorbato	FREUNDLICH			LANGMUIR		
	K_f (mmol g^{-1} $\cdot \text{mbar}^{-1}$)	$1/n$	R^2	b (mbar^{-1})	n_m (mmol g^{-1})	R^2
CAG1173	0,370	0,749	0,992	1,641	0,963	0,993
CAON71023	0,350	0,700	0,990	1,172	0,740	0,991
CAON723	0,324	0,596	0,975	0,493	0,454	0,991
CAG	0,145	0,826	0,989	0,435	0,204	0,993
CAON	0,101	0,442	0,983	0,315	0,126	0,956

En la tabla 2-2 se encuentran los parámetros del modelo de Freundlich y Langmuir para el benceno, en todas las muestras empleadas. K_f corresponde a la constante de Freundlich, b a la constante de Langmuir y n_m a la capacidad máxima de adsorción en la monocapa; R^2 es el coeficiente de correlación de las gráficas realizadas, de acuerdo a este parámetro, las isotermas de adsorción ajustan bien a los dos modelos. Con respecto a la constante de Freundlich que está relacionada con la capacidad de adsorción, se evidencia que disminuye en la medida que disminuye la temperatura, lo que indica que efectivamente la remoción de grupos superficiales a causa de la temperatura favorece el proceso de adsorción, lo que también se corrobora con una disminución de la capacidad máxima de adsorción en la monocapa (n_m) cuando la temperatura decrece, de modo que, la muestra sometida a mayor temperatura (CAG1173), presenta un mayor espacio disponible para el ingreso de las moléculas de adsorbato (25-29). De acuerdo a la expresión $1/n$, todas las muestras arrojan un valor menor a 1, lo que indica que las muestras trabajadas presentan una superficie porosa heterogénea.

Tabla 2-3. Parámetros obtenidos del ajuste a los modelos de Langmuir y Freundlich para las isothermas ciclohexano sobre los carbones activados modificados.

Adsorbato	FREUNDLICH			LANGMUIR		
	K_f (mmol g^{-1} $\cdot \text{mbar}^{-1}$)	$1/n$	R^2	b (mbar^{-1})	n_m (mmol g^{-1})	R^2
CAG1173	0,310	0,845	0,965	0,488	0,908	0,973
CAON71023	0,286	0,964	0,983	0,459	0,829	0,985
CAON723	0,187	0,849	0,977	0,385	0,657	0,980
CAG	0,241	1,348	0,956	-	-	-
CAON	0,038	0,609	0,983	1,542	0,059	0,987

-No ajusta al modelo de Langmuir.

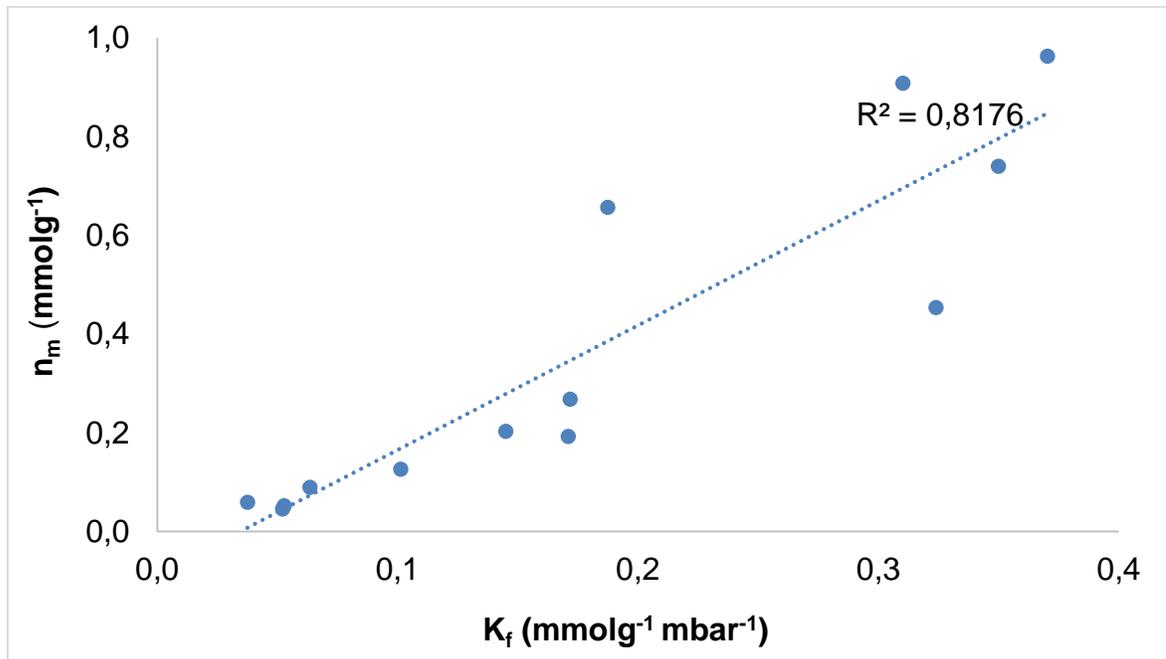
En la Tabla 2-3 se encuentran los parámetros del modelo de Freundlich y Langmuir para el ciclohexano; de nuevo se evidencia que el coeficiente de correlación indica un buen ajuste a ambos modelos, excepto la muestra CAG, la cual no se ajusta al modelo de Langmuir. De acuerdo a los valores obtenidos para la constante de Freundlich, se observa la tendencia a aumentar la capacidad de adsorción en la medida que se aumenta la temperatura de modificación térmica, ya que K_f aumenta en un 29% con respecto a la muestra de partida, mientras que para la muestra oxidada sin tratamiento térmico disminuye en prácticamente en un 85%, a causa de la adición de los grupos oxigenados provenientes del tratamiento químico con la solución de ácido nítrico. Por otro lado, también se evidencia que el adsorbente es un material con un rango de porosidad variado, de acuerdo con el parámetro $1/n$.

Tabla 2-4. Parámetros obtenidos del ajuste a los modelos de Langmuir y Freundlich para las isotermas hexano sobre los carbones activados modificados.

Adsorbato	FREUNDLICH			LANGMUIR		
	K_f (mmol g^{-1} $\cdot \text{mbar}^{-1}$)	1/n	R^2	b (mbar^{-1})	n_m (mmol g^{-1})	R^2
CAG1173	0,172	0,589	0,984	0,627	0,269	0,983
CAON71023	0,171	0,520	0,959	0,261	0,193	0,989
CAON723	0,064	0,503	0,973	0,463	0,090	0,948
CAG	0,053	0,309	0,974	0,087	0,052	0,986
CAON	0,052	0,194	0,843	0,010	0,046	0,972

De acuerdo a la Tabla 2-4, las isotermas de adsorción se ajustan a los dos modelos y presentan una estructura heterogénea de acuerdo al parámetro 1/n; por otro lado, se corrobora lo evidenciado con respecto a la influencia de las modificaciones térmicas en el proceso de adsorción (38), ya que aumenta la capacidad de adsorción del hexano incluso en las muestras que fueron oxidadas; de modo que, frente a la muestra de partida, el valor de la constante en la muestra oxidada y activada físicamente a 723 K, aumentó en un 21%, mientras que para las muestras tratadas a mayor temperatura (CAON1023 y CAG1173), se incrementó de manera significativa, prácticamente triplicando su valor. Los valores de n_m obtenidos también son directamente proporcionales a la temperatura de la modificación térmica, de modo que se evidencia un aumento progresivo de la capacidad máxima de adsorción en la monocapa a causa de la descomposición selectiva de los grupos oxigenados dispuestos en los bordes de las capas grafénicas, generando mayor accesibilidad de las moléculas de hexano a la estructura porosa del carbón activado (25-29).

Figura 2-19. Relación entre la constante de Freundlich (K_f) y la capacidad máxima de adsorción en la monocapa (n_m) obtenida del modelo de Langmuir.



En la Figura 2-19 se evidencia la relación de proporcionalidad K_f y n_m , las cuales a pesar de obtenerse por dos modelos diferentes presentan una correlación entre sí, ya que ambas están asociadas con la capacidad de adsorción del sólido poroso. A su vez, tanto n_m como K_f disminuyen su valor en la medida que aumenta el tamaño del adsorbato, tal como se evidencia en las Tablas 2-2 a 2-4, lo cual también es concordante, ya que en la medida en que las dimensiones del adsorbato sean mayores, aumentará la restricción para ingresar a la estructura porosa, puesto que el sólido contará con menor espacio disponible para la ubicación espacial de las moléculas de mayor tamaño, disminuyendo entonces su capacidad de adsorción. De otro lado, también se observó en todos los adsorbatos que estos dos parámetros también se ven afectados por el tratamiento que se le dé al sólido (30), de modo que la modificación térmica aumenta la capacidad de adsorción, mientras que la modificación química disminuye la misma, ya que se le confieren grupos superficiales al carbón activado que ocasionan la disminución del volumen disponible para el ingreso del adsorbato.

2.4 Conclusiones.

- ✓ Se determinaron las isotermas de adsorción sobre carbones activados, con diferente química superficial, de benceno, ciclohexano y hexano, con la mayor adsorción para el benceno sobre el carbón activado que se trató térmicamente.
- ✓ El ajuste de las isotermas a diferentes modelos proporciona información asociada al mecanismo de adsorción, propiedades superficiales y el grado de afinidad adsorbato – adsorbente.
- ✓ La estructura y el tamaño molecular del adsorbato afectan la capacidad de adsorción del sólido poroso, de modo que las moléculas de menor tamaño ingresan con menores restricciones a la red porosa que aquellas que ocupan más espacio.
- ✓ Las modificaciones químicas y térmicas afectan también la capacidad de adsorción del material poroso, ya que con la primera se confieren grupos oxigenados ubicados en los bordes de las capas grafénicas, aumentando las restricciones de ingreso de las moléculas del adsorbato; mientras que con el tratamiento térmico se aumentan los espacios disponibles para una mayor accesibilidad del adsorbato a causa de la remoción selectiva de grupos superficiales.
- ✓ La capacidad máxima de adsorción se encuentra entre 0,96 y 0,13 mmol g^{-1} para el benceno, entre 0,91 y 0,06 mmol g^{-1} para el ciclohexano y entre 0,27 y 0,05 mmol g^{-1} para el hexano.
- ✓ De acuerdo a los coeficientes de correlación, las isotermas de adsorción de los tres adsorbatos sobre los carbones activados modificados se ajustan a los dos modelos planteados: Langmuir y Freundlich, pudiendo establecerse una relación de proporcionalidad entre dos parámetros asociados con la capacidad de adsorción, cada uno de diferente modelo: la constante de Freundlich (K_f) y la capacidad máxima de adsorción en la monocapa (n_m) obtenida del modelo de Langmuir.

2.5 Bibliografía

1. Bansal R.; Goyal M., 2010. Activated carbon and its surface structure. En Activated carbon adsorption. Ed. por Bansal R.; Goyal M., Boca Ratón: CRC press.
2. Martín, J. 1990. Generalidades sobre adsorción física de gases y vapores en carbones. En: Martín-Martínez JM. Adsorción física de gases y vapores por carbones. Ed. Por Martín, J. Alicante: Universidad de Alicante Publicaciones; pp. 1-90.
3. Rouquerol, F; Rouquerol, J; Sing, K; Maurin, G; Llewellyn, P., 2014. Introduction. En Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications. Ed. por Rouquerol, J.; Rouquerol, F.; Llewellyn, P.; Maurin, G.; Sing, K., Kidlington: Academic press. pp. 1-24.
4. Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A.; Olivier, J.; Rodríguez – Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K., 2015. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). Pure applied chemistry. 1-19.
5. Konstas, K.; Osl, T.; Yang, Y.; Batten, M.; Burke, N.; Hill, A.; Hilla, M., 2012. Methane storage in metal organic frameworks. *J. Mater. Chem.*, 22, pp. 16698-16708.
6. Ribeiro, R.; Silva, R.; Esteves, I.; Mota, J., 2015. Development, Construction, and Operation of a Multisample Volumetric Apparatus for the Study of Gas Adsorption Equilibrium. *J Chem Educ.*, 92, pp. 757–761.
7. Rolando, M.; Roque-Malherbe, A., 2007. Chapter 2. General Introduction to Adsorption in Solids. En Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials. Ed. Por Rolando, M.; Roque-Malherbe, A. San Diego: Taylor & Francis Group. pp. 39-55.
8. Foo, K.; Hameed, B., 2010. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem Eng J.*, 156, pp. 2-10.
9. Bulut, M.; Ozacar, S. 2008. Adsorption of malachite green onto bentonite: equilibrium and kinetic studies and process design. *Micropor. Mesopor. Mater.* 115 pp. 234–246.

10. Chen, X., 2015. Modeling of Experimental Adsorption Isotherm Data. *Information.*, 6, pp.14-22.
11. Ding, C.; Li, Z.; Yan, J.; Jin, J., 2008. Adsorption behavior of p-chlorophenol on the reed wetland soils. *J. Environ. Sci. Technol.* 1, pp. 169-174.
12. Vargas, D.; Giraldo, L.; Moreno-Piraján, J., 2012. CO₂ Adsorption on Activated Carbon Honeycomb-Monoliths: A Comparison of Langmuir and Tóth Models. *Int J Mol Sci.*, 13, pp. 8388–8397.
13. Allen, S.; McKay, G.; Porter, J., 2004. Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems. *J. Colloid Interface Sci.*, 280, pp. 322–333.
14. Vijayaraghavan, K.; Padmesh, T.; Palanivelu, K.; Velan, M., 2006. Biosorption of nickel(II) ions onto *Sargassum wightii*: application of two-parameter and three parameter isotherm models. *J. Hazard. Mater.*, 133, pp. 304–308.
15. Kundu, S.; Gupta, A., 2006. Arsenic adsorption onto iron oxide-coated cement (IOCC): regression analysis of equilibrium data with several isotherm models and their optimization. *Chem. Eng. J.*, 122, pp.93–106.
16. Pérez-Marín, A.; Meseguer, V.; Zapata, J.F.; Ortuno, M.; Aguilar, J.; Sáez, M.; Llorens, M. Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste. *J. Hazard. Mater.*, 139, pp. 122–131.
17. Demirbas, E.; Kobya, M.; Konukman, A., 2008. Error analysis of equilibrium studies for the almond shell activated carbon adsorption of Cr(VI) from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.*, 154, pp. 787–794.
18. Singh, K.; Mohan, D.; Tandon, G.; Gupta, G., 2002. Vapor-Phase Adsorption of Hexane and Benzene on Activated Carbon Fabric Cloth: Equilibria and Rate Studies. *Ind. Eng. Chem.*, 41, pp.2480-2486.
19. Adamson, A.; Gast, A., 1997. Physical Chemistry of Surfaces, sixth ed., New York: Wiley- Interscience.
20. Haghseresht, F.; Lu, G., 1998. Adsorption characteristics of phenolic compounds onto coal-reject-derived adsorbents. *Energy Fuels.*, 12, pp. 1100–1107.

21. Sarigiannis, D. A., Karakitsios, S. P., Gotti, A., Liakos, I. L., & Katsoyiannis, A., 2011. Exposure to major volatile organic compounds and carbonyls in European indoor environments and associated health risk. *Environment international.*, 37, pp. 743-765.
22. Hoja de seguridad Benceno, 2016. [online] Disponible en: <<http://www.quimica.unam.mx/IMG/pdf /5benceno.pdf>>
23. Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. Documentación toxicológica para el establecimiento del límite de exposición profesional del ciclohexano, 2016 [online] Disponible en: <<http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/Textos Online/Valores Limite/Doc Toxicologica/Ficheros/DLEP10.pdf>>
24. U.S. Department of Health and Human Services, 2016 [online] Disponible en: Toxicological profile for n-hexane. <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp113.pdf>>
25. Moreno-Piraján, J.; Giraldo, L.; García-Cuello, V.; Vargas-Delgadillo, D.; Rodríguez-Estupiñán, P.; Murillo-Acevedo, Y.; Cantillo, M., 2001. Interaction thermodynamics between gas-solid and solid-liquid on carbon materials. En *Thermodynamics /Book 1*. Rijeka: INTECH, pp.164-95.
26. Hemminger, W.; Hohne, G., 1984. *Calorimetry fundamentals and practice*. Florida: Ed. Verlag chemie, pp. 310.
27. Moreno, J.; Giraldo, L.; Gomez, A., 1998. A Heat-conduction flow microcalorimeter for solute transfer enthalpy determinations: Design and calibrations. *Instrumentations Science Technology.*, 26, pp. 533-539.
28. Echeverría, J.; Juncal, E.; Barbería, V.; Musgo, J.; Garrido, J., 2010. Synthesis and characterization of ultramicroporous silica xerogels. *J Non-Cryst Solids.*, 356, pp. 378–382.
29. Villar-Rodil, S.; Navarrete, R.; Denoyel, R.; Albinia, A.; Paredes, J.; Martínez-Alonso, A.; Tascón, J. 2005. Carbon molecular sieve cloths prepared by chemical vapour deposition of methane for separation of gas mixtures. *Micropor Mesopor Mat.*, 77, pp. 109–118.

30. Stoeckli, F.; Slassi, A.; Hugi-Cleary, D.; Guillot, A., 2002. The characterization of microporosity in carbons with molecular sieve effects. *Micropor Mesopor Mat.* 51, pp. 197-202.

3. Determinación de la entalpía de inmersión de carbones activados granulares modificados en benceno, ciclohexano y hexano.

3.1 La calorimetría de inmersión como técnica para la medida de la interacción adsorbato – adsorbente.

Un parámetro de caracterización entre un sólido y un compuesto líquido es la entalpía de inmersión del primero en el segundo; con el aumento en la sensibilidad y precisión de los métodos para la medida de cantidades de energía pequeñas, del orden de 10 a 100 mJ, como las que se producen en la interacción sólido-gas y sólido-líquido, las técnicas calorimétricas se usan con mayor frecuencia y en diferentes ámbitos puesto que suministran información complementaria a los amplios estudios de isothermas de adsorción en fase gas-vapor y en fase líquida.

La calorimetría de inmersión se usa para conocer, dependiendo de las condiciones termodinámicas del sistema, la transferencia de energía que se produce cuando se ponen en contacto un sólido y un líquido y por tanto la entalpía de inmersión, del proceso de contacto, que se establece para una cantidad específica del sólido que se estudia. Los efectos térmicos resultantes de sumergir un sólido en un solvente, generalmente de tipo no-polar, con el cual el sólido no presenta interacciones químicas, se pueden relacionar con el área superficial del sólido considerado, a través de los modelos desarrollados por Dubinin y Stoeckli (1-3).

También se puede utilizar otro tipo de líquido de inmersión, que suministre información sobre las interacciones con la superficie química que se producen entre

el sólido y el líquido; esta situación se presenta cuando se utilizan soluciones de ácidos o bases como líquido de mojado, en este caso el valor del calor determinado involucra las interacciones del líquido con los grupos funcionales superficiales, que son de tipo específico y por tanto de magnitud diferente que cuando se usa un solvente no interactuante (4).

El efecto de la química superficial sobre la capacidad de adsorción del carbón activado puede ser estudiado mediante el cambio en la entalpía de inmersión, ya que esta permite evaluar los efectos térmicos que se presentan al poner en contacto un sólido con un solvente y así conocer el calor involucrado en las interacciones entre el material poroso y el líquido de mojado (5-7).

3.2 Inmersión de sólidos porosos en líquidos orgánicos.

Se ha mostrado que en el caso de sólidos microporosos (13) sin superficie externa, la entalpía de inmersión ΔH_{im} , está relacionada con el calor isostérico de adsorción q_{isost} por la expresión:

$$-\Delta H_{im}(T) = \int_{\theta}^1 q^{isost}(T, \theta) d\theta - \Delta H_{vap}(T) \quad (3.1)$$

Donde θ es el grado de llenado de microporos, W/W_0 . El signo negativo se debe al hecho que q^{isost} es por convención positivo, mientras que ΔH_{im} es negativo.

Dubinin define (8) el calor neto de adsorción (q^{net}) como:

$$q^{net} = q^{isost} - \Delta H_{vap}(T) \quad (3.2)$$

En donde q^{isost} es el calor isostérico y ΔH_{vap} es la entalpía de vaporización del adsorbato.

El calor neto de adsorción también se puede expresar en función de los parámetros de adsorción y para el caso general de n (que es el término que se relaciona con la heterogeneidad superficial), la anterior ecuación se transforma:

$$q^{net} = E_o \left[\left(\ln \frac{a_o}{a} \right) + \left(\frac{\alpha T}{n} \right) \left(\ln \frac{a_o}{a} \right)^{\left(\frac{1}{n} \right)^{-1}} \right] \quad (3.3)$$

donde α es el coeficiente de expansión térmica del adsorbato, a representa la cantidad adsorbida a la presión relativa p/p^o , corresponde al valor límite de adsorción, E_o es la energía característica para la adsorción del vapor.

Para el caso de carbones activados, con $n=2$, se obtiene:

$$q^{net} = \beta E_o \left[\left(\ln \frac{1}{\theta} \right)^{\frac{1}{2}} + \left(\frac{\alpha T}{2} \right) \left(\ln \frac{1}{\theta} \right)^{-\frac{1}{2}} \right] \quad (3.4)$$

en la que θ es grado de llenado de microporo.

Como la ecuación anterior define el calor neto de adsorción, que permite el cálculo de la entalpía de inmersión se tiene que:

$$-\Delta H_{im} = \int_0^1 q^{net} d\theta \quad (3.5)$$

y por tanto al reemplazar en ésta el calor neto de adsorción se obtiene:

$$-\Delta H_{im} = \beta E_o \int_0^1 \left(\ln \frac{1}{\theta} \right)^{\frac{1}{2}} d\theta + \frac{\alpha T \beta E_o}{2} \int_0^1 \left(\ln \frac{1}{\theta} \right)^{-\frac{1}{2}} d\theta \quad (3.6)$$

que en su forma integrada corresponde a:

$$-\Delta H_{im} = \frac{\beta E_o \sqrt{\pi} (1 + \alpha T)}{2} \quad (3.7)$$

que es válida para el llenado de microporos en carbones activados a la temperatura T .

Para un carbón con un volumen de microporo W_o y un adsorbato con volumen molar V_m , Stoeckli y Kraehenbuehl (9) proponen la ecuación:

$$-\Delta H_{im} = \frac{\beta E_o \sqrt{\pi} (1 + \alpha T)}{2V_m} \quad (3.8)$$

Esta ecuación muestra la relación que existe entre la entalpía de inmersión y el volumen de los microporos, lo que indica que dicha entalpía corresponde al proceso de llenado de estos y es diferente a la entalpía de humectación de superficies abiertas o no porosas. La ecuación anterior se conoce con el nombre de Ecuación de Stoeckli-Kraehenbuehl.

La entalpía experimental de inmersión, ΔH_{exp} , de los carbones activados tiene dos tipos de contribución: una debida a los microporos y la otra debida a la humectación de la superficie externa, S_{ext} , tal como lo plantean Stoeckli, Bansal y Donnet (10). Esto puede expresarse por medio de:

$$\Delta H_{exp} = \Delta H_{im} + h_i S_{ext} \quad (3.9)$$

donde h_i representa la entalpía específica, determinada con diferentes líquidos de inmersión para sólidos que no presentan porosidad, y generalmente se usa un grafito (11).

De la ecuación anterior se puede calcular la superficie externa, una vez se conoce la entalpía específica, h_i , de la siguiente forma:

$$S_{ext} = \frac{\Delta H_{exp}}{h_i} - \frac{\Delta H_{im}}{h_i} \quad (3.10)$$

Entonces la superficie externa será:

$$S_{ext} = A_{TOTAL} - A_{microp} \quad (3.11)$$

Esta última muestra que a través de la determinación del calor de inmersión de un carbón activado en un solvente líquido no-polar, puede determinarse el área total del mismo. Para el caso general de un sólido que presenta además contribución de los mesoporos y macroporos, el área total se expresa como:

$$A_{TOTAL} = A_{microp} + A_{mesop} + A_{macrop} + S_{ext} \quad (3.12)$$

donde A_{TOTAL} es el área total, A_{microp} es el área de microporos, A_{mesop} es el área de mesoporos, A_{macrop} es el área de macroporos y S_{ext} es el área correspondiente a la superficie abierta no porosa.

Obviamente cuando el carbón activado no presenta superficie externa ni desarrollo de meso y macroporos, la entalpía experimental, ΔH_{exp} , resulta semejante a la entalpía, ΔH_{im} , calculada con la ecuación de Stoeckli-Kraehenbühl.

En este trabajo se determinan las entalpías de inmersión de carbones activados con diferente química superficial en líquidos como benceno, hexano, ciclohexano, etanol y agua para establecer relaciones entre las entre las entalpías de inmersión y las características texturales y químicas de la superficie.

3.3 Experimentación.

Los carbones activados que se utilizan en este estudio se describieron en el capítulo 1: CAG es el carbón activado granular de partida, CAON el carbón activado que se oxidó con ácido nítrico 6 M, dos fracciones del carbón activado oxidado fueron expuestas a tratamiento térmico a 723 K y 1023 K en atmósfera de nitrógeno

CAON723, CAON1023 y un carbón activado que se obtiene al someter el carbón activado de partida en atmósfera inerte (N_2), a 1173 K CAG1173.

Caracterización química.

3.3.1 Titulaciones Boehm.

El método propuesto por Boehm se emplea para determinar la cantidad de sitios ácidos y básicos de los carbones activados; se inicia pesando 0,5 g del carbón activado y se mezclan con 50 mL de soluciones de NaOH, Na_2CO_3 , $NaHCO_3$ de concentración 0,1 M, y en 50 mL de solución HCl 0,1 M, respectivamente. Posteriormente, las mezclas se mantienen a una temperatura constante de 298 K, con agitación constante durante cinco días. Finalmente, se titula una muestra de 10 mL de cada una de las soluciones en contacto con el carbón activado, con las soluciones titulantes correspondientes: NaOH, Na_2CO_3 y $NaHCO_3$ con HCl previamente estandarizado y el HCl para la determinación de los grupos básicos se titula con NaOH previamente estandarizado (12,13). Las titulaciones se lleva a cabo utilizando un potenciómetro CG 840B Shott.

3.3.2 Determinación del pH en el punto de carga cero (pH_{pzc}).

El pH_{pzc} se determina por el método de titulación de masas, pesando diferentes cantidades de cada carbón activado entre 100 y 700 mg, que se colocan en frascos mezclándolos con 25 mL de NaCl 0,1 M. Se dejan en contacto por 48 horas bajo agitación y temperatura constante; a continuación se mide el pH de la mezcla y se grafica los valores de pH en función de la masa de carbón activado (14).

3.3.3 Determinación de las entalpías de inmersión.

Para la caracterización calorimétrica se determinan las entalpías de inmersión de los carbones activados en diferentes líquidos de mojado: benceno, ciclohexano, hexano, etanol y agua. Para lo cual en una celda de acero inoxidable de 10 mL de

capacidad se colocan 10 mL del solvente a una temperatura de 298 K. Se realiza la inmersión del carbón activado en el líquido se registra el aumento de potencial producto del mojado del sólido, se regresa a la línea base y se procede a realizar la calibración eléctrica (15).

3.4 Resultados y discusión.

3.4.1 Caracterización química (Titulación Boehm y pH en el punto de carga cero)

Se calculó la densidad de grupos superficiales determinados por medio de la titulación Boehm y punto de carga cero y los resultados se presentan en la Tabla 3-1.

Tabla 3-1. Densidad de grupos superficiales determinados por titulación Boehm y punto de carga cero (16).

Muestra	Carboxílico Moléculas nm ⁻²	Lactónico Moléculas nm ⁻²	Fenólicos Moléculas nm ⁻²	Acidez Total Moléculas nm ⁻²	Basicidad Total Moléculas nm ⁻²	pH _{PZC}
CAG	0,05	0,03	0,06	0,14	0,06	5,4
CAG1173*	-	0,01	0,02	0,03	0,19	8,9
CAON	0,20	0,04	0,05	0,29	0,04	3,4
CAON723	0,06	0,04	0,08	0,19	0,07	7,9
CAON1023*	-	0,01	0,03	0,04	0,17	8,2

*No se detecta mediante la titulación ácido-base

Se encontró que en la muestra original predominan los grupos fenólicos y hay mayor acidez total con respecto a la basicidad total. Al realizar el tratamiento térmico, se evidenció la disminución de la cantidad de grupos oxigenados y el aumento de la basicidad total. La disminución de grupos lactónicos, fenólicos y carboxílicos a medida que aumentaba la temperatura de activación se debe a que se considera que los grupos carboxílicos se descomponen entre los 523 y 673 K,

las lactonas entre 673 y 923 K y los fenoles entre los 873 y 1073 K y a temperaturas superiores a 1173 K se descomponen los grupos quinona y pirona (17,18). De allí, que el carbón activado a 1173 K, presente la menor cantidad de estos grupos y por medio de las titulaciones solo se detectaron grupos funcionales superficiales de tipo lactónico y fenólico; por otro lado, es posible que el aumento de la basicidad total se atribuya a grupos tipo cromeno y pirona que sólo se descomponen a altas temperaturas, o a la densidad electrónica sobre las capas grafénicas, específicamente los electrones π deslocalizados, ubicados lejos de los bordes de las capas grafénicas (18,19).

En la modificación con ácido nítrico, se observó un aumento en la presencia de los grupos oxigenados evaluados, incrementándose la presencia de grupos carboxílicos en la muestra a la cual no se le realiza tratamiento térmico *CAON* (0,20 moléculas/nm²), a su vez aumenta la acidez total del carbón activado. Esto se debe a la oxidación que produce el HNO₃ que conduce a la formación de grupos ácidos sobre la superficie del carbón activado, favoreciendo principalmente la formación de grupos carboxílicos (20); también se evidencia un aumento en la acidez total, la cual puede ser generada por el proceso de neutralización de grupos básicos por el ácido nítrico disuelto en la solución del tratamiento de activación (21), este cambio en la concentración de los grupos superficiales también evidencia en la disminución en el valor del pH_{PZC} el cual es de 3,4.

El punto de carga cero, es inversamente proporcional a la cantidad de grupos oxigenados evaluados; de tal manera que la muestra con mayor valor en el pH en el punto de carga cero es *CAG1173*, mientras que aquella que presenta un menor valor para este parámetro es el carbón activado oxidado sin tratamiento térmico *CAON* (3,4); debido posiblemente a la presencia de los electrones π deslocalizados (18, 19), los cuales favorecen el aumento del pH_{PZC} a medida que se remueven los grupos lactónicos, fenólicos y carboxílicos.

3.4.2 Calorimetría de inmersión.

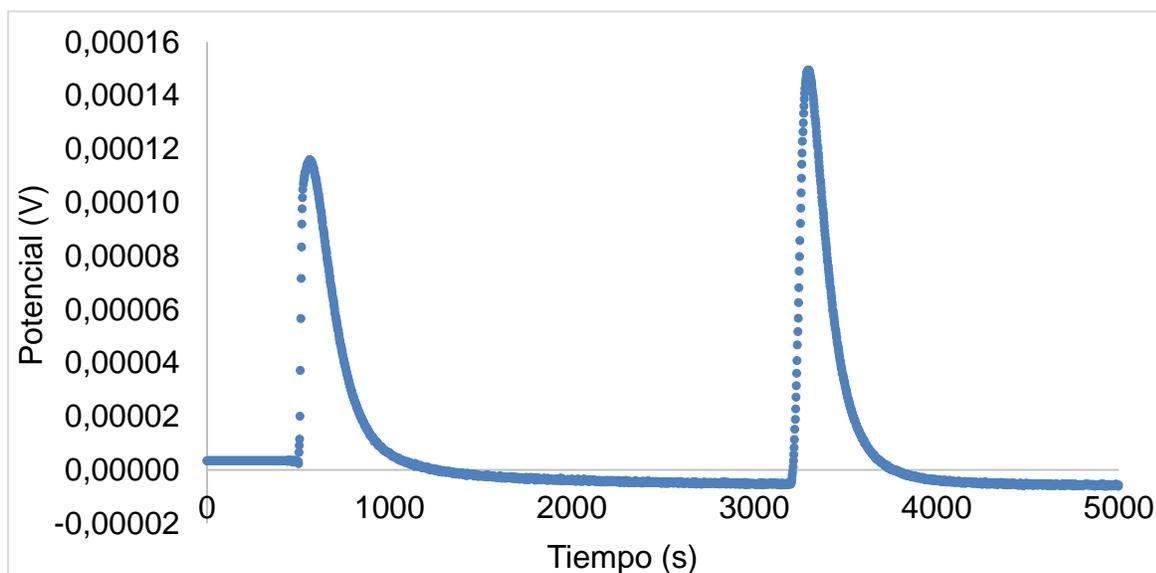
La calorimetría de inmersión es una técnica de carácter termodinámico que permite evaluar los efectos térmicos que resultan de la interacción entre un sólido con un solvente y así conocer el calor involucrado, que a temperatura y presión constantes se expresa como la entalpía de inmersión (22), la cual se determinó teniendo en cuenta la siguiente ecuación:

$$-\Delta H_{inm} = \frac{Q_{inm} (J)}{\text{masa de la muestra (g)}} \quad (3.13)$$

Donde Q corresponde a la cantidad de energía que se determina en el ensayo de inmersión.

Para el cálculo de la entalpía de inmersión, se emplea un termograma como el que se muestra en la Figura 3-1, que contiene la variación del potencial eléctrico en función del tiempo; dicho termograma contiene dos picos; el primero corresponde al proceso de inmersión, ruptura de la celda y mojado de la muestra, y el segundo al proceso de calibración eléctrica del calorímetro; dicha calibración se realiza mediante el calentamiento del sistema con una resistencia de 100 Ω , esta calibración permite calcular el trabajo eléctrico disipado en el sistema, que posteriormente se emplea para determinar la constante del calorímetro; ésta permite determinar la energía de inmersión (Q_{inm}), la cual es la relación entre la constante del calorímetro y el área bajo la curva de inmersión.

Figura 3-1. Termograma de la inmersión del carbón activado en CAON1023 en ciclohexano.



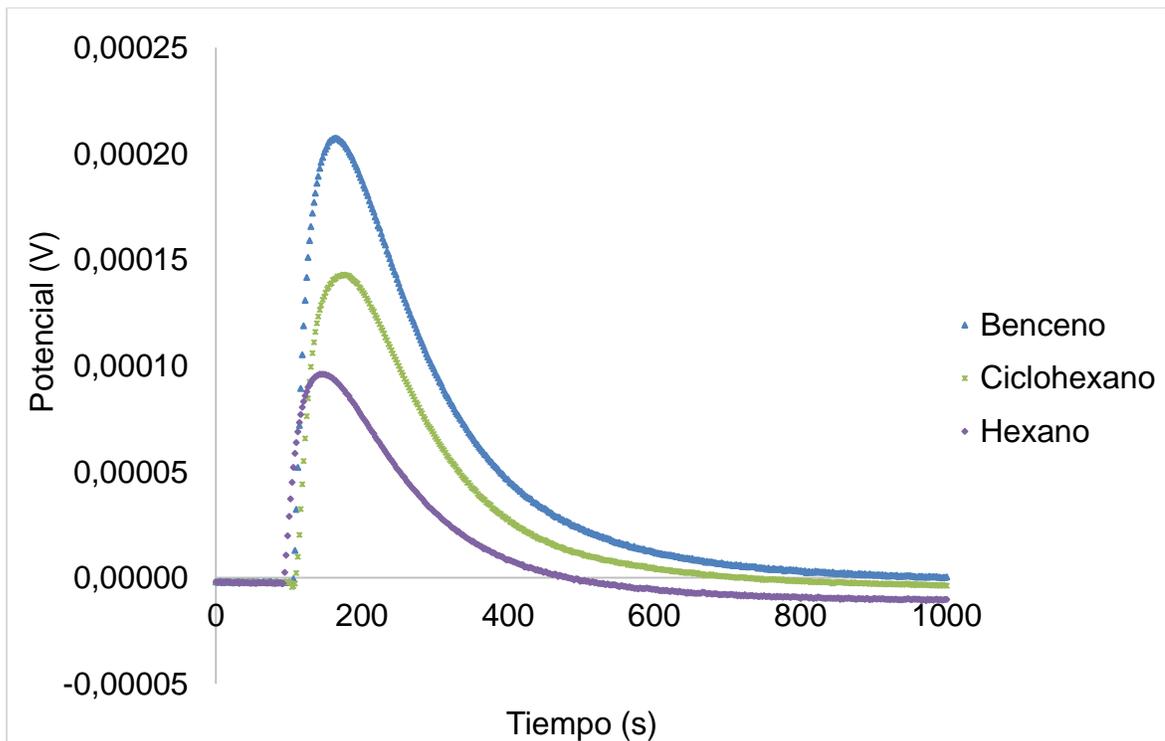
De acuerdo a lo anterior, se evaluaron las entalpías de inmersión de los carbones activados modificados en benceno, hexano, ciclohexano, etanol y agua, las cuales se presentan en la Tabla 3-2. Dichos valores que provienen de las determinaciones calorimétricas, las cuales se realizaron por triplicado y presentan valores para la desviación estándar entre 0,33 y 2,65 Jg^{-1} .

Tabla 3-2. Entalpías de inmersión de los carbones activados en los solventes escogidos en este trabajo.

Muestra	$-\Delta H_{Inm}$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (Jg^{-1})	$-\Delta H_{Inm}$ C_6H_6 (Jg^{-1})	$-\Delta H_{Inm}$ C_6H_{12} (Jg^{-1})	$-\Delta H_{Inm}$ C_6H_{14} (Jg^{-1})	$-\Delta H_{Inm}$ H_2O (Jg^{-1})
CAG	113,8	106,4	65,97	40,87	49,65
CAG1173	135,4	145,1	91,71	66,14	32,39
CAON	105,7	94,98	21,23	16,36	66,59
CAON723	132,6	107,9	76,66	57,65	53,32
CAON1023	106,0	128,8	69,66	53,35	37,39

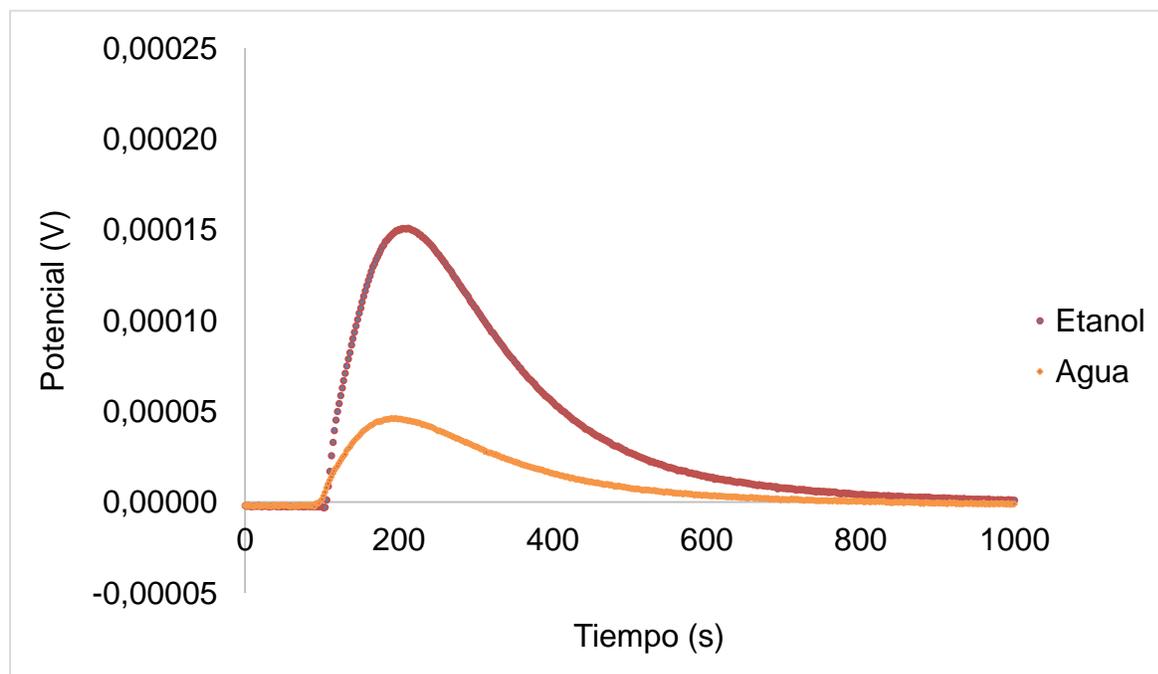
Para la caracterización calorimétrica se evidencia que las entalpías obtenidas para todos los carbones activados en cada uno de los líquidos de mojado (benceno, ciclohexano, hexano, etanol y agua) son de carácter exotérmico, donde el benceno es el compuesto apolar que presenta mayor valor de entalpía de inmersión, seguido del ciclohexano y el hexano (Figura 3-2), puesto que poner en contacto el benceno, que es un compuesto aromático, con el carbón activado, implica la interacción de las regiones con alta densidad electrónica ubicadas en las capas grafénicas con los electrones π de la molécula, en particular cuando el carbón activados se trata a mayores temperaturas, ya que la remoción de los grupos oxigenados favorece las interacciones específicas entre tales capas grafénicas con los anillos aromáticos del benceno (23-24); a su vez la interacción entre el carbón activado y el líquido se favorece si se presenta un comportamiento químico similar entre el sólido y el solvente (24), lo cual explica que la entalpía sea mayor en un compuesto aromático, posteriormente en uno alifático de cadena cerrada y finalmente la interacción sea menor con un solvente alifático de cadena abierta.

Figura 3-2. Termogramas muestra CAG1173 en líquidos de mojado apolares.



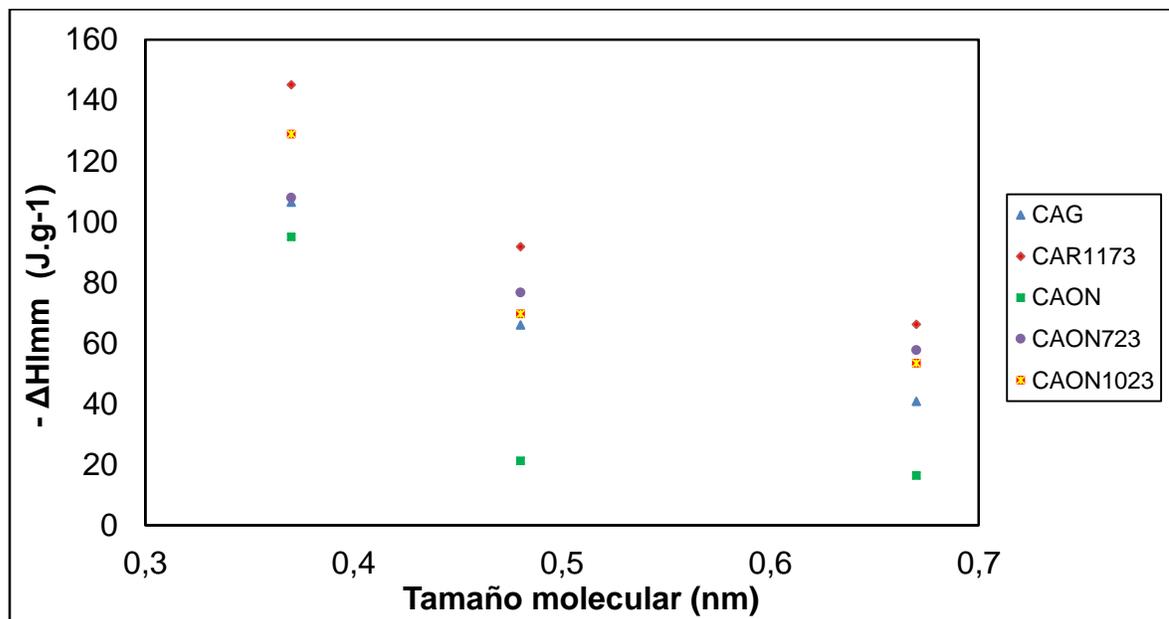
Respecto a los compuestos polares (Figura 3-3), el etanol presenta una entalpía mayor con respecto al agua, debido principalmente a la presencia de puentes de hidrógeno, los cuales favorecen interacciones entre el alcohol y el sólido poroso (25). Por otro lado, los alcoholes están sujetos a interacciones con los grupos oxigenados que contienen los carbones activados; tales interacciones dependen esencialmente de la cantidad total de oxígeno presente en la superficie, más que de un tipo específico de grupos funcionales, además que el etanol puede interactuar con el sólido por su parte polar o apolar. Liyama *et.al.* han trabajado la adsorción de etanol en carbones activados para evaluar la interacción entre los mismos a través de simulación de Monte Carlo (MC) y se ha encontrado que el etanol tiende a formar clusters, por lo cual hay dos tipos de interacciones: la interacción cluster – alcohol y alcohol – superficie, a su vez, dichos cluster también se unen unos con otros, generando nuevas interacciones (26,27); esto puede explicar porque la entalpía del etanol es mayor que la de los demás solventes de trabajo.

Figura 3-3. Termogramas muestra CAG1173 en líquidos de mojado polares.



En la Figura 3-4 se presentan las entalpías de inmersión en función del tamaño de las moléculas de los líquidos de mojado (tomadas de la literatura): etanol 0,44 nm, benceno 0,37 nm, ciclohexano 0,48 nm y hexano 0,67nm (28, 29); se encontró que a medida que aumenta el tamaño molecular del solvente de estudio la entalpía disminuye, debido a que al aumentar el tamaño molecular de líquido, aumentan las restricciones en la difusión de la molécula en la red porosa (30-34); sin embargo los carbones activados con mayores valores de entalpía de inmersión son aquellas sometidas a tratamiento térmico a 1173 K; esto puede ser debido a que al realizar la remoción de los compuestos oxigenados se generan espacios que pueden posibilitar un mayor flujo de las moléculas hacia el sólido.

Figura 3-4. Relación entre el tamaño molecular de los solventes apolares y la entalpía de inmersión de los carbones activados en estos.

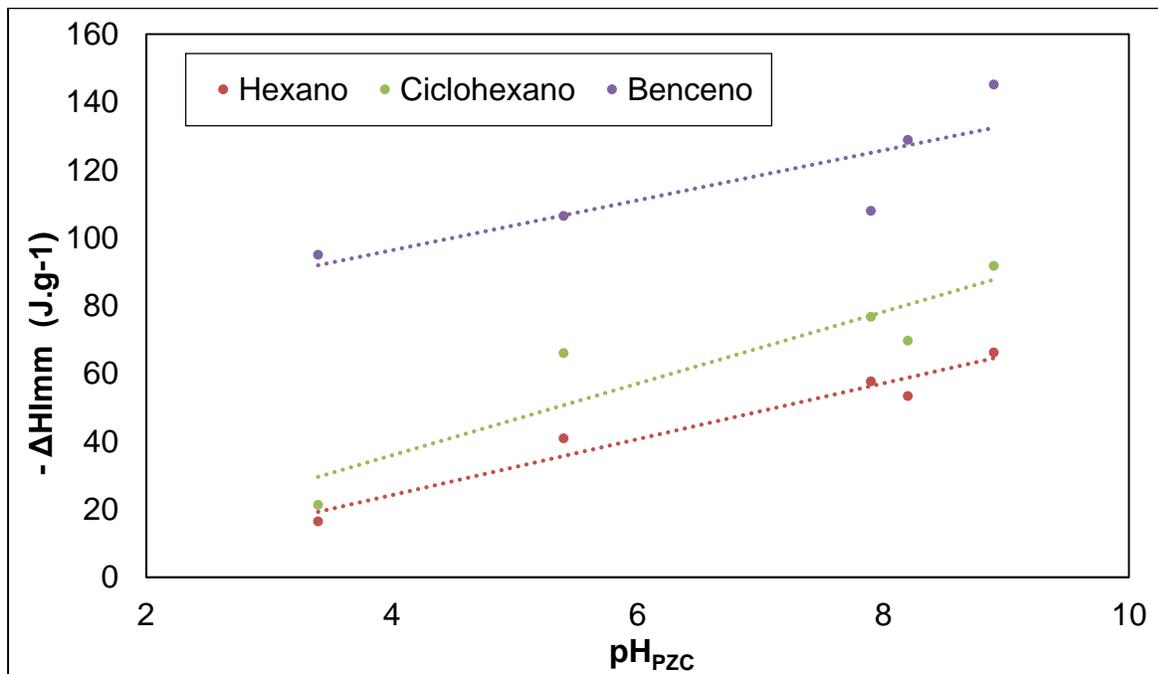


3.4.3 Relación de la caracterización química con la entalpía de inmersión.

Al establecer la relación entre los valores de entalpía de inmersión de los carbones activados en los solventes apolares con respecto al pH en el punto de carga cero, pH_{PZC} (Figura 3-5), se encontró que la entalpía de inmersión en los solventes

apolares, aumentan de manera directamente proporcional al pH_{PZC} (tal como lo muestran las líneas de tendencia del gráfico) y de forma inversamente proporcional con el tamaño molecular de los líquidos de mojado, presentando mayor valor en CAG1173; debido al aumento del carácter básico de los carbones, que está determinado principalmente por sitios libres de oxígeno (30), atribuido a interacciones de tipo dispersivo y no específico; es decir interacciones de tipo Van der Waals (35); se puede observar que la cantidad y la fortaleza de los sitios básicos se encuentra estrechamente relacionada con la accesibilidad a tales sitios (36).

Figura 3-5. Relación entre la entalpía de inmersión de los carbones activados en los solventes apolares y el pH en el punto de carga cero (pH_{PZC}).

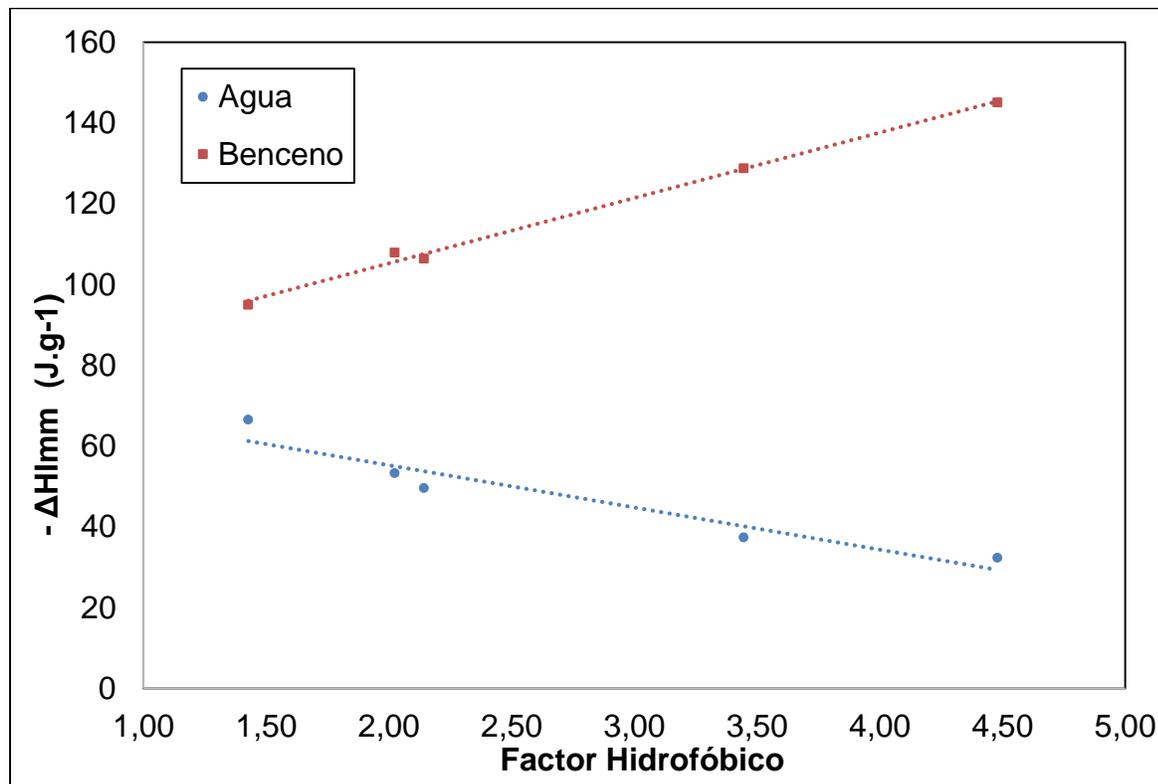


Los valores de las entalpías de inmersión en agua incrementan proporcionalmente con los grupos oxigenados, debido a las interacciones específicas establecidas entre la molécula de agua y los grupos superficiales oxigenados desarrollados en la muestra, que son en su mayoría de tipo ácido de acuerdo con la caracterización

química, particularmente grupos ácido carboxílicos; de otro lado, también disminuyen tales entalpías con el tratamiento térmico y el aumento en el punto de carga cero, por la descomposición de tales grupos ácidos restringiendo las interacciones con la molécula de agua.

El carácter hidrofóbico de la superficie se determina por medio del cociente de las entalpías de inmersión en benceno sobre las entalpías de inmersión en agua (CAG1173: 4,41; CAON1023: 3,44; CAON723: 2,02; CAG: 2,14; CAON: 1,43), su relación con la entalpía de inmersión en agua y benceno se presenta en la Figura 3-6). Se encontró que éste aumenta proporcionalmente con la activación térmica y disminuye con la activación química, tal como lo indican las líneas de tendencia del gráfico; esto ocurre porque a medida que aumentan los grupos oxigenados aumenta la afinidad con sustancias polares (37), mientras que la descomposición de tales grupos a causa de la temperatura ocasiona mayor interacción con sustancias apolares. Al observar la tendencia de la entalpía de inmersión de los carbones activados en agua y en benceno con respecto al carácter hidrofóbico se observa que al aumentar la hidrofobicidad del carbón aumenta la intensidad de la interacción con compuestos apolares.

Figura 3-6. Relación entre el factor hidrofóbico y la entalpía de inmersión de los carbones activados en agua (solvente polar) y en benceno (solvente apolar).



Con respecto a la variación de la acidez y la basicidad total, producto de las modificaciones en los carbones activados, se realizó la comparación con respecto a los solventes polar y apolar, la cual se muestra en las Figuras 3-7 y 3-8.

Figura 3-7. Relación entre la entalpía de inmersión de los carbones activados en agua y benceno y la acidez total.

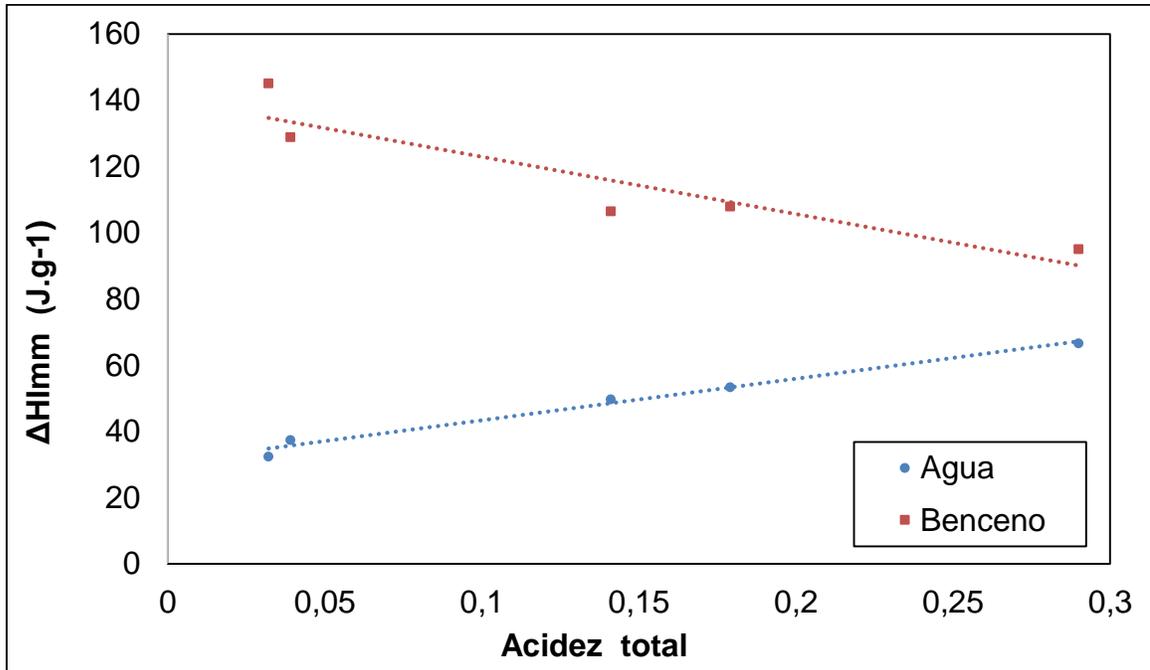
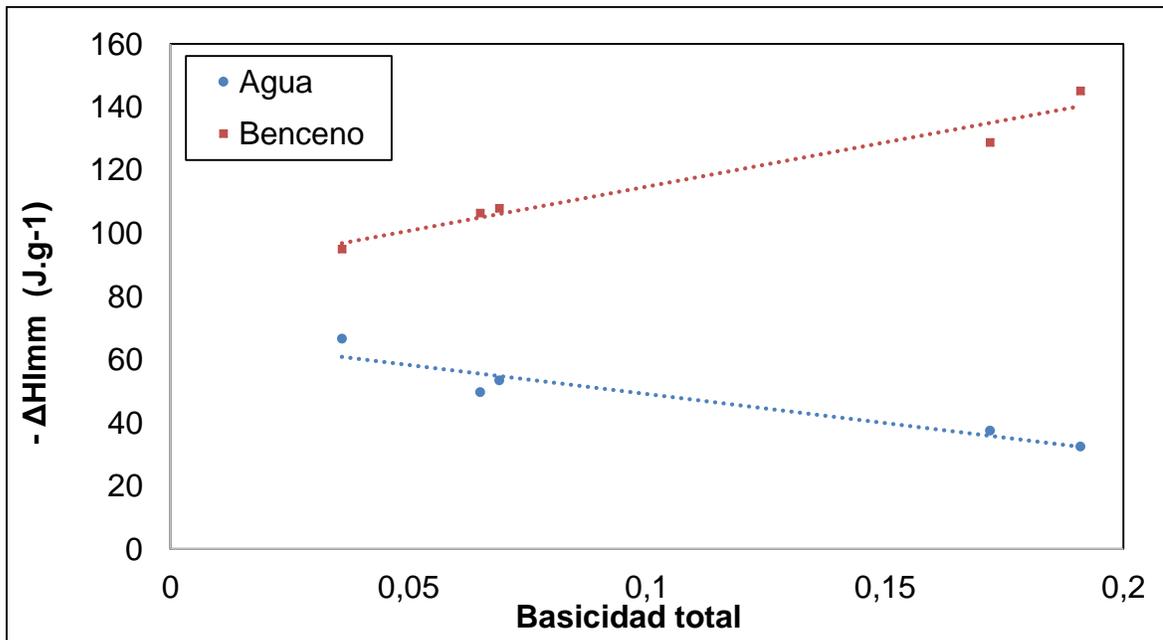


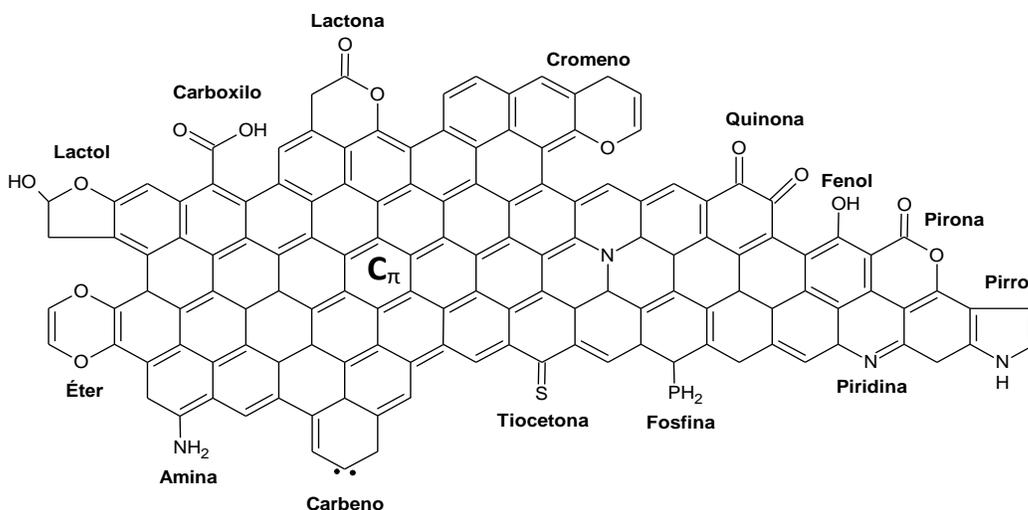
Figura 3-8. Relación entre la entalpía de inmersión de los carbones activados en agua y benceno y la basicidad total.



Respecto a la relación entre la acidez total y los líquidos de mojado (Figura 3-7), de acuerdo a las líneas de tendencia del gráfico, se encontró que aumenta de manera proporcional con las sustancias polares y disminuye con moléculas apolares; este comportamiento ocurre por la interacción entre los grupos funcionales que contienen oxígeno (principalmente los carboxílicos) con el agua; lo que se traduce en un aumento de la entalpía en la medida en que el carbón es más ácido. De acuerdo a lo anterior, los carbones con mayores interacciones corresponden a las muestras que fueron sometidas a la oxidación con HNO_3 , puesto que éste le confiere como se mencionó anteriormente, grupos oxigenados, con predominancia de los ácidos carboxílicos, favoreciendo la afinidad entre el sólido poroso y las moléculas de agua.

En la Figura 3-8, se observa que al determinar el cambio en la entalpía de inmersión de los carbones activados en un solvente apolar (benceno), ésta aumenta de manera proporcional con la basicidad (línea de tendencia de la serie); esto debido a que se favorece la interacción de las sustancias apolares con la presencia de electrones π deslocalizados (la disminución de grupos oxigenados aumenta la densidad de los electrones π de las capas grafénicas) y grupos tipo cromeno, pironas, quinonas, entre otros, que son los responsables del carácter básico del carbón (Figura 3-9), dichos grupos pueden ser resultantes de la combinación de átomos de oxígeno con hibridación sp^2 y sp^3 enlazados a la parte externa del carbón, lo cual posibilita su interacción con los anillos aromáticos del benceno (36).

Figura 3-9. Esquema de los sitios ácidos y básicos del carbón activado. Adaptado de (36).



Por otro lado, la disminución de otro tipo de heteroátomos como el nitrógeno (resultado del tratamiento térmico) puede aumentar la interacción con compuestos apolares, puesto que se ha encontrado que los átomos de nitrógeno incorporan dos electrones π , a la nube de electrones π deslocalizados presentes en las capas grafénicas, de una forma similar que lo hacen las estructuras tipo pirrol, alterando así, la movilidad electrónica del sólido, lo que produce un incremento en la entalpía de inmersión en benceno. Además la inserción del nitrógeno en las estructuras cíclicas del sólido poroso, le confiere una mayor estabilidad a la estructura del carbón que los grupos funcionales oxigenados (36).

3.5 Conclusiones.

- ✓ De acuerdo a los resultados de la caracterización química y las entalpías de inmersión de los carbones activados en diferentes líquidos se observó que: los carbones activados sometidos a activación física y química presentaron transformaciones en su estructura, las cuales pueden restringir o posibilitar la interacción con un solvente dependiendo de su naturaleza; el tratamiento térmico favorece la interacción con las sustancias apolares a causa de interacciones de tipo Van der Waals, mientras que la oxidación con ácido

nítrico incrementa la afinidad con sustancias polares, debido a la capacidad del HNO_3 para formar grupos ácidos sobre la superficie del carbón activado, principalmente grupos carboxílicos.

- ✓ Se evidenció que la interacción de los solventes de estudio con el carbón activado aumenta en la medida que se presente un comportamiento químico similar entre el sólido y el solvente, siendo favorecido también por la accesibilidad de las moléculas a la estructura porosa; donde los compuestos con menor tamaño molecular tienen menores restricciones para ser adsorbidos en el sólido, ya que éste presenta en su mayoría una estructura microporosa.
- ✓ La determinación de la entalpía de inmersión de carbones activados en diferentes solventes permite conocer la intensidad de las interacciones que se pueden presentar entre los diferentes sólidos porosos producto de los tratamientos realizados.

3.6 Bibliografía

1. Stoeckli, H.F., Kraehnuehl, F., 1981. The enthalpies of immersion of active carbons, in relation to the Dubinin theory for the volume filling of micropores. *Carbon*. 19, pp. 353-356.
2. Stoeckli, H.F., Kraehenbuehl, F., 1984. The external surface of microporous carbons, derived from adsorption and immersion studies. *Carbon*. 22, pp. 297-299.
3. Stoeckli, F., Centeno, T.A., 1997. On the characterization of microporous carbons by immersion calorimetry alone. *Carbon*. 35, pp. 1097-1100.
4. Lopez-Ramon, M., Stoeckli, F., Moreno-Castilla, C., Carrasco-Marin, F., 1999. On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques, *Carbon*. 37, pp. 1215-1221.
5. Silvestre-Albero, J.; Gómez de Salazar, C.; Sepúlveda-Escribano, A.; Rodríguez-Reinoso, F., 2001. Characterization of microporous solids by

- immersion calorimetry. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.*, 187, 151-165.
6. Moreno-Piraján J.C.; Giraldo L., 2000. Determination of the immersion enthalpy of activated carbon by microcalorimetry of the heat conduction. *Instrumentation Science and Technology.*, 28, pp. 171-178.
 7. Moreno J.C.; Giraldo L., 2007. Instrumentación calorimétrica aplicada a la determinación de entalpías de inmersión de sólidos porosos. En: Sólidos porosos preparación, caracterización y aplicaciones. Bogotá. Ed. Uniandes., pp. 281-297.
 8. Stoeckli, H.F., 2001. Dubinin's theory and its contribution to adsorption science. *Russian Chemical Bulletin.*, 50, pp. 2265-2272.
 9. Stoeckli, H.F., Kraehenbuehl, F., Ballerini, L., De Bernardini, S., 1989. Recent developments in the Dubinin equation. *Carbon.*, 27, pp. 125-128.
 10. Bansal, R.C., Donnet, J.B., Stoeckli, H.F., 1988. Active Carbon, Marcel Dekker, New York.
 11. Moreno, J.C., Giraldo, L., 2000. Determination of the immersion enthalpy of activated carbon by microcalorimetry of the heat conduction. *Instrumentation Science & Technology.*, 28, pp. 171-178.
 12. Salome I.; Bandoz T. J., 2001. Surface chemistry of activated carbons combining the results of TDP, Boehm and Potenciometric Titrations. *Journal of Colloid Interface Science.*, 240, pp. 252-288.
 13. Boehm, H.P. 1994. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon.*, 32, pp. 759-769.
 14. Noh S.; Schwarz J. 1999. Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration. *Journal of Colloid and Interface Science.* 130, pp. 30-36.
 15. Rodríguez G.; Giraldo L.; Moreno J. 2009. Entalpías de inmersión de telas de carbón activado como parámetro de caracterización fisicoquímica. *Revista Colombiana de Química.*, 38, pp. 32-36.

16. Rodríguez P.; Giraldo L.; Moreno J., 2013. Modified surface chemistry of activated carbons. Correlation with immersion enthalpy. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 114, pp. 245-251.
17. Figueiredo J.L.; Pereira M.F.R.; Freitas M.M.A.; Òrfão J.J.M., 1999. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon*, 37, pp. 1379–1389.
18. Jaramillo J.; Álvarez P.; Gómez-Serrano V., 2010. Preparation and ozone-surface modification of activated carbon. Thermal stability of oxygen surface groups. *Applied Surface Science*, 256, pp. 5232–5236.
19. Rivera-Utrilla J.; Sánchez-Polo M., 2003. Adsorption of Cr(III) on ozonised activated carbon. Importance π -cation interactions. *Water Research*, 37, pp. 3335-3340.
20. Sun Ch.; Berg J., 2010. A review of different techniques for solid surface acid-base characterization. *Advances in Colloid and Interface Science*, 105, pp. 151-175.
21. Chingombe P.; Saha B.; Wakeman R., 2005. Surface modification and characterization of a coal-based activated carbon. *Carbon*, 43, pp. 3132–3143.
22. Silvestre-Albero J.; Gómez C.; Sepúlveda-Escribano A.; Rodríguez-Reinoso F., 2001. Characterization of microporous solids by immersion calorimetry. *Colloids and Surfaces A*, 187, pp. 151- 165.
23. García T.; Murillo R.; Cazorla-Amoro D.; Mastral A.; Linares-Solano A., 2004. Role of the activated carbon surface chemistry in the adsorption of phenanthrene. *Carbon*, 42, pp.1683 - 1689.
24. Wang G.; Dou B.; Zhang Z.; Wang J.; Liu H.; Hao Z., 2015. Adsorption of benzene, cyclohexane and hexane on ordered mesoporous carbon. *Journal of environmental sciences*. pp. 65 - 73.
25. El-Sharkawy I.; Uddin K.; Miyazaki T.; Baran B.; Koyama S.; Miyawaki J.; Yoon S., 2014. Adsorption of ethanol onto parent and surface treated activated carbon powders. *International Journal of Heat and Mass Transfer*.

- 73, 445 – 455.
26. Nobusawa S.; Kaku H.; Amada T.; Asano H.; Satoh K.; Ruike M., 2013. Calorimetric study and simulation of the adsorption of methanol and propanol onto activated carbon fibers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 419, pp. 100 – 112.
 27. Liyama T.; Hagi H.; Urushibara T.; Ozeki S., 2009. Direct determination of intermolecular structure of ethanol adsorbed in micropores using X-ray diffraction and reverse Monte Carlo analysis. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 347, pp. 133 – 141.
 28. Bansal R.; Goyal M. Carbon molecular sieves., 2005. En Activated carbon adsorption. Boca Raton, USA. CRC Press. 225.
 29. Marsh H.; Rodríguez-Reinoso F., 2006. Characterization of Activated Carbon. En Activated Carbon. Elsevier Ltd. Oxford, Inglaterra. 218.
 30. Moreno-Piraján J.; Giraldo L.; García-Cuello V.; Vargas-Delgadillo D.; Rodríguez-Estupiñán P; Murillo-Acevedo Y., Cantillo M., 2011. Interaction thermodynamics between gas-solid and solid-liquid on carbon materials. En Thermodynamics /Book 1. Rijeka, Croatia: INTECH. pp. 164-195.
 31. Hemminger W.; Hohne G., 1984. Calorimetry fundamentals and practice. Florida: Ed. Verlag chemie. 310.
 32. Moreno J.C.; Giraldo L; Gomez A., 1998. A Heat-conduction flow microcalorimeter for solute transfer enthalpy determinations: Design and calibrations. *Instrumentations science technology*., 26, 533-539.
 33. Echeverría J.; Juncal E.; Barbería V.; Musgo J.; Garrido J., 2010. Synthesis and characterization of ultramicroporous silica xerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 356, pp. 378–382.
 34. Villar-Rodil S.; Navarrete R.; Denoyel R.; Albinia A.; Paredes J.; Martínez-Alonso A.; Tascón J., 2005. Carbon molecular sieve cloths prepared by chemical vapour deposition of methane for separation of gas mixtures. *Microporous and Mesoporous Materials*. 77, 109–118.

35. Navarrete F.; Giraldo L.; Moreno J.C., 2006. 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, pp. 215-224.
36. Montes-Morán M.; Suárez D.; Menéndez J.; Fuente E., 2012. The Basicity of Carbons En: Novel Carbon Adsorbents. pp. 173 – 203.
37. Blanco D.; Giraldo L.; Moreno J.C., 2009. Immersion enthalpy of carbonaceous samples in aqueous solutions of monohydroxilated phenols. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 96, pp. 853-857.

4. Adsorción de benceno, ciclohexano y hexano sobre carbones activados modificados. Correlaciones entre isothermas de adsorción y entalpías de inmersión.

4.1 Adsorción y caracterización calorimétrica de carbones microporosos.

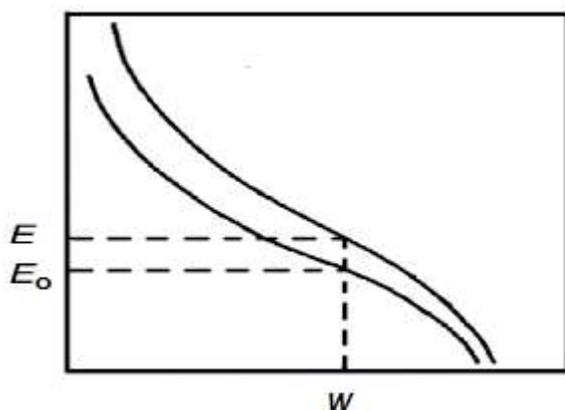
4.1.1 Teoría de potencial de Polanyi

Una de las aproximaciones para la explicación de las interacciones que se presentan entre sólidos microporosos y un adsorbato dado la llevó a cabo Polanyi (1914) y se denomina la teoría de potencial de Polanyi, que define el potencial de adsorción (E) como el trabajo necesario para transferir una molécula de adsorbato desde la superficie hasta una distancia dada de esta; el cual corresponderá entonces a un aumento de la energía libre que experimenta el adsorbato (tomando como estado patrón el valor de la energía libre del adsorbato en estado líquido) a la temperatura T de adsorción, en equilibrio con su vapor saturado a una presión p^0 . Este potencial de adsorción también se denomina trabajo molar diferencial de adsorción:

$$E = RT \ln \frac{p^0}{p} \quad (4.1)$$

Para cada valor de E existirá cierto volumen de adsorbato (W), que se hace mayor cuando más alejado se esté de la superficie. De esta manera se puede establecer una relación entre el potencial de adsorción (E) y la cantidad adsorbida (W), relación que se denomina curva característica (Figura 4-1), la cual se asume que no cambia con la temperatura. De acuerdo a la teoría del potencial de Polanyi, el potencial de adsorción es independiente de la cantidad de adsorbato presente en el espacio de adsorción y que en iguales condiciones, la interacción entre las moléculas adsorbidas es idéntica a la existente entre las moléculas no adsorbidas (1).

Figura 4-1. Curvas características hipotéticas para dos vapores (2)



Si dos vapores llenan la misma cantidad disponible de volumen de microporo se asume que la relación entre sus potenciales de adsorción $\beta = E/E_0$ es constante para el adsorbente dado, donde β es el coeficiente de afinidad del adsorbato, E es la energía característica de adsorción del adsorbato dado y E_0 es la energía característica del adsorbato estándar.

4.1.2 Teoría de llenado de microporos y modelo de Dubinin - Radushkevich

La teoría del llenado de microporos (TVFM) tiene en cuenta la curva característica de la teoría de potencial de Polanyi, fue propuesta por Dubinin y se ha venido desarrollando desde 1947 (3-5). El fundamento de teórico se desarrolló para

adsorbentes carbonosos con estructuras microporosas homogéneas (6); describe adecuadamente la adsorción en éstos, y afirma que la propiedad fundamental que determina la capacidad de adsorción de un sólido microporoso, no es su superficie específica sino el volumen de microporo (1), el cual se llena asumiendo el adsorbato como un líquido debido a su potencial de adsorción (7).

Dubinin y Radushkevich presentan una ecuación para la curva característica en términos de la fracción del llenado del volumen del microporo, que se basa en la suposición que la distribución del tamaño del microporo sigue una distribución Gaussiana, de modo que (8):

$$\frac{W}{W_0} = \exp[-AE^2] \quad (4.2)$$

Donde W es la cantidad adsorbida por unidad de masa del adsorbato, W_0 corresponde al volumen de microporo y A es otro parámetro característico.

De acuerdo a la combinación de las ecuaciones (4.1) y (4.2), se obtiene la forma lineal de la ecuación de Dubinin-Radushkevich (DR):

$$\log W = \log W_0 - \frac{1}{E_0^2} \left(RT \log \frac{p^0}{p} \right)^2 \quad (4.3)$$

Donde A corresponde a: $A = RT \log \frac{p^0}{p}$ ecuación 1.5

Como se mencionó en el capítulo I, al representar gráficamente $\log W$ frente a $\log^2(p^0/p)$ se genera una línea recta; donde la intersección es igual al $\log W_0$, del cual se determina el valor de W_0 ; que es el volumen de microporo del sólido que se calcula a partir del volumen ocupado por el adsorbato como líquido. El valor de la pendiente permite determinar la energía característica de adsorción (E_0), que se asocia a la energía del proceso adsorción.

4.1.3 Microporosidad y caracterización calorimétrica

Otra técnica que permite evaluar las interacciones sólido-adsorbato, y también parámetros asociados con el área superficial del sólido es la calorimetría de inmersión, ya que la entalpía de inmersión obtenida es función del adsorbato y del sistema microporoso (9). De acuerdo a lo anterior, Stoeckli y Kraehenbuehl propusieron una relación matemática donde se evidencia que existe una proporcionalidad entre dicha entalpía de inmersión y la energía característica y, por ende una correlación con el sistema microporoso (7):

$$-\Delta H_{imm} = \frac{\beta E_0 W_0 (1 + \alpha T) \sqrt{\pi}}{2V_m} \quad (4.4)$$

Dónde: β corresponde al coeficiente de afinidad, E_0 es la energía característica del sólido (Jg^{-1}), W_0 está asociado con el volumen de microporo (cm^3g^{-1}), α es el coeficiente de expansión térmica del líquido (K^{-1}) y V_m hace referencia al volumen molar del líquido que llena el sistema microporoso ($\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$).

4.2 Experimentación

En este trabajo se evalúan los parámetros E_0 y W_0 mediante adsorción sobre carbones activados de vapores de benceno, ciclohexano y hexano y entalpías de inmersión de los sólidos en estos compuestos en fase líquida obtenidas previamente (descritos en los capítulos II y III); se establecen correlaciones para determinar la influencia de las características de los carbones activados y de los adsorbatos en el proceso de adsorción, que se manifiestan en la energía del proceso y la superficie microporosa disponible para la interacción adsorbente-adsorbato. En el caso de los adsorbatos, estos presentan seis carbonos en su

estructura y difieren en varias características tales como su disposición y tamaño molecular, volumen molar y polarizabilidad.

4.3 Resultados y discusión

4.3.1 Isotermas de adsorción desde fase gas y determinación de los parámetros E_0W_0 .

De acuerdo a las isotermas obtenidas que se describen en el capítulo II, se realizaron las representaciones gráficas de la ecuación DR (4.3) para cada uno de los adsorbatos en todos los carbones activados modificados, una de ellas se evidencia en la Figura 4-2. Esta determinación se realizó a fin de obtener (como se mencionó anteriormente) los volúmenes de microporo (W_0) y las energías características de adsorción (E_0), para asociar los dos parámetros en el producto E_0W_0 , que al agruparse dan cuenta del volumen limitante de adsorción de la estructura microporosa (3) y de la energía de adsorción del sistema, que se presenta principalmente por interacciones de tipo dispersivo (10). Los valores obtenidos se presentan en la Tabla 4-1.

Figura 4-2. Representación gráfica de la ecuación de Dubinin-Radushkevich para la adsorción de hexano sobre CAON1023.

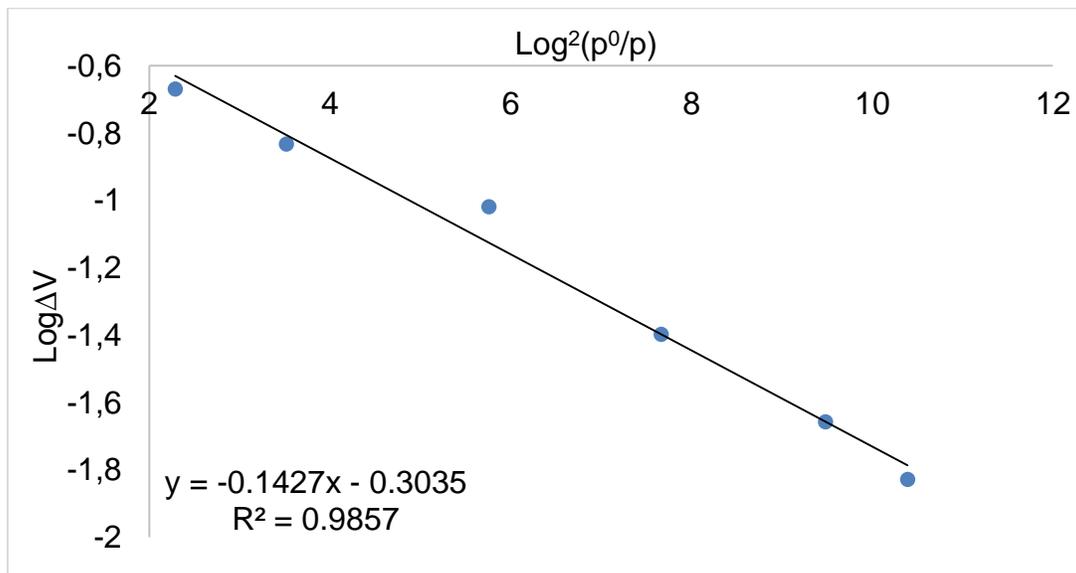
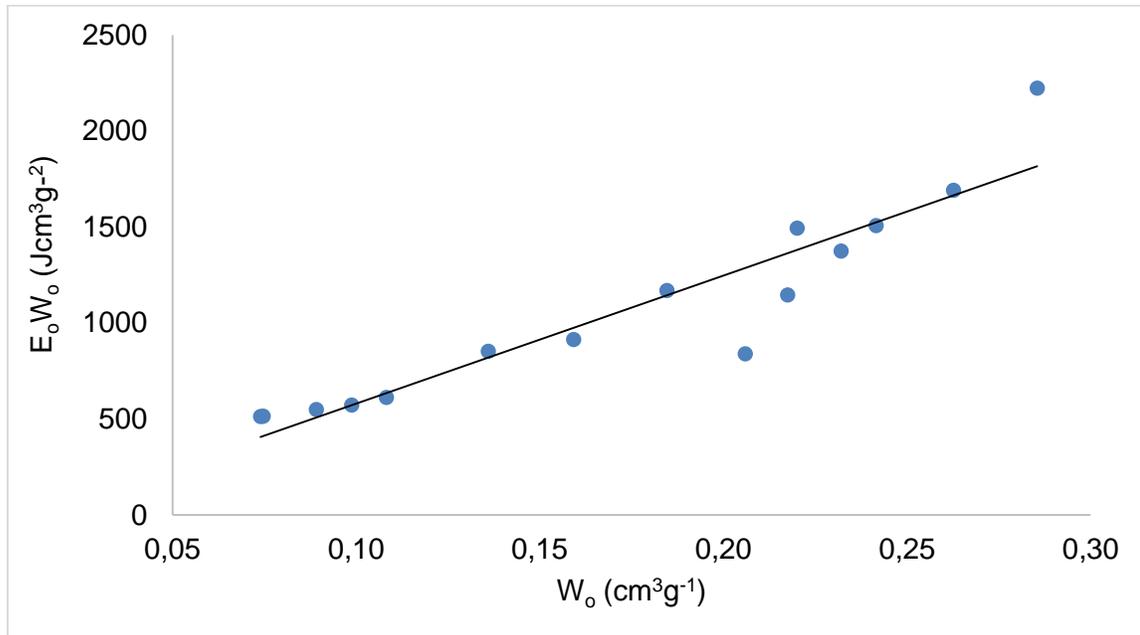


Tabla 4-1. Parámetros E_o , W_o y su respectivo producto E_oW_o , obtenidos de las gráficas de la ecuación DR.

Adsorbato	Muestra	W_o (cm^3g^{-1})	E_o (Jg^{-1})	E_oW_o ($\text{Jcm}^3\text{g}^{-2}$)
Benceno	CAG1173	0,29	7789	2223
	CAON1023	0,26	6440	1691
	CAON723	0,23	5917	1373
	CAG	0,22	5269	1146
	CAON	0,21	4072	839
Ciclohexano	CAG1173	0,24	6236	1506
	CAON1023	0,22	6784	1493
	CAON723	0,18	6326	1168
	CAG	0,16	5736	913
	CAON	0,14	6266	852
Hexano	CAG1173	0,11	5656	612
	CAON1023	0,10	5792	572
	CAON723	0,09	6149	548
	CAG	0,07	6881	513
	CAON	0,07	6922	512

Figura 4-3. Relación entre el volumen de microporo y los parámetros E_0W_0 para todas las isotermas con los adsorbatos de trabajo.

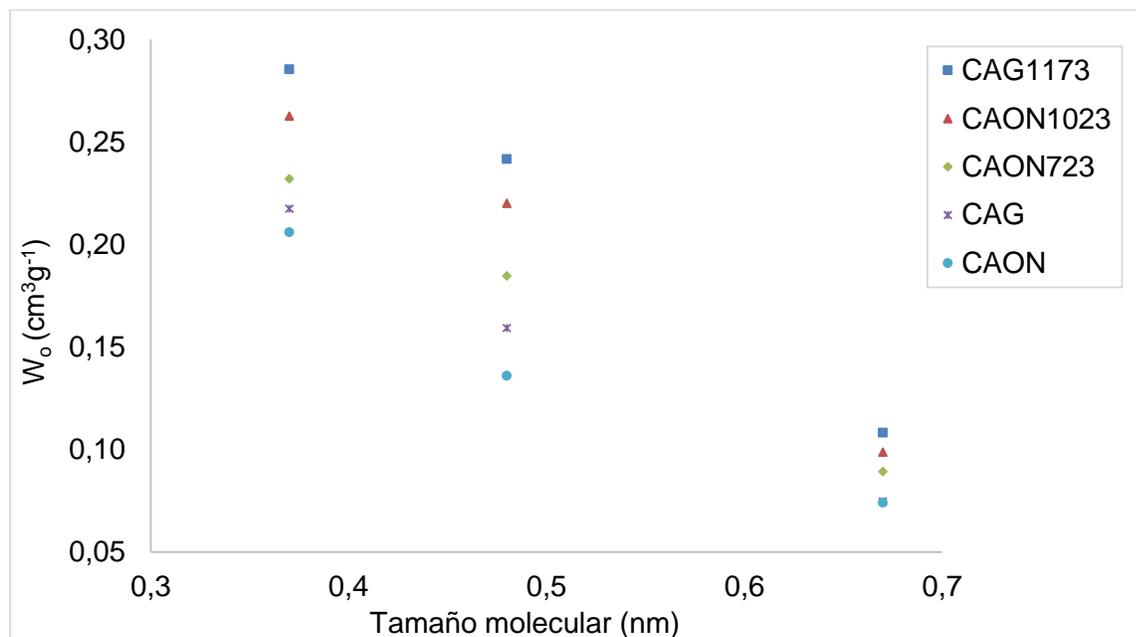


En la Figura 4-3 se puede observar una relación de proporcionalidad directa entre el volumen de microporo y el producto E_0W_0 , esto se debe a que la adsorción en microporos está asociada con el potencial de adsorción presente en las paredes de los mismos; ya que, el aumento del volumen de microporo implica una mayor cantidad de microporos disponibles, los cuales presentan un potencial de adsorción bastante alto procedente de la superposición de los campos existentes en dichos poros (10) lo que hace que el aporte al producto E_0W_0 presente una contribución significativa proveniente de E_0 , resultante de la sumatoria de todos los potenciales de adsorción generados en la medida que también aumenta el parámetro W_0 , puesto que en una superficie microporosa, la energía de adsorción es superior con respecto a una superficie plana para la adsorción de la misma molécula (7).

En la Figura 4-4 se evidencia la relación inversa entre el tamaño molecular (benceno 0,37 nm, ciclohexano 0,48 nm y hexano 0,67nm (10,11) y el volumen de microporo; esto puede ser debido a que al aumentar las dimensiones de la molécula aumentan las restricciones para el ingreso a la red microporosa (13-17) y

por ende la determinación del valor real del volumen de microporo, obteniendo menores valores (18). Al comparar los adsorbatos, el mayor volumen de microporo lo presentan las muestras CAG1173, seguidas de CAON1073 y CAON723, los menores valores son los obtenidos en la muestra original (CAG) y el carbón activado oxidado sin tratamiento térmico (CAON). De lo anterior, se evidencia que las muestras que presentan mayor volumen de microporo son aquellas que han sido sometidas a tratamiento térmico, ya que esto puede ocasionar creación de nuevos microporos o el ensanchamiento de los más estrechos (19) debido a la remoción de los grupos oxigenados que presentan una estabilidad térmica menor, lo que no ocurre con la muestra original y la oxidada ya que éstas pueden presentar una mayor cantidad de grupos superficiales que limitan el acceso de la molécula a la estructura porosa, generando una disminución en el valor obtenido para el parámetro W_o .

Figura 4-4. Relación entre el tamaño molecular de los adsorbatos y el volumen de microporo de las muestras de trabajo.



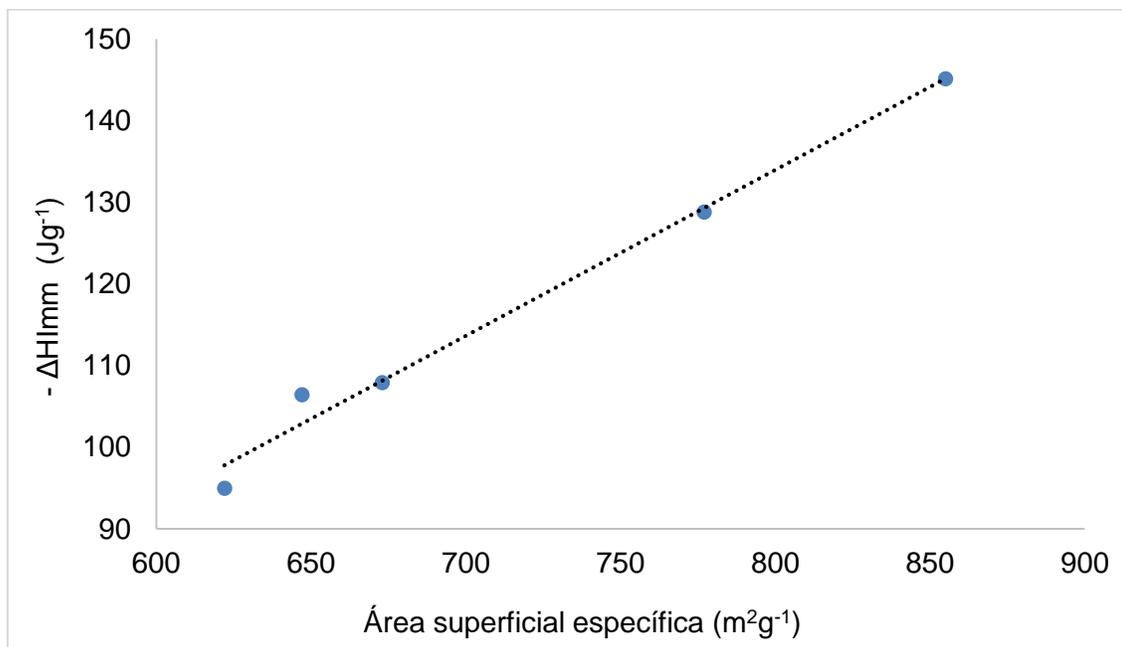
4.3.2 Determinación de las entalpías de inmersión y el parámetro E_0W_0

Como se mencionó en el capítulo III, para evaluar la entalpía de inmersión, se emplea una curva que contiene la variación del potencial eléctrico en función del tiempo, la cual presenta dos picos, que son proporcionales a la cantidad de energía involucrada en cada proceso y permiten determinar las entalpías de inmersión de los carbones activados modificados en los adsorbatos de estudio, los cuales se presentan en la Tabla 4-2 junto la relación E_0W_0 determinada por la relación matemática de Stoeckli- Kraehenbuehl; la combinación de estos dos parámetros es importante ya que se derivan de los valores obtenidos de la entalpía de inmersión que es una función del adsorbato (parámetros α y β) y del sistema microporoso del sólido (9). Como se mencionó anteriormente, E_0 está relacionado con la energía característica y W_0 con el volumen limitante de adsorción de la estructura microporosa. Con respecto a los resultados de las entalpías de inmersión, están constituidos por el promedio de tres determinaciones y presentan valores de desviación estándar entre 0.33 y 2.90 Jg⁻¹.

Tabla 4-2. Entalpías de inmersión de los carbones activados en los solventes de trabajo y la relación E_oW_o determinada por la relación matemática de Stoeckli-Kraehenbuehl.

.Adsorbato	Muestra	E_oW_o (Jcm^3g^{-2})	$-\Delta H_{imm}$ (Jg^{-1})
Benceno	CAG1173	12008	145
	CAON1023	10659	128
	CAON723	8929	107
	CAG	8805	106
	CAON	7860	95,0
Ciclohexano	CAG1173	7312	91,7
	CAON1023	5554	69,7
	CAON723	6112	76,7
	CAG	5260	66,0
	CAON	1693	21,2
Hexano	CAG1173	4868	66,1
	CAON1023	3926	53,4
	CAON723	4243	57,6
	CAG	3008	40,9
	CAON	1204	16,4

Figura 4-5. Relación entre el área superficial específica de los carbones activados de estudio y la entalpía de inmersión sobre benceno.



En la Figura 4-5 se encuentra la relación entre el área superficial específica (determinada en el capítulo II) y la entalpía de inmersión de los carbones activados de estudio en benceno. Se observa una relación directamente proporcional entre los dos parámetros, ya que al presentar un mayor espacio disponible para el ingreso de las moléculas se generará mayor interacción del adsorbato con la estructura porosa; el carbón activado con mayor área superficial específica y mayor interacción adsorbato – adsorbente es el CAG1173, que como se ha discutido a lo largo de los capítulos anteriores, presenta mayor área debido a la remoción selectiva de los grupos oxigenados y adicional a ello, genera mayores valores de entalpía de inmersión a causa de la afinidad que existe entre el adsorbato y la estructura carbonosa, en tanto que el tratamiento térmico aumenta la interacción de las regiones de alta densidad electrónica con los electrones π de la molécula, favoreciendo las interacciones específicas entre tales capas grafénicas con los anillos aromáticos del benceno (20, 21); mientras que el CAON presenta menor área e interacción, a causa de la adición de los grupos oxigenados superficiales

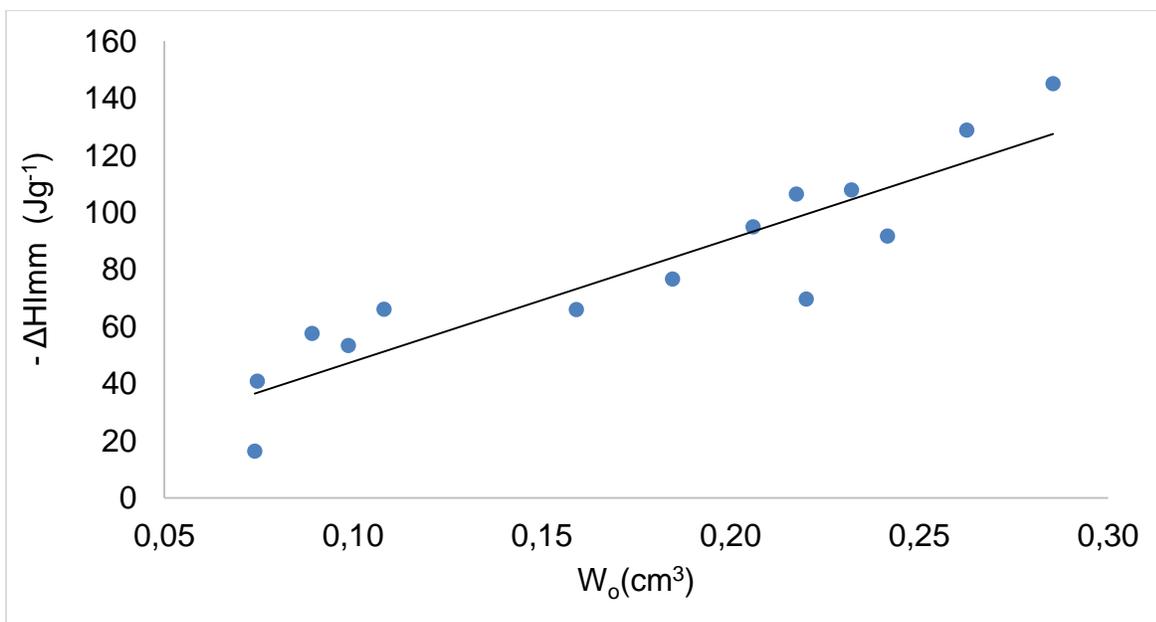
(principalmente carboxílicos, lactónicos y fenólicos) que disminuyen el espacio disponible del carbón activado para el ingreso del adsorativo y generan menor interacción con la molécula de benceno dado a su estructura polar.

En la Tabla 4-3 se encuentran los valores de las constantes β , α , V_m y tamaño molecular para los líquidos empleados a la temperatura de trabajo (293 K), las cuales fueron empleadas para determinar los valores de E_oW_o y/o establecer correlaciones con los resultados obtenidos.

Tabla 4-3. Constantes de los líquidos de mojado a 293 K.

Líquido de mojado	β	α (K ⁻¹)	V_m (cm ³ mol ⁻¹)	Tamaño molecular (nm)
Benceno	1,00	0,00122	88,9	0,37
Ciclohexano	1,04	0,00121	108,1	0,48
Hexano	1,29	0,00135	261,0	0,67

Figura 4-6. Relación entre la entalpía de inmersión y el parámetro W_o .

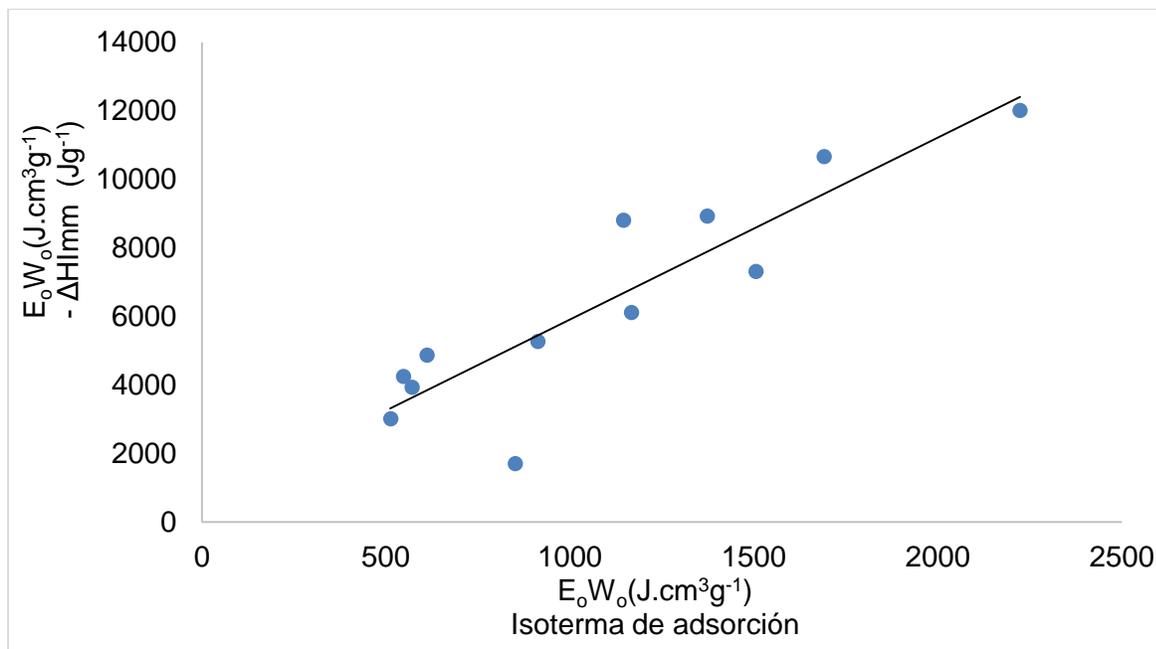


En la Figura 4-6 se puede observar la relación directa entre la entalpía de inmersión y W_0 , de allí se corrobora lo planteado anteriormente y lo reportado en la literatura: ya que Martín, J. plantea que efectivamente hay una proporcionalidad entre ΔH_i y E_0 del carbón y consecuentemente, una relación con el sistema microporoso, traducido en W_0 (7); a su vez, Rouquerol, Sing y colaboradores enuncian que la interacción entre el material poroso y el líquido de mojado está estrechamente relacionada con el volumen de microporo, de modo tal, que a medida que incrementa el volumen de microporo, se favorece la afinidad entre el sólido y el adsorbato, a causa de las fuerzas de atracción que ejerce el carbón activado en adsorbivo (22-24). Además, como se mencionó anteriormente, la relación inversamente proporcional del tamaño molecular y el volumen de microporo hace que el benceno presente mayores valores de W_0 , lo cual genera un mayor aporte de los potenciales de adsorción presentes en los microporos, ocasionando una mayor energía de interacción adsorbato – adsorbente, y que éste líquido de mojado sea el que presente mayores valores de entalpía de inmersión, seguido del ciclohexano y finalmente del hexano que es el que presenta mayor tamaño molecular.

4.3.3 Correlación de los parámetros E_0W_0

De acuerdo al modelo planteado por la teoría del volumen de llenado de microporos, que permitió la expresión de la ecuación de DR y la relación matemática planteada por Stoeckli y Kraehenbuehl, se puede establecer una relación entre el producto E_0W_0 determinados por las isothermas de adsorción y las entalpías de inmersión, respectivamente.

Figura 4-7. Correlación de los parámetros E_oW_o obtenidos a partir de la entalpía de inmersión y de la isoterma de adsorción sobre los carbones activados modificados.



En la Figura 4-7 se observa la relación de E_oW_o obtenida por la entalpía de inmersión en función de E_oW_o calculada por la determinación de las isotermas de adsorción. Se evidencia una relación de proporcionalidad directa entre estos parámetros a pesar de haber sido obtenidos por técnicas distintas. Esto permite establecer una relación entre la estructura microporosa, la energía de adsorción ocasionada por los potenciales de adsorción de las paredes de este tipo de poros y la interacción molecular entre el adsorbato y la superficie del carbón activado. Los valores más altos del producto E_oW_o (para las dos técnicas) los presenta el adsorbato de menor tamaño molecular (benceno) y de acuerdo a las muestras, son aquellas que presentan tratamiento térmico tal como se ha mencionado. Esto corrobora que efectivamente las modificaciones realizadas al sólido afectan su estructura porosa, de modo que pueden restringir o posibilitar el acceso de las moléculas al adsorbente (25), ya que los menores valores son los presentados por las muestras oxidadas, puesto que los grupos oxigenados superficiales que se

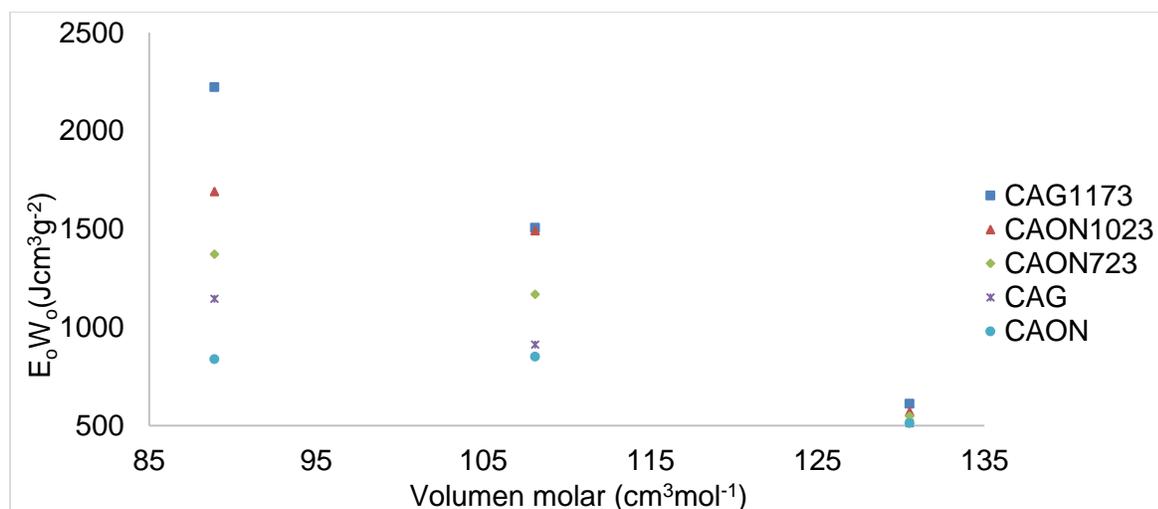
localizan en los bordes de las aperturas de los poros limitan la accesibilidad de las moléculas a su estructura. Se observa que los valores del producto E_0W_0 que se obtienen a partir de la entalpía de inmersión son mayores que los que se obtienen a partir de la isoterma de adsorción dado que las dos determinaciones se han llevado a cabo a diferentes temperaturas de 293 K y 263 K respectivamente, lo que ocasiona que la energía del proceso se afecte; sin embargo la relación directa que se obtiene en la Figura 4-7 indica, como se ha dicho, que el producto de estos dos parámetros se puede obtener por una vía de equilibrio o una vía entálpica.

Las propiedades del adsorbato también afectan la capacidad de adsorción ya que al poseer un menor tamaño molecular favorece las posibilidades de ingreso a los microporos, con los que posteriormente interactúa; allí, aumenta la energía de adsorción debido a la superposición de los potenciales de adsorción de las paredes opuestas del microporo (3), haciendo que, la intensidad de dicha interacción se incremente, generando valores mayores de energía de adsorción y de entalpía de inmersión.

Otra característica importante del adsorbato es su volumen molar, debido a que puede generar un supuesto con respecto a la eficiencia de llenado del microporo, ya que el volumen ocupado por el adsorbato va a afectar la capacidad de adsorción (26). En la Figura 4-8 se observa que en la medida en que éste aumenta, hay una menor diferencia del parámetro E_0W_0 para todas las muestras; esto ocurre porque al incrementar el espacio ocupado por las moléculas se hace más difícil su ingreso a los microporos; de modo que las moléculas de menor volumen como el benceno ($88,9 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$) tendrán más acceso a una mayor cantidad de poros disponibles, generando un incremento en las interacciones con los microporos y en el valor de W_0 ; mientras que las moléculas que ocupan más espacio generarán menores valores de volumen de microporo, ya que se reduce el número de moléculas que se empaquetan en los poros, disminuyendo las interacciones con la estructura microporosa, de modo que la energía de adsorción tomará valores menores (18) y no se podrán distinguir diferencias claras entre las modificaciones realizadas al

sólido poroso; es decir, como el hexano tiene un volumen molar mayor ($130,5 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$) no va a tener acceso a toda la red porosa existente, sólo a los microporos con mayor tamaño, de modo que, los valores de E_oW_o serán muy cercanos debido a las restricciones de volumen que tiene el mismo para difundirse en la estructura microporosa del carbón activado. Esto se corrobora también con los valores encontrados para la muestra CAG1173 comparada con la muestra CAON, ya que la primera fue sometida a tratamiento térmico, ocasionando una mayor accesibilidad a la red porosa por la remoción de grupos superficiales, de modo que en ésta encontramos una mayor diferencia con respecto a los valores de E_oW_o para los tres adsorbatos; mientras que a la segunda se le realizó una modificación química adicionándole grupos oxigenados superficiales, generando un menor espacio disponible y una posible obstrucción a ciertas regiones porosas debido a su ubicación en los bordes de las capas grafénicas, lo cual hace que el benceno, ciclohexano y hexano, a pesar de presentar volúmenes molares distintos, generen valores de E_oW_o bastante aproximados, ya que el volumen disponible en el sólido es muy reducido a causa de la oxidación con ácido nítrico.

Figura 4-8. Relación entre el volumen molar de los adsorbatos y los parámetros E_oW_o .



Debido a que la energía característica está regida principalmente por fuerzas de tipo dispersivo, se evaluó la relación existente entre el producto E_0W_0 y la constante dieléctrica (benceno: 2,27; ciclohexano: 1,99; hexano: 1,89), la cual está asociada con el grado de polarizabilidad de la molécula; allí se encontró que aumentan de manera proporcional (Figura 4-9). Este comportamiento es debido a que las fuerzas de dispersión de London tienden a ser más fuertes entre moléculas más fácilmente polarizables (18): al aumentar el grado de polarizabilidad, se crea un movimiento en los electrones que puede generar un momento dipolar instantáneo, lo cual favorece la interacción del adsorbato con la estructura microporosa. A su vez, al aumentar la constante dieléctrica aumenta la facilidad con la que la distribución de la nube electrónica se afecta por un campo eléctrico (27); al existir también un campo de fuerzas de atracción en el adsorbente, la distribución de los electrones alrededor de las moléculas se distorsiona, aumentando la atracción de tipo dispersivo, lo que se traduce en un aumento de la energía característica, incrementando también el producto E_0W_0 , presentando valores mayores para muestra CAG1173, debido a dos factores: el primero, es que a causa del tratamiento térmico, se realizó la remoción selectiva de varios grupos superficiales ubicados en los bordes de las capas grafénicas, de modo que esta muestra tiene un mayor espacio disponible para que ingresen las moléculas y por ende interactúen con los poros accesibles, presentando mayores interacciones no específicas entre el adsorbato y el adsorbente; el segundo es que dicho tratamiento térmico favorece la presencia de electrones π deslocalizados (28), los cuales pueden incrementar las interacciones mencionadas a causa de la distorsión en la organización de los electrones presentes, lo que puede generar una mayor cantidad de momentos dipolares instantáneos, incrementando el valor de E_0W_0 ; por otro lado, los menores valores corresponden a CAON, a causa de las restricciones que presenta para la difusión del adsorbato en el sólido poroso a causa de los grupos oxigenados presentes, que a su vez, tienen poca afinidad con las moléculas empleadas puesto que éstas son de naturaleza apolar, de modo que la interacción de tipo dispersivo se presenta con menor intensidad, disminuyendo las fuerzas de atracción entre las moléculas y la red porosa del carbón activado.

Figura 4-9. Relación entre la constante dieléctrica de los adsorbatos y los parámetros E_0W_0 .

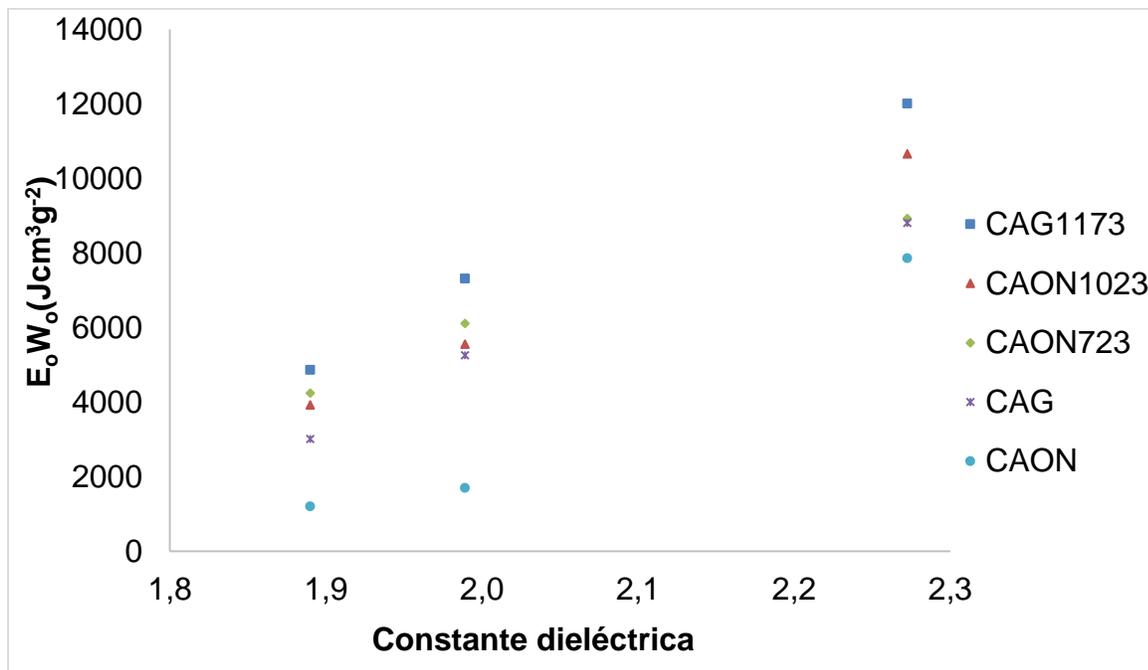
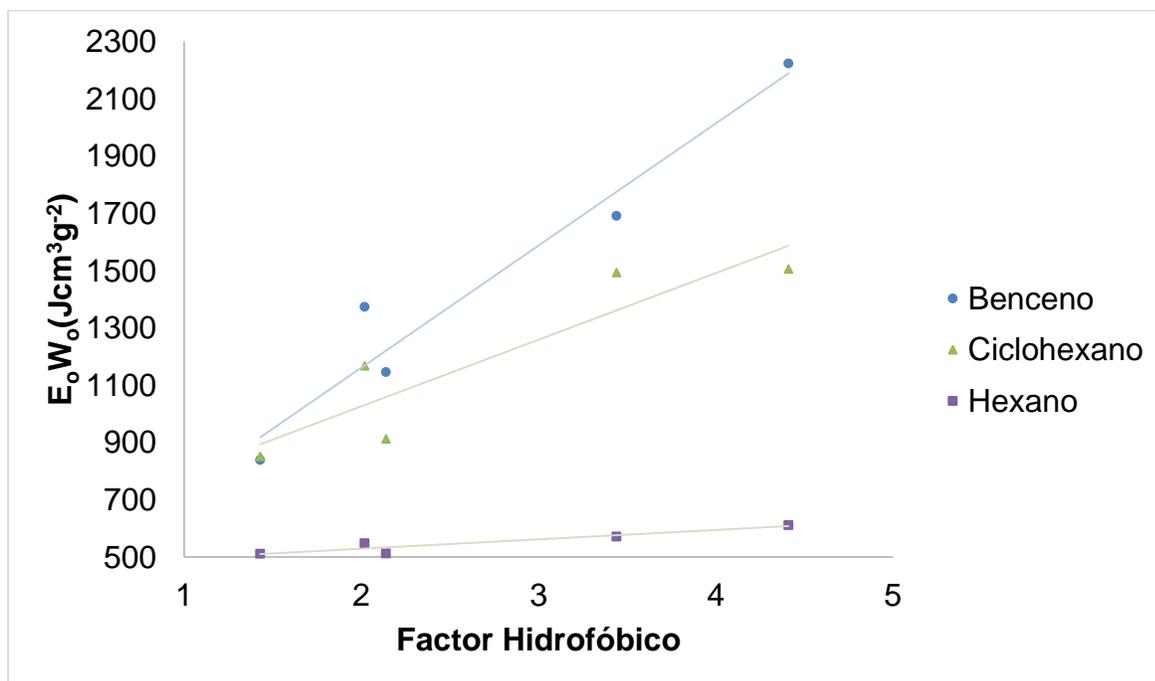


Figura 4-10. Relación entre el factor hidrofóbico y los parámetros E_0W_0 para cada uno de los adsorbatos.



En la Figura 4-10 se encuentra la relación entre el factor hidrofóbico (indicado en el capítulo III) y los parámetros E_0W_0 para cada uno de los adsorbatos; allí se observa que a medida que aumenta la hidrofobicidad aumentan los parámetros E_0W_0 , ya que los tres adsorbatos son de tipo apolar, de modo que al disminuir los grupos oxigenados aumentan las interacciones entre el carbón activado y el adsorbato, incrementándose E_0 , a su vez, debido a la contribución de los electrones π deslocalizados ubicados en las capas grafénicas (28), hay una mayor interacción con benceno, posteriormente con el ciclohexano ya que es un compuesto de cadena cerrada y finalmente con el hexano que es un compuesto de cadena abierta, sumado a la contribución del parámetro W_0 ya que el aumento de la hidrofobicidad denota remoción de grupos oxigenados superficiales, que posibilita una mayor área disponible para la adsorción del vapor, que en el caso del benceno se ve favorecido ya que es la molécula de menores dimensiones, seguida del ciclohexano y finalmente del hexano que es el compuesto con el mayor tamaño molecular.

4.4 Conclusiones

- ✓ Por medio de la determinación de las isotermas y la aplicación del modelo matemático de DR, se hallaron los parámetros E_0 y W_0 , los cuales son directamente proporcionales y relacionados uno con el otro; cada uno de estos se ve favorecido a medida que disminuye el tamaño molecular, de modo que la adsorción en benceno va a presentar mayor energía característica de adsorción y mayores valores de volumen de microporo que el ciclohexano y el hexano.
- ✓ La entalpía de inmersión permite obtener información sobre parámetros superficiales del sólido, existiendo una buena correlación entre la entalpía de inmersión y el producto E_0W_0 , evidenciándose que las muestras con mayores valores son aquellas que presentan tratamiento térmico ya que favorecen el

ingreso de las moléculas a la superficie microporosa, por otro lado la presencia de grupos oxigenados localizados en los bordes de las aperturas de los poros limitan la accesibilidad de las moléculas a su estructura, por ello presentan menores valores de E_0W_0 .

- ✓ A pesar que la calorimetría de inmersión y la determinación de isothermas de adsorción desde fase gas son técnicas diferentes, permitieron obtener información con respecto al proceso de adsorción y de la estructura microporosa del sólido, obteniéndose una correlación satisfactoria entre el producto E_0W_0 calculado por las dos técnicas, dando cuenta del volumen limitante de adsorción en los microporos y de la energía de adsorción del sistema, relacionada con la afinidad entre adsorbente – adsorbato.
- ✓ También se evidenció que variables como el volumen molar y la constante dieléctrica también en el valor de los parámetros E_0W_0 , haciendo que éstos aumenten cuando el adsorbato presenta un bajo volumen molar y una constante dieléctrica elevada (siendo de naturaleza apolar); es por esto que el benceno, al cumplir estas características, presenta mayores volúmenes de microporo e incrementa la energía característica de adsorción, seguido del ciclohexano y finalmente del hexano, el cual se ve desfavorecido puesto que es el que presenta un mayor volumen molar y una constante dieléctrica menor.
- ✓ De lo anterior se deduce que las modificaciones que se realicen al adsorbente y el adsorbato utilizado afectan el proceso termodinámico de adsorción, ya que éste se lleva a cabo principalmente en los microporos y en la medida que su volumen aumente, se generará mayor disponibilidad para el ingreso de las moléculas las cuales tendrán una interacción con el sólido, y en la medida en tales moléculas posean menor tamaño molecular, menor volumen molar y mayor constante dieléctrica favorecerán el proceso de adsorción, incrementando la energía de adsorción.

4.5 Bibliografía

1. Aguilar G, Díaz L., 2000. Estudio de la microporosidad de carbones activados por adsorción de benceno, ciclohexano y nitrógeno. *Revista de la Sociedad Química de México*. 44, pp. 257-65.
2. Rouquerol, J., Rouquerol, F., Llewellyn, P., Maurin, G., Sing, K. S. 2014. Introduction. En *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications*. Oxford: Academic press. pp. 1-24.
3. Dubinin M. Microporous structures of carbonaceous adsorbents. 1982. *Carbon*. 20, pp. 195-200.
4. Carrott P, Ribeiro M., 1999. Evaluation of Stoeckly method for estimation on micropore size distributions of activated charcoal cloths. *Carbon*. 37, pp. 647-56.
5. Dubinin M. Radushkevich LV. 1947. *Proc. Akad. Sci*. 55, pp. 331.
6. Dubinin M., 1985. Generalization of the theory of volume filling of micropores to nonhomogeneous microporous structures. *Carbon*, 23(4), pp. 373 – 380.
7. Martín, J. 1990. Porosidad de carbones. II. Teoría de Polanyi-Dubinin. En: *Adsorción física de gases y vapores por carbones*. Alicante: Universidad de Alicante Publicaciones. pp. 5-80.
8. Sing, K. S., Rouquerol, F., & Rouquerol, J. 2014. Classical Interpretation of Physisorption Isotherms at the Gas–Solid Interface. En *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications*. Oxford: Academic press. 159 – 189.
9. Stoeckli H, Kraehenbuehl F., 1981. The enthalpies of immersion of active carbons, in relation to the dubinin theory for the volume filling of micropores. *Carbon*. 19, pp. 353-356.
10. Dubinin M., 1980. Water vapor adsorption and the microporous structures of carbonaceous adsorbents. *Carbon*. 18, pp. 355-364.
11. Bansal R.; Goyal M. 2005. Carbon molecular sieves. En: *Activated carbon adsorption*. Boca Raton: CRC Press. pp. 225.
12. Marsh H, Rodríguez-Reinoso F. 2006. Characterization of Activated Carbon. En: *Activated Carbon*. Oxford: Elsevier Ltd. pp. 218.
13. Moreno-Piraján J, Giraldo L, García-Cuello V, Vargas-Delgadillo D, Rodríguez-Estupiñán P, Murillo-Acevedo Y, Cantillo M., 2011. Interaction thermodynamics

- between gas-solid and solid-liquid on carbon materials. En *Thermodynamics /Book 1*. Rijeka: INTECH. pp.164-95.
14. Hemminger W.; Hohne G. 1984. *Calorimetry fundamentals and practice*. Florida: Ed. Verlag chemie; 1984. pp. 310.
15. Moreno J.C, Giraldo L, Gomez A. 1998. A Heat-conduction flow microcalorimeter for solute transfer enthalpy determinations: Design and calibrations. *Instrumentations Science Technology*. 26, pp. 533-539.
16. Echeverría J, Juncal E, Barbería V, Musgo J, Garrido J. Synthesis and characterization of ultramicroporous silica xerogels.2010. *J Non-Cryst Solids*. 356, 378–82.
17. Villar-Rodil S, Navarrete R, Denoyel R, Albinia A, Paredes J, Martínez-Alonso A, Tascón J. 2005. Carbon molecular sieve cloths prepared by chemical vapour deposition of methane for separation of gas mixtures. *Micropor Mesopor Mat*. 77, 109–118.
18. Bradley R, Rand R. 1993. Activated carbon adsorbents for organic vapours. *Fuel*. 72, 389-393.
19. González M, Sepúlveda-Escribano A, Molina-Sabio M, Rodríguez-Reinoso F., 1995. Correlation between Surface Areas and Micropore Volumes of Activated Carbons Obtained from Physical Adsorption and Immersion Calorimetry. *Langmuir*. 11, pp. 2151-2155.
20. García T.; Murillo R.; Cazorla-Amoro D.; Mastral A.; Linares-Solano A. 2004. Role of the activated carbon surface chemistry in the adsorption of phenanthrene. *Carbon*. 42, 1683 - 1689.
21. Wang G.; Dou B.; Zhang Z.; Wang J.; Liu H.; Hao Z. 2015. Adsorption of benzene, cyclohexane and hexane on ordered mesoporous carbon. *Journal of environmental sciences*. pp.65 - 73.
22. Silvestre-Albero J, Gómez de Salazar C, Sepúlveda-Escribano A, Rodríguez-Reinoso F., 2001. Characterization of microporous solids by immersion calorimetry. *Colloid Surface A*. 187, pp. 151–165.
23. Rouquerol J, Rouquerol F., 2014. Adsorption at the Liquid–Solid Interface: Thermodynamics and Methodology. En: *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications*. Oxford: Academic Press; pp. 105-158.

24. Sing K, Rouquerol F, Llewellyn P, Rouquerol J. Assessment of Microporosity. En: *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications*. Oxford: Academic Press. pp. 303-320.
25. Stoeckli F, Salsli A, Hugi-Cleary D, Guillot A. 2002. The characterization of microporosity in carbons with molecular sieve effects. *Micropor Mesopor Mat.* 51, 197-202.
26. Greenbank M.; Manes M., 1984. Application of the Polanyi Adsorption Potential Theory to Adsorption from Solution onto Activated Carbon. Adsorption of Organic Solids from Binary Liquid-Solid Mixtures in Water. *J Phys Chem-US.* 88, pp. 4684-4688.
27. Brown T, LEMay H, Bursten B, Murphy K, Woodward P. 2012. Liquids and intermolecular forces. En *Chemistry the central science*. Glenview: Prentice Hall. pp. 425 – 435.
28. Montes-Morán M, Suárez D, Menéndez J, Fuente E. 2012. The Basicity of Carbons En: *Novel Carbon Adsorbents*. Oxford: Elsevier Ltd. pp. 173 – 203.

5. Conclusiones y recomendaciones

5.1 Conclusiones

El tratamiento térmico favorece el proceso de adsorción y la interacción adsorbato – adsorbente, porque permite más fácilmente el ingreso del adsorbido a la superficie microporosa; mientras que la modificación química limita la accesibilidad de las moléculas, a causa de los grupos oxigenados localizados en los bordes de las aperturas de los poros.

A pesar que la calorimetría de inmersión y la determinación de isothermas de adsorción desde fase gas son técnicas diferentes, permitieron obtener información con respecto al proceso de adsorción y de la estructura microporosa del sólido, obteniéndose una correlación satisfactoria entre el producto E_0W_0 calculado por las dos técnicas, dando cuenta del volumen limitante de adsorción en los microporos y de la energía de adsorción del sistema, relacionada con la afinidad entre adsorbente – adsorbato.

Las modificaciones que se realicen al adsorbente y el adsorbato utilizado afectan el proceso termodinámico de adsorción, ya que éste se lleva a cabo principalmente en los microporos y en la medida que su volumen aumente, se generará mayor disponibilidad para el ingreso de las moléculas las cuales tendrán una interacción con el sólido, y en la medida en tales moléculas posean menor tamaño molecular, menor volumen molar y mayor constante dieléctrica favorecerán el proceso de adsorción, incrementando la energía de adsorción.

5.2 Recomendaciones

- Ampliar el rango de temperaturas para el tratamiento térmico, en intervalos más pequeños y sin realizar modificación química para verificar el efecto de la remoción de grupos oxigenados en la capacidad de adsorción del carbón activado.
- Realizar un estudio del proceso de desorción, para determinar si existen, para las moléculas de estudio, ciclos de histéresis.
- Determinar la isoterma y la entalpía de inmersión para solventes de menor tamaño molecular, como CH_2Cl_2 , para observar el cambio en los parámetros E_o y W_o .

A. Anexo: Producto obtenido

Publicación

Autores: Hernández – Monje D, Giraldo L, Moreno – Piraján J.

Título: **Entalpía de inmersión de carbones activados con diferente contenido de grupos oxigenados en hidrocarburos C₆, etanol y agua.**

Revista: Afinidad: Revista de Química Teórica y Aplicada.

Recibido: Junio 2015.

Revisado: Febrero 2016.

Publicación

Autores: Hernández – Monje D, Giraldo L, Moreno – Piraján J.

Título: **Adsorption and immersion enthalpy study of benzene, cyclohexane and hexane on modified activated carbons.**

Preparado para enviar a la revista Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.

B. Anexo: Participación en eventos nacionales e internacionales

Autores: Hernández – Monje D, Giraldo L, Moreno – Piraján J.

Título: **Estudio entálpico de la inmersión en benceno, hexano y ciclohexano de carbones activados granulares modificados. (Modalidad de presentación oral).**

Evento: 2 Simposio Iberoamericano de Adsorción IBA 2.

Lugar de celebración: Cartagena, Colombia.

Fecha: 2015.

Autores: Hernández – Monje D, Giraldo L, Moreno – Piraján J.

Título: **Determinación del área superficial de carbones activados granulares modificados mediante la entalpía de inmersión y la adsorción física de gases. (Modalidad de presentación oral).**

Evento: III Workshop on Adsorption, Catalysis and Porous Materials.

Lugar de celebración: Bogotá, Colombia.

Fecha: 2016.