



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Estudio Termodinámico de la Adsorción de Hidrocarburos Lineales y Compuestos Fenólicos sobre Carbones Activados

Ana María Carvajal Bernal

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

2018

Estudio Termodinámico de la Adsorción de Hidrocarburos Lineales y Compuestos Fenólicos sobre Carbones Activados

Ana María Carvajal Bernal

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:
Doctora en Ciencias - Química

Director:

Doctor Fernando A. Gómez Granados

Línea de Investigación:

Termodinámica

Grupo de Investigación:

Calorimetría

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

2018

Dedico este trabajo a La Virgen quien siempre está presente en mi vida.

*A mi madre, Socorro Bernal, gracias por todo mamita,
Cada día que pasa veo lo inmenso que fue tu amor hacia mí.*

A mi padre, Francisco Carvajal por todas sus enseñanzas.

*A mis hijitas Gabriela y Silvana
Que me impulsan cada día a seguir luchando.*

*A mis hermanitas, Liliana y Teresa
Que siempre están en los momentos más difíciles.*

A Diego Zamudio, mil gracias por estar siempre que te necesito.

*A la Profesora Liliana Giraldo,
Al profesor Fernando Gómez y
Al profesor Juan Carlos Moreno,
Que, con su trabajo y dedicación,
Han hecho que mi vida sea cada vez más sencilla.
Este logro es fruto del amor de muchas personas hacia mí, ¡gracias a todos!*

*¡Qué pequeñas son mis manos...!
En relación con todo lo que la vida ha querido darme.*

Ramón J. Sénder

Agradecimientos

La autora expresa sus sinceros agradecimientos:

A Dios y a la Virgen, que siempre me han dado mucho más de lo que he pedido.

A mi mamita, que está conmigo desde el cielo y que desde niña me impulsó a soñar en grande y a dar siempre lo mejor de mí.

A mi papá, mi gran maestro por toda su formación y enseñanzas.

A mis hermanas, y en especial a Teresita con quien cuento de manera incondicional.

A mis niñas, por su apoyo compañía y colaboración en los momentos de ausencia.

A mi gran amigo Diego Zamudio, que ha sido un apoyo.

A mi director el Doctor Fernando Gómez Granados, por brindarme su amistad, consejos, apoyo y toda su colaboración; y por creer en mí siempre.

A la profesora Liliana Giraldo, que me ha enseñado que el trabajo es el que nos representa, que me ha escuchado y que además de apoyarme académicamente en el desarrollo de esta investigación, me ha brindado su amistad, dedicación y consejos en las etapas más difíciles.

Al profesor Juan Carlos Moreno Piraján, que ha dedicado todo su esfuerzo, consejos y apoyo para el desarrollo de esta investigación.

A la Universidad Nacional de Colombia que siempre ha sido mi hogar, a todo su personal administrativo y logístico.

A los Laboratorios de Calorimetría de la Universidad Nacional de Colombia y Sólidos porosos de la Universidad de los Andes en donde se llevaron a cabo las actividades experimentales.

Al Convenio Marco entre la Universidad Nacional de Colombia y la Universidad de los Andes, gracias al cual tuve todas las facilidades para el desarrollo de la investigación.

Al programa de Becas de Colciencias, por el apoyo económico que me brindó durante el desarrollo de mis estudios doctorales.

Al Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali e della Produzione Industriale nella Università degli Studi di Napoli Federico II, por recibirme durante mi estancia Doctoral y brindarme los recursos necesarios para realizar los ensayos experimentales que complementaron la presente investigación.

Grupo de Química Aplicada a Procesos Ecológicos (QUAPE) perteneciente al Departamento de Química de la Universidad del Tolima, por recibirme para desarrollar actividades de mi Estancia Doctoral que complementaron la presente investigación.

A los Doctores Alessandro Erto y Marco Balsamo de la “Universidad degli Studi di Napoli Federico II” por sus aportes y sugerencias para el desarrollo de la investigación.

A la Doctora Diana Vargas, de Universidad del Tolima por su contribución en el desarrollo del presente trabajo.

Al Doctor Pablo Danilo Húmpola de la Universidad del Litoral en Argentina, por sus aportes teóricos a la investigación y por su amistad.

A mis compañeros, Diana Hernández, Rafael Fonseca, Paola Rodríguez, Yesid Murillo, María Fernanda González, y de manera muy especial a mi compañera y amiga Valentina Bernal; gracias por hacer hecho parte fundamental en la culminación de este proyecto.

A mis sobrinos: Geraldine y Sebastián, que han apoyado el desarrollo final de este proyecto. Que esto sea su inspiración.

A Raúl Suárez por haber sido mi apoyo en su momento.

Resumen

En esta investigación se modificaron las características físicas y químicas de un carbón activado y se midieron las interacciones (mediante isothermas de adsorción y calorimetría de inmersión) entre los carbones activados preparados e hidrocarburos alifáticos y aromáticos y CO₂ a medida que se modificó la superficie. El carbón activado utilizado como material de partida se preparó a partir de cáscara de coco el cual se modificó mediante tratamientos de: 1) impregnación con ácido nítrico e impregnación con ácido fosfórico a 18°C 2) funcionalización del carbón activado pre-oxidado con ácido nítrico mediante reflujo con hidróxido de amonio y 3) carbonización en atmósfera de nitrógeno a 800 900 y 1000 °C con lo que se obtuvieron 7 carbones activados (incluyendo el de partida), que se caracterizaron mediante isothermas de adsorción de nitrógeno y dióxido de carbono, análisis elemental, Microscopía de barrido electrónico, SEM, difracción de rayos X, DRX, espectrometría Raman, titulación Bohem y pH en el punto de carga cero.

Las modificaciones superficiales realizadas se evaluaron en la interacción carbón activado-hidrocarburo; sólido-líquido (solvente o solución) para: los hidrocarburos alifáticos: pentano, hexano, heptano, octano y nonano y una serie de compuestos fenólicos: fenol, 4-nitrofenol, 2,4-dinitrofenol y ácido pícrico mediante la determinación de la entalpía de inmersión y las isothermas de adsorción, a partir de las cuales se determinaron las energías características de adsorción y las entalpías adsorbente-adsorbato, adicionalmente se realizaron ensayos de adsorción dinámica de CO₂

Se encontró que tanto las impregnaciones como las carbonizaciones modifican la química superficial y la estructura porosa del carbón activado de partida, cambiando de esta manera la interacción entre la superficie del carbón activado y los diferentes adsorbatos utilizados en el estudio. Se concluye que la superficie del carbón activado puede modificarse mediante tratamientos de oxidación a temperatura moderada de 18 °C y que estas modificaciones en algunos casos favorecen la interacción adsorbente-adsorbato.

Palabras clave: (Adsorción Impregnación carbón activado oxidación carbonización funcionalización, interacción).

Abstract

In this research were modified the physical and chemical characteristics of activated carbon and the interactions were measured (through adsorption isotherms and immersion calorimetry) between the carbons prepared and aliphatic and aromatic hydrocarbons and CO₂ as the surface was modified. The activated carbon used as starting material was prepared from coconut shell and then, it was modified by different treatments: 1) Impregnation with nitric acid and impregnation with phosphoric acid to 18 °C; 2) functionalization of pre-oxidized activated carbon with nitric acid by reflux with ammonium hydroxide, and 3) Carbonization under nitrogen atmosphere at 800 900 and 1000 °C which resulted in 7 activated carbons (including the starting carbon), then, they were characterized by isotherms of nitrogen and carbon dioxide adsorption, elemental analysis, electron scanning microscopy, SEM, X-ray diffraction, XRD, Raman spectrometry, Bohem titration and pH at the point of zero charge.

The surface modifications performed were evaluated in the activated carbon-hydrocarbon interaction; solid-liquid (solvent or solution) for: the aliphatic hydrocarbons: n-pentane, n-hexane, n-heptane, n-octane and n-nonane and a series of phenolic compounds: phenol, 4-nitrophenol, 2,4-dinitrophenol and picric acid by determining the enthalpy of immersion and adsorption isotherms, from which the characteristic energy of adsorption, the energy of Gibbs and the enthalpy of interaction adsorbent-adsorbate were determined, additionally tests of dynamic adsorption of CO₂ were carried out.

It was found that both the impregnations and the carbonizations modify the surface chemistry and the porous structure of the starting activated carbon, thus changing the interaction between the activated carbon surface and the different adsorbates used in the study. It is concluded that the activated carbon surface can be modified by oxidation treatments at a moderate temperature of 18 °C and that these modifications in some cases favor the adsorbent-adsorbate interaction.

Keywords: (Adsorption Impregnation activated carbon oxidation carbonization functionalization, interaction).

Contenido

	Pág.
Resumen	IX
Lista de figuras	XVI
Lista de tablas	XIX
Lista de Símbolos y abreviaturas	XXI
Introducción	1
1. Capítulo 1. Adsorción de hidrocarburos sobre carbones activados.	7
1.1 Uso del carbón activado como adsorbente de contaminantes	7
1.2 Adsorción de compuestos fenólicos sobre carbones activados.....	8
1.3 Adsorción de Compuestos Orgánicos Volátiles (VOCs) sobre carbones activados.....	9
1.4 Adsorción de CO ₂ sobre carbones activados	11
1.5 Química superficial de los carbones activados.	12
1.5.1 Grupos funcionales superficiales del carbón activado.	12
1.5.2 Oxidación de carbones activados.....	13
1.5.3 Impregnación con compuestos basados en amina.....	14
1.5.4 Carbonización de los carbones activados	15
1.5.5 Impregnación con ácido fosfórico	15
1.6 Interacciones durante la adsorción	16
1.6.1 Interacciones adsorbato-carbón activado.....	16
1.6.2 Interacciones adsorbato-disolvente.....	18
1.6.3 Interacciones carbón activado-disolvente.....	18
2. Capítulo 2. Aspectos teóricos y prácticos del proceso de adsorción.	19
2.1 Adsorción en el equilibrio.....	19
2.2 Isotermas de adsorción.....	19
2.3 Descripción de las propiedades del adsorbente.....	22
2.3.1 Ecuación de BET	22
2.3.2 Ecuación de Dubinin-Radushkevich	23
2.3.3 Teoría de Funcionales de Densidad para el cálculo de la distribución de tamaño de poro	25
2.4 Descripción del proceso de adsorción	26
2.4.1 Modelo de Freundlich.....	27
2.4.2 Modelo de Langmuir.....	28
2.4.3 Modelo de Sips.	28

2.4.4	Modelo de Toth.....	29
2.5	Columnas de adsorción dinámicas.....	30
2.6	La energía que se transfiere en forma de calor durante el proceso de adsorción	31
2.6.1	Calor isostérico.....	32
2.6.2	Calorimetría de inmersión.....	32
2.7	Análisis cinético.....	34
2.8	Difracción de Rayos X.....	36
3.	Capítulo 3. Marco metodológico.....	41
3.1	Protocolos de preparación de los carbones activados.....	41
3.1.1	Carbón activado a partir de cáscara de coco.....	41
3.1.2	Impregnación con ácido nítrico.....	41
3.1.3	Impregnación con ácido fosfórico.....	42
3.1.4	Funcionalización con amoníaco.....	42
3.1.5	Carbonización a 1073, 1173 y 1273 K.....	42
3.2	Identificación de los carbones activados.....	42
3.3	Caracterización de los carbones activados.....	43
3.3.1	Adsorción de N ₂ a 77 K y CO ₂ a 273 K.....	43
3.3.2	Grupos funcionales.....	44
3.3.3	Determinación del pH en el punto de carga cero (pH _{PZC}).....	44
3.3.4	Difracción de rayos X.....	45
3.3.5	Análisis Elemental.....	45
3.3.6	Espectroscopia Raman.....	46
3.3.7	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	46
3.3.8	Calor isostérico.....	46
3.3.9	Calorimetría de inmersión.....	47
3.4	Estudios de adsorción.....	48
3.4.1	Adsorción desde solución acuosa.....	48
3.4.2	Adsorción en fase gas.....	49
3.4.3	Adsorción en lecho fijo.....	51
3.5	Estudio cinético.....	55
4.	Capítulo 4. Resultados de la caracterización de los carbones activados.....	57
4.1	Parámetros texturales.....	57
4.2	Grupos funcionales.....	63
4.3	Difracción de rayos X.....	66
4.4	Análisis elemental.....	72
4.5	Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	74
4.6	Espectroscopia Raman.....	77
4.7	Calorimetrías de inmersión.....	80
5.	Capítulo 5. Estudios de adsorción en fase acuosa.....	85
5.1	Análisis de la adsorción de los compuestos fenólicos a partir de los modelos de Langmuir, Freundlich, Sips y Toth.....	85
5.2	Efecto de los parámetros texturales y químicos sobre la adsorción de los compuestos fenólicos.....	92

5.3	Evaluación de las interacciones entre los carbones activados y los-compuestos fenólicos en solución acuosa mediante la determinación de la entalpía de inmersión	98
5.4	Efecto de la temperatura sobre la capacidad de adsorción de los compuestos fenólicos.....	103
6.	Capítulo 6. Estudios de adsorción en fase gas.....	107
6.1	Adsorción de n-pentano, n-hexano, n-heptano n-octano y n-nonano sobre los carbones activados desde fase gaseosa.....	107
6.2	Entalpías de inmersión de los carbones activados en los solventes orgánicos.	113
6.3	Análisis cinético.	114
6.4	Adsorción de CO ₂ en lecho fijo	117
6.4.1	Análisis cinético de la adsorción de CO ₂	117
6.4.2	Análisis termodinámico de la adsorción de CO ₂	118
6.4.3	Ciclos de adsorción/desorción sobre el carbón activado G	119
7.	Capítulo 7. Conclusiones, recomendaciones y producción científica.	121
7.1	Conclusiones	121
7.2	Recomendaciones.....	127
7.3	Producción científica.....	127
7.3.1	Publicaciones.....	127
7.3.2	Participación en Congresos.....	128
	Bibliografía	131

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1.1. Máximo Incremento en la Reactividad (MIR) para hidrocarburos alifáticos normales [3].	9
Figura 1.2. Reacción de grupos amina con CO ₂ [53].	11
Figura 1.3. Grupos funcionales que contienen oxígeno sobre una capa grafénica en el carbón activado ¹ [21].	13
Figura 1.4. Grupos funcionales nitrogenados en las capas grafénicas del carbón activado ¹ [21].	14
Figura 1.5. Grupos funcionales con fósforo sobre el carbón activado ¹ [21].	16
Figura 2.1. Tipos de isotermas de adsorción según la clasificación de la IUPAC [20]. ...	20
Figura 2.2. Comportamiento de isotermas gas-sólido y líquido-sólido según el tramo inicial [64].	21
Figura 2.3 Isotermas experimentales y teóricas para la adsorción de N ₂ a 77 K sobre el carbón activado GC ₁₁₇₃	25
Figura 2.4. Curva de rotura característica que se obtiene de la adsorción en lecho fijo..	31
Figura 2.5 Curva potenciométrica de inmersión y curva de calibración eléctrica.	33
Figura 3.1. Equipo Calorimétrico.	48
Figura 3.2 Esquema general del sortómetro utilizado para la adsorción de hidrocarburos	49
Figura 3.3 Planta para el análisis de adsorción/regeneración de CO ₂	51
Figura 4.1. Isotermas de N ₂ a 77 K	58
Figura 4.2. Distribución del tamaño de microporo determinado a partir del modelo DA..	61
Figura 4.3 Distribución del tamaño de poro. Método DFT, modelo QSDFT para adsorción de N ₂ a 77 K con geometría de poros cilindro/rendija sobre el brazo de adsorción	62
Figura 4.4. Relación entre el pH _{PZC} y los sitios ácidos para las muestras impregnadas..	64

Figura 4.5. Relación entre los grupos básicos y el pH_{PZC} para las muestras carbonizadas.	65
Figura 4.6. Intensidad de la banda de difracción en el plano 002 del grafito como una función de la distancia recíproca $S = 2\text{sen}\theta/\lambda$	67
Figura 4.7. Ancho de la banda de reflexión 002 en relación con la fracción de estructura apilada para los carbones activados.....	68
Figura 4.8. Función de Patterson y distribución del número de capas aromáticas por apilamiento (N) para los carbones activados.	70
Figura 4.9. Relación entre la fracción de estructura apilada y el área superficial BET ...	71
Figura 4.10. Carbono en las muestras a partir de análisis elemental	73
Figura 4.11. SEM para las muestras impregnadas comparadas con la muestra original	74
Figura 4.12. SEM para las muestras de carbones activados carbonizadas comparadas con el carbón original.	75
Figura 4.13 comparativo de los espectros Raman para las muestras ¹	77
Figura 4.14. Comparación entre I_D/I_G y el radio de poro obtenido por QSDFT a partir de las isotermas de N_2	79
Figura 4.15. Relación entre el factor hidrofóbico y el área BET	81
Figura 4.16. Relación entre la entalpía de inmersión en agua y el contenido de grupos carboxílicos	82
Figura 4.17. Relación entre el radio de poro y la entalpía de inmersión en agua.	83
Figura 4.18. Relación entre el número de capas aromáticas por apilamiento y el factor hidrofóbico.....	83
Figura 5.1. Isotermas de adsorción desde solución acuosa para fenol, 4-nitrofenol, 2,4-dinitrofenol y ácido pícrico a 18°C^1	86
Figura 5.2. Relación entre la acidez total, los grupos lactónicos y la capacidad de adsorción de fenol calculada a partir del modelo de Toth.	93
Figura 5.3. Relación entre el contenido de carbono y la capacidad de adsorción máxima para el fenol	96
Figura 5.4. Relación entre el volumen total de poro V_T y la cantidad máxima adsorbida de 4-nitrofenol q_{ms}	97
Figura 5.5. Relación entre el promedio de capas apiladas y el parámetro K_T	98
Figura 5.6. Isotermas de adsorción de fenol desde solución acuosa para el proceso de adsorción en el calorímetro.	99

Figura 5.7. Comparativo de la capacidad máxima de adsorción q_{mL} del modelo de Langmuir durante la determinación calorimétrica y hasta llegar al equilibrio.	102
Figura 5.8. Adsorción de fenol desde solución acuosa sobre carbón activado granular G a diferente temperatura ¹	103
Figura 6.1. Isotermas de adsorción de n-pentano sobre los carbones activados ¹	108
Figura 6.2. Adsorción de los hidrocarburos aromáticos sobre carbón activado G.....	110
Figura 6.3. Isotermas para la adsorción de n-nonano sobre los carbones activados G, GN, GNA, GC ₁₀₇₃ y GC ₁₁₇₃	111
Figura 6.4. Cinética de la adsorción de n-pentano sobre los carbones activados G, GNA y GC ₁₂₇₃ . ¹	114
Figura 6.5. Adsorción y desorción de CO ₂ ¹	117

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1.1. Propiedades de los compuestos fenólicos en estudio	8
Tabla 1.2. Características generales de los solventes de este estudio.....	10
Tabla 3.1 Identificación de los carbones activados ¹	43
Tabla 3.2 Propiedades físicas de los gases de caracterización.....	43
Tabla 3.3 condiciones de adsorción de los hidrocarburos	50
Tabla 4.1 Caracterización textural de los carbones activados ¹	59
Tabla 4.2 Parámetros químicos de los carbones activados.....	63
Tabla 4.3. Análisis Elemental de las muestras.	72
Tabla 4.4. Relación de las intensidades de las bandas D y G de los espectros Raman. 78	
Tabla 4.5. Entalpías de inmersión en agua y benceno para las muestras de carbón activado.....	80
Tabla 5.1. Parámetros para los modelos de Langmuir, Freundlich. Toth y Sips en la adsorción de fenol sobre los carbones activados a 18°C.....	88
Tabla 5.2. Parámetros para los modelos de Langmuir, Freundlich. Toth y Sips en la adsorción de 4-nitrofenol sobre los carbones activados a 18°C.....	88
Tabla 5.3. Parámetros para los modelos de Langmir, Freundlich. Toth y Sips en la adsorción de 2,4-dinitrofenol sobre los carbones activados a 18°C.....	89
Tabla 5.4. Parámetros para los modelos de Langmir, Freundlich. Toth y Sips en la adsorción de ácido pícrico sobre los carbones activados a 18°C.	89
Tabla 5.5. pH de equilibrio para la adsorción de los compuestos fenólicos sobre los carbones activados.	95
Tabla 5.6. Parámetros de ajuste al modelo de Langmuir modificado para la adsorción de fenol desde solución acuosa durante la calorimetría de 2 horas.....	101
Tabla 5.7. Parámetros del modelo de Sips para la adsorción de fenol sobre el carbón activado G.	104

Tabla 5.8. Calores isostéricos y entalpías de inmersión para la adsorción de fenol.....	105
Tabla 6.1. Ajuste de las adsorciones de los solventes sobre los carbones activados al modelo de Freundlich.....	111
Tabla 6.2. Ajuste de las adsorciones al modelo de Langmuir.	111
Tabla 6.3. Determinación de la energía característica de adsorción a partir de las isotermas en solventes.....	113
Tabla 6.4. Entalpías de inmersión de los carbones en los solventes orgánicos.	113
Tabla 6.5. Parámetros para los modelos cinéticos de pseudoprimer, pseudosegundo orden y parámetro de difusividad de Vermulen para la adsorción de n-pentano sobre los carbones activados G, GNA y GC ₁₂₇₃	115
Tabla 6.6. Parámetros para la adsorción de CO ₂ sobre los carbones activados G, GN y GC ₁₀₇₃ a diferentes temperaturas	119

Lista de Símbolos y abreviaturas

Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
A	Potencial de adsorción		
A_m	Área que ocupa cada molécula	$\text{nm}^2 \cdot \text{molécula}^{-1}$	Ec. (2-2)
$A_{i_{nm}}$	Área de inmersión		Ec. (2-15)
A_{cal}	Área de calibración		Ec. (2-18)
B	Constante dependiente de la distribución de tamaño de poros		Ec. (2-5)
b_r	Amplitud del haz de rayos X		Ec. (2-30)
C	Constante modelo BET		Ec. (2-1)
C_e	Concentración del adsorbato en la fase líquida en el equilibrio	$\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	Ec. (2-7)
C_0	Concentración inicial del soluto en la solución	$\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	Ec (2-8)
D_p	Difusividad intrapartícula		Ec. (2-25)
d_s	Diámetro medio de partícula	μm	Ec. (2-26)
ΔH_{st}	Calor isostérico de adsorción		Ec. (2-14)

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
ΔH_{inm}	Entalpía de inmersión		Ec. (2-20)
E	Energía característica		Ec.(2-4)
F_P	Factor de polarización		Ec. (2-28)
F_A	Factor de adsorción		Ec. (2-29)
F_D	Factor de dispersión atómica		Ec. ((2-31)
h	Exponente fractal		Ec. (2-26)
I	Intensidad eléctrica		Ec. (2-16)
I_{SP}	Intensidad generada por el componente cristalino		Ec. (2-37)
I_m	Intensidad máxima del pico 002		Ec. (2-36)
I_{corr}	Intensidad corregida		Ec. (2-32)
I_b	Intensidad de la línea base		Ec. (2-32)
I_{002}	Intensidad del pico 002		Ec. (2-32)
L	Factor de Lorentz		Ec. (2-27)
M	Peso molecular del adsorbato	$g.mol^{-1}$	Ec. (2-2)
m	Masa	g	Ec. (2-12)
m_T	Exponente del modelo		Ec. (2-11)
N	Capas aromáticas por apilamiento		Ec. (2-38)
N_{AV}	Número de Avogadro	$moléculas.mol^{-1}$	Ec. (2-2)

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
n_F	Constante de Freundlich		Ec. (2-7)
n_{ads}	Cantidad de VOC adsorbida	$\mu\text{mol.g}^{-1}$	Ec. (3-5)
K	Constante del calorímetro		Ec. (2-17)
K_F	Constante de Freundlich	mg^{-1} L.1/ng^{-1}	(1/n)Ec. (2-7)
K_L	Constante de Langmuir		Ec. (2-9)
K_S	Constante de equilibrio de Sips	L.mmol^{-1}	Ec. (2-10)
K_T	Constante de equilibrio de Toth		Ec.(2-11)
K_1	Constante de equilibrio de pseudo primer orden		Ec. (2-21)
K_2	Constante de equilibrio de pseudo segundo orden		Ec. (2-23)
K_{HB}	Constante de adsorción no específica	mmol.g^{-1}	Ec (5-1)
K'_1	Constante de afinidad	L.mmol^{-1}	Ec (5-1)
K'_2	Capacidad de adsorción	mmol.g^{-1}	Ec (5-1)
P	Presión	atmósferas	Ec. (2-1)
P^0	Presión de saturación	Atm.	Ec. (2-1)
P_0	Presión de vapor del adsorbato líquido		Ec. (2-3)
P_e	presión del gas en equilibrio con la fase del adsorbato		Ec. (2-3)
pH_{PZC}	pH en el punto de carga cero		Numeral 3.3.3

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
P(u)	Función de Patterson		Ec. (2-33)
Ps	Fracción de estructura apilada		Ec. (2-35)
Q	Energía térmica transferida	J	Ec. (2-15)
q _e	Cantidad molar del adsorbato	mmol.g ⁻¹	Ec. (2-7)
q _{mF}	Capacidad máxima de adsorción de Freundlich		Ec. (2-8)
q _{mS}	Capacidad máxima de adsorción de Sips	mmol.g ⁻¹	Ec. (2-10)
q _{mL}	Capacidad máxima de adsorción de Langmuir	L.mmol ⁻¹	Ec. (2-9)
q _{mT}	Capacidad máxima de adsorción de Toth	mmol.g ⁻¹	Ec. (2-11)
Q _i ⁱⁿ	Flujo volumétrico de la especie i a la entrada de la columna	L.s ⁻¹	Ec. (2-12)
Q _i ^{out} (t)	Flujo volumétrico de la especie i a la entrada de la columna en el tiempo	L.s ⁻¹	Ec. (2-12)
R	Constante de los gases		Ec. (2-3)
R _T	Resistencia térmica		Ec. (2-15)
S	Distancia recíproca		Ec. (2-32)
S _{BET}	Superficie del sólido	m ² -g ⁻¹	Ec. (2-2)
SI	Relación de intensidad		Ec. (2-35)

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
t	Tiempo	s	Ec. (2-16)
V	Volumen	L	Ec, (2-1)
V_m	Volumen de gas adsorbido en la monocapa	$\text{cm}^3\text{-g}^{-1}$	Ec. (2-1)
V	Voltaje		Ec. (2-16)
W_E	Trabajo eléctrico	J	Ec. (2-16)

Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
θ	Grado de cubrimiento de la superficie		Ec. (2-26)
α	Constante		Ec. (3-2)
β	Coeficiente de similitud		Ec. (2-5)
μ	Coeficiente de absorción aparente		Ec. (2-29)
ρ_i	Densidad del adsorbato i	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Ec. (2-12)
ρ_{CO_2}	Densidad del CO_2	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Ec. (3-6)
ρ_{eq}	Capacidad de adsorción específica en el equilibrio		Ec. (2-13)), (3-6)
ω_{des}	Cantidad total específica desorbida	$\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$	Ec. (3-8)
$d\rho$	Capacidad diferencial de adsorción del sólido		Ec. (2-12)

Abreviaturas

Abreviatura Término

BET	Brunauer, Emmet, Teller
<i>DRX</i>	<i>Difracción de rayos X</i>
DR	Dubinin Radushkevich
FCT	Factor de corrección
EPA	Environmental Protection Agency
<i>IUPAC</i>	Union of Pure and Applied Chemistry
SEM	Microscopía de barrido electrónico
VOCs	Compuestos Orgánicos Volátiles

Introducción

El desarrollo industrial trae consigo la elaboración de productos de buen desempeño, pero luego de su uso, generan residuos que afectan significativamente el medio ambiente. Es el caso de preparaciones que contienen hidrocarburos aromáticos y alifáticos, alcoholes, ésteres, fenoles, etc, que son una fuente de contaminación de aire y agua tanto superficial como subterránea. Estos compuestos son resistentes a la degradación y, en el caso de fase acuosa, también a los tratamientos de coagulación y floculación que se utilizan habitualmente en la purificación de aguas [1-5].

Uno de los tratamientos que se emplea posterior a la separación primaria de residuos, es el uso de carbón activado como sistema final de tratamiento, ya que es un adsorbente universal y se usa habitualmente en la adsorción tanto en fase líquida (remediación de aguas subterráneas, filtración de aguas para consumo humano, adsorción de compuestos orgánicos volátiles - VOCs, etc) como en fase gaseosa (adsorción de CO₂ y en general, purificación de aire), ya que por sus propiedades particulares mecánicas y de estabilidad, posee la capacidad de adaptarse para obtener una porosidad y química superficial necesaria para los diferentes requerimientos, [1] por esto, ofrece buenos resultados en la adsorción de contaminantes.[6]

La contaminación del aire es un importante problema de salud ambiental que afecta a países desarrollados y en desarrollo de todo el mundo. En una escala global, se emiten a la atmósfera grandes cantidades de partículas y gases potencialmente nocivos que afectan la salud humana y el ambiente y, que en el largo plazo dañan los recursos necesarios para el desarrollo sostenible del planeta. En ese sentido, existen tres grandes fuentes de contaminación provenientes de actividades humanas: fuentes estacionarias (chimeneas) fuentes móviles (vehículos) e interiores (procesos industriales). De manera general, los contaminantes del aire se clasifican en partículas suspendidas (polvos, neblinas y humos) contaminantes gaseosos (gases y vapores), olores y aerosoles. Los VOCs hacen parte de los contaminantes del aire en forma de aerosoles y son precursores de la formación de

ozono y smog fotoquímico, mientras que el CO₂ es un contaminante gaseoso derivado principalmente de combustibles fósiles, que contribuye a la formación de lluvia ácida y al calentamiento global. En el tratamiento de los contaminantes atmosféricos el carbón activado se utiliza como un material para la retención de estos desde la fuente.[3]

En el tratamiento de agua, el carbón activado actúa solamente como adsorbente, y tiene el papel de mejorar el sabor y olor de esta, eliminar contaminantes como pesticidas, químicos industriales y farmacéuticos, productos de cuidado personal que pueden entrar en las fuentes de agua potable y reducir la materia orgánica natural y así limitar al máximo la formación de subproductos de desinfección y/o oxidación. En definitiva, el carbón activado ha de adsorber sustancias de concentración, composición y tamaño variable y cambiante.[7]

La adsorción es un proceso superficial que se caracteriza por el aumento de la concentración de un determinado compuesto en una interfase. El compuesto que se concentra en la interfase se denomina adsorbato, mientras que el sistema sobre el que se produce la acumulación se denomina adsorbente. Este proceso puede ocurrir en una interfase gas-sólido, líquido-sólido, líquido-líquido o gas-líquido [8]. De ahí que sea importante mencionar que el proceso de adsorción se debe a las interacciones entre el adsorbente y el adsorbato que son de la misma naturaleza que las existentes en el seno de la fase gas o líquida, y se originan en la heterogeneidad química y geométrica del adsorbato y del adsorbente [9].

Aunque cualquier material carbonoso puede ser usado como un precursor para la preparación de carbones activados, en la práctica se utilizan como materiales de partida por su alto contenido de carbón y bajo contenido de componentes inorgánicos: la madera, la cáscara de nuez y coco, las semillas de fruta, la turba, el carbón de leña y el carbón bituminoso entre otros. El carbón activado de cáscara de coco (de acuerdo con el método de preparación) se caracteriza por tener una gran cantidad de microporos adecuados para la eliminación de moléculas pequeñas, tiene además alta dureza y se puede utilizar en columnas de lecho fijo con mínimo de pérdidas en los procesos de retrolavado y regeneración [9].

La capacidad de adsorción de un carbón activado depende de las características del adsorbente (su estructura de poro, grupos funcionales, contenido de cenizas), así como de la naturaleza del adsorbato (grupos funcionales, polaridad, diámetro y masa molar). El tipo

de precursor y el proceso de activación determinan las propiedades del carbón activado en la adsorción así como el área superficial y la distribución de tamaño de poro [10-14].

Las aplicaciones de los carbones activados se condicionan a su porosidad, química superficial y contenido de heteroátomos como nitrógeno, oxígeno e hidrógeno, que confieren al material diferentes características ácidas, básicas u oxido-reductoras. Los átomos de carbono en los extremos de una lámina aromática son susceptibles a la formación de enlaces C-O, C-S, C-Cl, etc, y gracias a esta propiedad, es posible incorporar heteroátomos con el fin de modificar las propiedades adsorbentes del carbón activado y también las propiedades ácido-base de las soluciones que entran en contacto con él [15].

La heterogeneidad del carbón activado hace referencia tanto a su carácter químico como geométrico; la heterogeneidad geométrica (porosidad) es el resultado de las diferencias en el diámetro y la forma de los poros; la heterogeneidad química, se asocia con los diferentes grupos funcionales en la superficie (principalmente de oxígeno) y con varios contaminantes en esta. La heterogeneidad contribuye a las propiedades únicas de adsorción del carbón activado, sin embargo, en el caso de la adsorción de moléculas no polares, la estructura porosa del carbón determina en buena parte la capacidad de adsorción y características energéticas [16].

Una propiedad adecuada para cuantificar la interacción carbón activado – adsorbato, es la determinación de las entalpías de inmersión que se realizan en la interface líquido-sólido, ya que cuando se ponen en contacto un sólido y un líquido se genera una cierta cantidad de calor producido por las interacciones superficiales y químicas que se presentan entre éstos y que se determinan por medio de técnicas calorimétricas adecuadas, y llevan a su determinación como un parámetro termodinámico de caracterización para un sistema específico.[12,17,18]

El estudio de la interacción de carbones activados con hidrocarburos alifáticos y aromáticos y CO₂ con el propósito de cuantificar el tipo de interacciones que se producen a medida que se modifica la superficie del carbón activado, es un tema vigente; por esta razón, en este estudio, a partir de un carbón activado que se prepara de cáscara de coco, se obtuvieron muestras por diferentes tratamientos: dos por impregnación con ácido nítrico y ácido fosfórico respectivamente, una tercera por impregnación con solución de hidróxido de amonio del carbón preoxidado con ácido nítrico y tres más por carbonización en atmósfera de nitrógeno a 800, 900 y 1000 °C con lo que se obtuvieron 7 tipos de carbones

activados (incluyendo el de partida). Los carbones activados obtenidos se caracterizaron mediante isotermas de adsorción de nitrógeno y dióxido de carbono, análisis elemental, microscopía de barrido electrónico, SEM, difracción de rayos X fracción de apilamiento y número de capas, DRX-Stack, Raman, titulación Boehm y determinación del pH en el punto de carga cero (pH_{PZC}).[18,19]

Con el fin contribuir al entendimiento y cuantificación del cambio en la interacción sólido-hidrocarburo, en el proceso de adsorción a medida que se modifica la superficie del carbón activado, se estudiaron dos familias: una de compuestos alifáticos, de carácter apolar en la que aumenta el número de carbonos (pentano, hexano, heptano, octano y nonano), y otra de compuestos fenólicos, de carácter polar en la que aumenta el número de grupos nitro unidos al anillo fenólico (fenol, 4-nitrofenol, 2,4-dinitrofenol y ácido pícrico), determinando la energía que se presenta en la interface líquido-sólido por medio de las entalpías de inmersión y las isotermas de adsorción. Como resultado de una pasantía académica en la Universidad Federico II en Nápoles Italia, los carbones activados preparados en este trabajo se estudiaron en flujo dinámico de CO_2 , a fin de establecer las interacciones superficiales (textural y química) con dicho gas de efecto invernadero.

Adicionalmente, se realizó el estudio cinético de la adsorción del pentano, dado que el estudio de la velocidad global de adsorción permite obtener información útil para el diseño de procesos de adsorción, mediante el conocimiento de los mecanismos de transporte de masa que controlan la velocidad global de adsorción.

El presente documento está organizado como sigue: en el Capítulo 1, se presenta una revisión de los principales aspectos de la adsorción de los hidrocarburos en estudio sobre carbón activado; en el Capítulo 2, se muestran los aspectos teóricos, prácticos y definiciones del fenómeno de adsorción; el Capítulo 3, describe los protocolos experimentales adoptados para la impregnación, carbonización y caracterización de los carbones activados así como la descripción de los procedimientos y equipos utilizados en los procesos de adsorción de los compuestos fenólicos en fase líquida, de los hidrocarburos alifáticos apolares en fase gaseosa y finalmente los sólidos caracterizados se usaron en la adsorción de CO_2 en flujo dinámico, además, la descripción de los procedimientos para la determinación de las entalpías de inmersión y la cinética de adsorción; en el Capítulo 4, se presentan los principales resultados obtenidos de la caracterización de los adsorbentes; en los Capítulos 5 y 6, los estudios de adsorción en

fase acuosa y en fase gas respectivamente, discutidos a partir de los principales aspectos derivados de los modelos cinéticos y termodinámicos; finalmente, se reportan las conclusiones y recomendaciones, así como la producción científica que resulta de este trabajo de investigación.

1. Capítulo 1. Adsorción de hidrocarburos sobre carbones activados.

En este Capítulo, se analiza el uso del carbón activado como adsorbente con particular énfasis en su aplicación en la captura de los hidrocarburos apolares n-pentano, n-hexano, n-heptano, n-octano y n-nonano; los compuestos fenólicos, de carácter polar fenol, 4-nitrofenol, 2,4-dinitrofenol y ácido pícrico que son los compuestos de estudio en el trabajo doctoral. Como trabajo adicional se presenta la adsorción dinámica de CO₂

1.1 Uso del carbón activado como adsorbente de contaminantes

El término “carbón activado” se usa para clasificar a los carbones porosos obtenidos a partir de la reacción de un material carbonizado con gases oxidantes, o por carbonización de materiales lignocelulósicos impregnados con agentes químicos [19]. Los carbones activados poseen una estructura común formada por capas de grafeno que les dan una estructura compleja formada por microporos los cuales proporcionan una alta área superficial para la adsorción además mesoporos y macroporos [20] que facilitan la difusión de los contaminantes dentro de la estructura porosa (cinética rápida); adicional a las capas grafénicas, los carbones activados cuentan con diferentes grupos funcionales principalmente oxigenados (carboxilos, fenoles, lactonas, aldehídos, cetonas, quinonas, hidroquinonas, anhídridos o estructuras etéreas, etc.) ubicados en los bordes de las capas grafénicas, los cuales le confieren al carbón activado la capacidad de adsorber de manera preferencial los adsorbatos, dependiendo de la afinidad de estos con los respectivos grupos superficiales [21-23], y confieren a la superficie una naturaleza ácida o básica [22], todas estas características permiten que el carbón activado, pueda atraer moléculas hacia su superficie desde la fase líquida o gaseosa y producir una concentración mayor de estas que en el seno de un fluido.

1.2 Adsorción de compuestos fenólicos sobre carbones activados.

Una línea de compuestos aromáticos que se utiliza industrialmente y en el desarrollo de productos encaminados a la limpieza, son los compuestos fenólicos que se caracterizan por su resistencia a la degradación durante los tratamientos primarios de coagulación y floculación que habitualmente se usan en la recuperación de aguas residuales.[4,24]

La adsorción de fenol y compuestos fenólicos desde solución acuosa es uno de los procesos más estudiados en lo referente a contaminantes en fase líquida sobre adsorbentes carbonosos[7,25-28], esto se debe a que el fenol se utiliza como una molécula aromática modelo y se cataloga en la actualidad como contaminante prioritario. Se pueden citar algunos trabajos que preparan carbones activados con alta área superficial a partir de tuzza de mazorca activada con KOH para la retención de fenol, 4-clorofenol y 2,4 clorofenol [11], carbones activados preparados a partir de semillas de oliva para la remoción de fenol y 3-nitrofenol desde soluciones acuosas [29]. En otros estudios sobre adsorción de fenoles y nitrofenoles se encontró que la capacidad de adsorción sigue la secuencia 2,4-dinitrofenol>4-nitrofenol>2-nitrofenol>fenol y que la adsorción se favorece en condiciones ácidas (pH=3) [7,30,31]; también se han modificado carbones para la adsorción de fenol con ácido fosfórico, cloruro de zinc e hidróxido de potasio y se encontró que la adsorción de fenoles depende no solo del volumen de microporo de los carbones sino también de la cantidad de grupos carbonilo y grupos ácidos en relación a grupos básicos [25,32-39].

Tabla 1.1. Propiedades de los compuestos fenólicos en estudio

Fenoles	Peso molecular (g/mol)	Tamaño molecular¹ (Å²)	Solubilidad (g/L)	pKa
Fenol	94,1	5.76 X 4.17	93	9,95
4-nitrofenol	139.1	6.60 X 4.30	1.69	7.15
2,4-dinitrofenol	184,1	6.84 X 5.76	0,6	4,09
Ácido pícrico	229.1	7.17 X 6.35	14	0.29

¹ los volúmenes moleculares reportados se calcularon con el programa HyperChem®. Release 8.0 for Windows,

Los derivados del fenol tienen propiedades ácidas débiles. En la Tabla 1.1 se presentan algunas propiedades de los compuestos fenólicos.

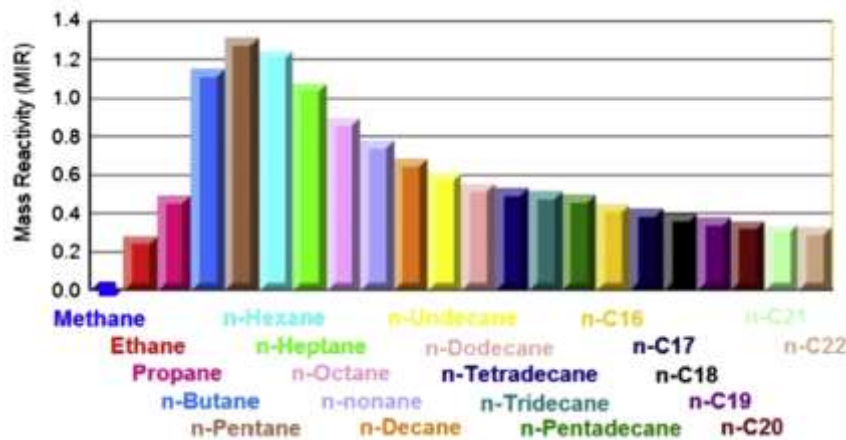
Se ha reportado que, para $pH < pK_a$, la adsorción de compuestos orgánicos no ionizados no depende de la carga superficial del carbón activado, mientras que para $pH > pK_a$ el compuesto fenólico está disociado y la adsorción de su forma iónica depende de la carga superficial.[32]

1.3 Adsorción de Compuestos Orgánicos Volátiles (VOCs) sobre carbones activados.

Se denomina compuestos orgánicos volátiles (VOCs), a un grupo de sustancias que incluye compuestos aromáticos alcanos, alquenos, alcoholes, aldehídos, éteres, ésteres y ácidos carboxílicos. Estos compuestos contribuyen al detrimento del medio ambiente y la salud y como resultado, se han estudiado diferentes opciones para su remoción [1] entre las que se encuentra el proceso de adsorción.

Los VOCs son sustancias típicas del medio ambiente industrial y dan origen a compuestos oxidantes en la atmósfera como el ozono, debido a la reacción fotoinducida de los hidrocarburos (o compuestos químicos orgánicos volátiles) y los óxidos de nitrógeno. Este proceso se observó por primera vez en Los Ángeles (California) después de la segunda guerra mundial y se conoce como “smog fotoquímico”, el cual se ha convertido en un importante problema de contaminación atmosférica a nivel mundial [40].

Figura 1.1. Máximo Incremento en la Reactividad (MIR) para hidrocarburos alifáticos normales [3].



En Estados Unidos la Environmental Protection Agency (EPA), es la que define cuales solventes químicos son y cuales no son VOCs, su definición reconoce como VOCs todos los compuestos químicos carbonados excluyendo el monóxido de carbono, el dióxido de carbono, el ácido carbónico, carburos metálicos o carbonatos, y carbonato de amonio, que reaccionan con la luz ultravioleta y los NOx en la tropósfera para producir ozono (el precursor del smog) (EPA 57 FR 3941). Unos pocos compuestos químicos que tienen reactividad fotoquímica insignificante, no corresponden a la definición de VOCs [3]. Dentro de los compuestos que presentan alta producción de VOCs se encuentran el pentano, hexano, heptano, octano y nonano según se puede ver en la Figura 1.1, cuya interacción sólido-vapor hace parte de este estudio [2,41].

Algunas de las características de los hidrocarburos alifáticos de estudio se presentan en la **Tabla 1.2** a continuación:

Tabla 1.2. Características generales de los solventes de este estudio.

Solventes	Masa molar (g/mol)	Tamaño molecular¹ (Å²)	Volumen molecular¹ (Å³)
n - pentano	72.20	6.81 X 1.78	76.46
n - hexano	86.17	8.07 X 1.78	91.43
n - heptano	100.21	9.32 X 1.78	105.7
n - octano	114.23	10.59 X 1.78	120.2
n - nonano	128.2	11.84X1.78	134.9

¹ los tamaños y volúmenes moleculares reportados se calcularon con el programa HyperChem®. Release 8.0 for Windows, Molecular Modeling System: Hyper Cube, March, 2007.

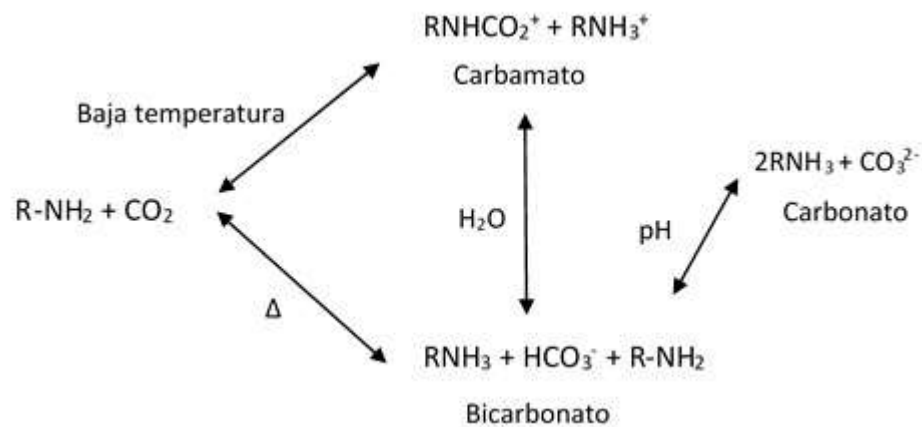
Diferentes estudios reportan el uso de carbón activado como adsorbente de VOCs y fenoles; un estudio de adsorción de benceno y tolueno sobre carbones activados mostró que la adsorción de benceno es directamente proporcional al volumen estrecho de microporo que se obtiene a partir de la determinación de la isoterma de adsorción de CO₂; en el caso del tolueno, la adsorción depende tanto del volumen de microporo estrecho como del volumen total de microporo determinado, a partir de la adsorción de nitrógeno [2,42]. Otros estudios indican que la microporosidad y el contenido de grupos superficiales tienen influencia en la adsorción de VOCs [43-46].

1.4 Adsorción de CO₂ sobre carbones activados

El dióxido de carbono, CO₂ es un gas incoloro producido durante el proceso de combustión de la materia orgánica y es un compuesto natural esencial en el ciclo biológico de las plantas y, por lo tanto, en condiciones normales, es beneficioso y necesario para la vida en el planeta. Después de la revolución industrial, el desarrollo de tecnologías que utilizan combustibles fósiles, ha ocasionado que la concentración de este compuesto en la atmósfera se incremente y contribuya a la formación de la lluvia ácida y al calentamiento de la atmósfera [19,47-49].

El cambio climático es la mayor amenaza a la que se enfrenta actualmente la humanidad debido al transporte y quema de combustibles fósiles para la producción de electricidad y por lo tanto, se han desarrollado diferentes tecnologías encaminadas a disminuir y reducir la producción de los gases de efecto invernadero dentro de los que se encuentra el CO₂ [48-52]. Una tecnología prometedora y ampliamente utilizada en el tratamiento de efluentes tanto líquidos como gaseosos, es la adsorción sobre carbones activados, ya que han mostrado un alto potencial en la captura de CO₂ y además, son menos costosos que otros materiales y son fácilmente regenerables [53].

Figura 1.2. Reacción de grupos amina con CO₂ [53]



Se han reportado diversos estudios sobre la adsorción de CO₂ sobre carbón activado en los que se ha encontrado que el carbón activado actúa como un fisisorbente del CO₂, y, por lo tanto, su capacidad de adsorción decrece con el incremento de la temperatura, además, se ha encontrado que la presencia de porosidad estrecha (diámetro inferior a 0.7 nm) juega un rol importante en la capacidad de adsorción de CO₂. Adicionalmente, se ha

encontrado que algunas modificaciones de la química superficial del carbón activado, en especial, aquellas que involucran la inclusión en la estructura de grupos funcionales que contienen nitrógeno en forma de amina, favorecen la captura de CO₂ mediante la formación de carbamato en condiciones secas o carbonato/bicarbonato en condiciones húmedas según se muestra en la Figura 1.2. Como se mencionó anteriormente este es un estudio complementario y aporta en el estudio de la interacción carbón activado-gas que se trabajó.

1.5 Química superficial de los carbones activados.

El carbón activado presenta en su estructura átomos de carbono con una valencia insaturada y grupos funcionales conformados por heteroátomos, oxígeno principalmente y en menores proporciones algunos otros elementos, esto hace que la naturaleza y cantidad de grupos químicos funcionales existentes en la superficie de los carbones activados sea variable; estos grupos son responsables de la mayor o menor afinidad entre el adsorbente y la especie a remover. Si bien por su carácter hidrófobo los carbones activados adsorben preferentemente compuestos no polares, la presencia de heteroátomos que forman grupos funcionales superficiales modifica las propiedades de adsorción de especies polares, que es un aspecto a tener en cuenta tanto en fase gas como en fase líquida [54,55].

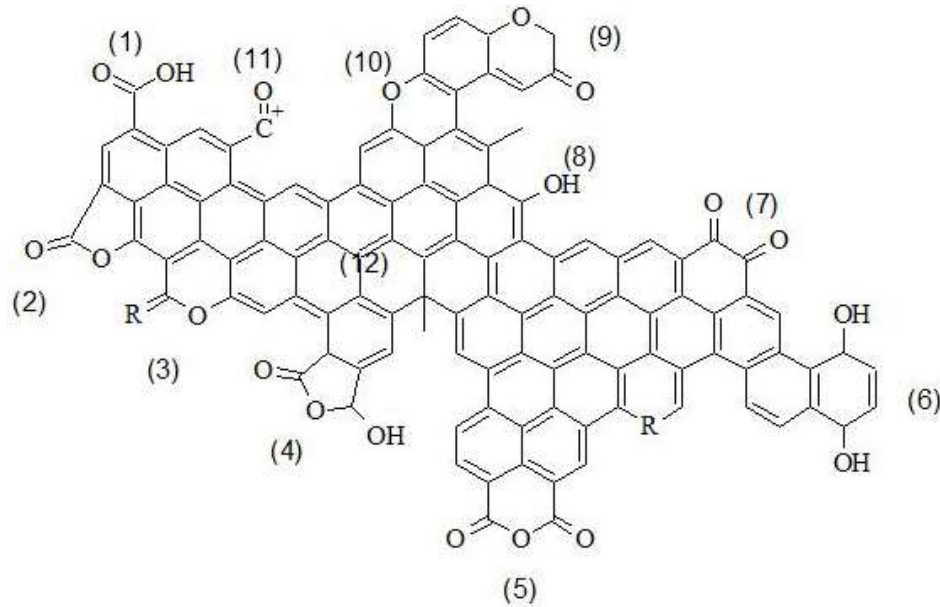
1.5.1 Grupos funcionales superficiales del carbón activado.

La superficie del carbón activado incluye una amplia variedad de grupos superficiales, compuestos principalmente por oxígeno, y pueden ser de carácter ácido, básico o neutro, estos grupos funcionales junto con los electrones deslocalizados de la estructura gráfica determinan el carácter químico aparente de la superficie del carbón activado, así como el carácter hidrofóbico o hidrofílico de este [56]. Algunos de los grupos funcionales presentes sobre la superficie del carbón activado se muestran en la Figura 1.3

Los grupos de carácter básico sobre la superficie del carbón activado están aún en discusión [57], algunos autores atribuyen a grupos tipo pirona, cromeno y electrones π deslocalizados de las capas de grafeno el carácter básico de la superficie del carbón activado [22,58]. En cuanto a los grupos ácidos, se han reportado diferentes procedimientos simples que permiten cambiar la concentración y presencia de grupos funcionales sobre la superficie del carbón activado, como es el caso de tratamientos de

oxidación de la superficie y/o tratamientos térmicos que permiten su descomposición selectiva. Los óxidos superficiales desarrollados por tratamiento químico y oxidación en seco a temperaturas inferiores a 673 K son principalmente los tipos carboxilo e hidroxilo, pero por encima de 673 K, son grupos carbonilo en forma de quinona e hidroquinona.[59]

Figura 1.3. Grupos funcionales que contienen oxígeno sobre una capa gráfica en el carbón activado¹ [21].



¹ (1) grupo carboxílico, (2) Lactona, (3) cromeno, (4) Lactol, (5) anhídrido carboxílico, (6) hidroquinona (7) quinona, (8) hidroxilo, (9) pirona, (10) éter, (11) carbonilo, (12) densidad de electrones π sobre las capas gráficas del carbón activado.

1.5.2 Oxidación de carbones activados

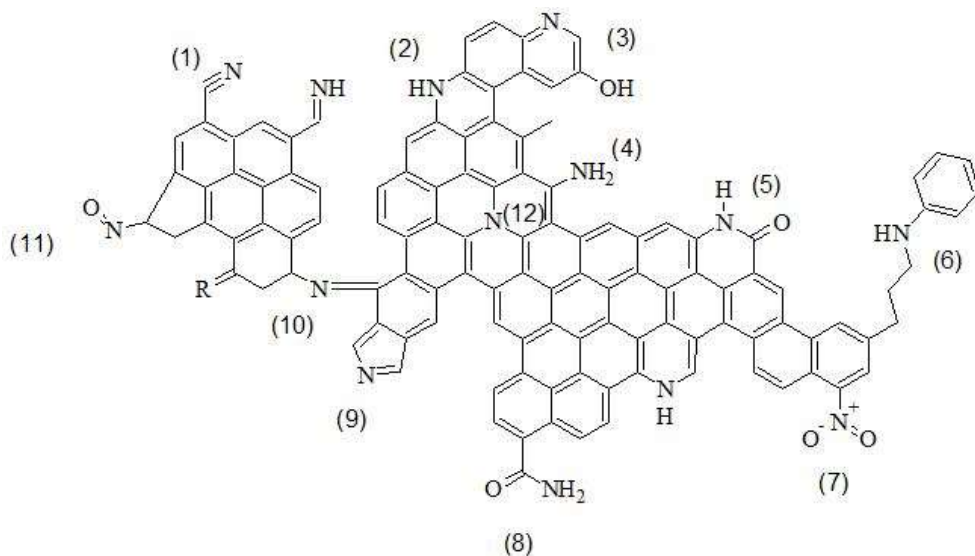
El tratamiento de un carbón activado con agentes oxidantes se utiliza para incrementar el contenido de grupos oxigenados sobre este o modificar su estructura porosa; uno de los agentes oxidantes más empleados es el ácido fosfórico que es un agente activante en la preparación de carbones activados con alta estructura microporosa [5], además de promover reacciones de entrecruzamiento por formación de ésteres fosfato que expanden el entrecruzamiento de la matriz carbonosa; estudios reportados muestran que la introducción de fósforo puede tener un efecto positivo en el desarrollo de cristales gráfiticos [21], otro agente oxidante que se emplea es el ácido nítrico el cual incrementa el contenido

de grupos oxigenados como grupos carboxílicos que modifican las interacciones electrostáticas con el adsorbato durante la adsorción en fase líquida [60].

1.5.3 Impregnación con compuestos basados en amina.

A diferencia de la cantidad de grupos funcionales oxigenados sobre la superficie del carbón activado que se pueden formar incluso de manera espontánea en presencia de aire, los grupos funcionales nitrogenados son muy escasos, no obstante, el nitrógeno se puede introducir por reacción con compuestos que lo contienen como amoníaco, urea o melamina, o preparando un carbón a partir de un precursor que contenga nitrógeno. Algunas de las funcionalidades nitrogenadas sobre el carbón activado se muestran en la Figura 1.4

Figura 1.4. Grupos funcionales nitrogenados en las capas grafénicas del carbón activado¹ [21].



¹ (1) nitrilo, (2) piridina, (3) piridona, (4) amina, (5) lactama, (6) amina secundaria, (7) nitro, (8) amida, (9) pirrol, (10) imina (11) nitroso, (12) amina cuaternaria

La impregnación de los carbones activados con compuestos que contienen funcionalidades amina, es una alternativa muy atractiva para incrementar la adsorción de diferentes contaminantes; la aminación usualmente se refiere a la reacción del gas amoníaco con la superficie del carbón activado a alta temperatura (entre 400 y 900°C) [53]. Los

compuestos aminados pueden reaccionar con los óxidos en la superficie y activar sitios presentes en las capas grafénicas para formar aminas, amidas, imidas, lactamas, nitrilos, piridina o pirrol como grupos funcionales. Como ejemplo del efecto de la aminación sobre la capacidad de adsorción, Jansen (1990) y colaboradores introdujeron nitrógeno a la estructura carbonosa para mejorar su capacidad como catalizador [61], Jang (2014) y colaboradores estudiaron la contribución de grupos funcionales que contienen nitrógeno al mejoramiento de la capacidad de adsorción de fenol [62] y Shafeeyan (2010) y colaboradores estudiaron el efecto de la aminación de carbones activados sobre la capacidad de adsorción de CO₂ [63].

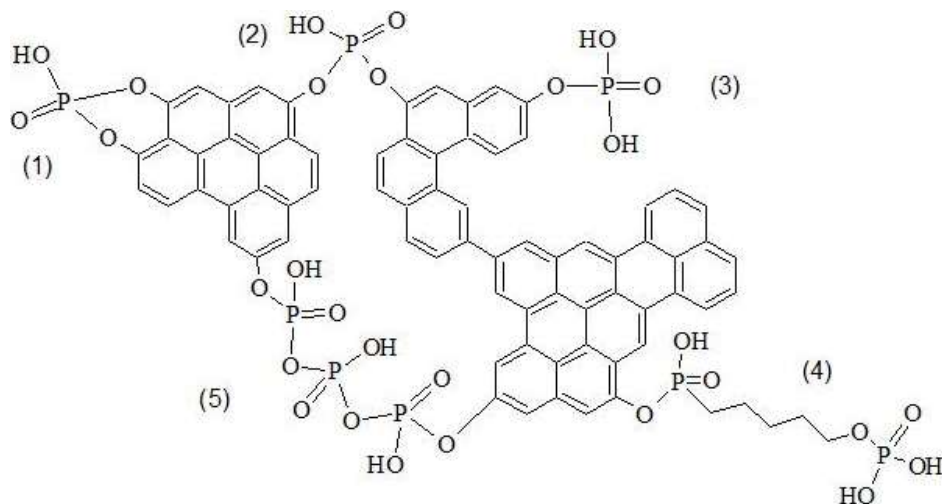
1.5.4 Carbonización de los carbones activados

Los tratamientos oxidativos producen superficies ácidas sobre el carbón activado con diferentes distribuciones en el contenido de grupos oxigenados; por otro lado, los sitios básicos sobre la superficie del carbón activado se forman cuando estas funcionalidades son liberadas por tratamiento del carbón a altas temperaturas, ya que la descomposición de grupos ácidos como carboxilos, lactonas o fenoles permite la formación de sitios activos en los bordes de las capas de grafeno.

1.5.5 Impregnación con ácido fosfórico

El ácido fosfórico se utiliza en la activación química de materiales lignocelulósicos debido a que permite el desarrollo de microporosidad y mesoporosidad [5]. El fósforo promueve el clivaje de enlaces y la formación de puentes fosfato y polifosfato que expanden el entrecruzamiento de la matriz carbonosa; se reporta que el fósforo se fija a la matriz carbonosa como una red y en algunos casos, forma especies químicamente enlazadas tales como enlaces $-C-P-$ o $-C-O-P-$ [21] como se observa en la Figura 1.5 en donde se muestra la formación de ésteres fosfocarbonáceos y especies pirofosfato que permiten formar nuevos entrecruzamientos sobre la superficie del carbón activado.

Figura 1.5. Grupos funcionales con fósforo sobre el carbón activado¹ [21]



¹ (1), (2) y (4) ésteres fosfocarbonáceos, (3) y (5) especies pirofosfato

1.6 Interacciones durante la adsorción

1.6.1 Interacciones adsorbato-carbón activado.

Las interacciones adsorbato-carbón activado dependen de factores tanto químicos como físicos; los factores físicos se relacionan con el área superficial accesible para la adsorción en el carbón activado, la cual depende de la distribución del tamaño de poro en este y de las dimensiones moleculares del adsorbato. Cuando el área superficial accesible de un carbón activado se incrementa, también lo hace el grado de adsorción siempre y cuando la química superficial del carbón activado y la del adsorbato sean compatibles. Teniendo en cuenta que muchas moléculas orgánicas pequeñas tienen áreas superficiales entre 1 y 3 nm², que correspondería a diámetros esféricos de 0.5 a 1 nm, es común determinar el área superficial accesible de un carbón activado mediante la adsorción de nitrógeno que tiene unas dimensiones de 0.30 Å x 0.30 Å x 0.45 Å [21]. Adicional al área, la naturaleza de los microporos tiene relevancia en la adsorción de pequeñas moléculas, ya que las energías de adsorción son más grandes en los microporos, debido a que ellos se aproximan a las dimensiones moleculares incrementando la posibilidad de múltiples puntos

de contacto entre el adsorbato y el adsorbente, así como el solapamiento de las fuerzas superficiales.

El otro factor que determina la interacción adsorbato-carbón activado, es la química superficial del carbón activado y la estructura molecular del adsorbato, y en el caso de la adsorción desde fase líquida, la química de esta.

Los carbones activados generalmente se clasifican como ácidos o básicos. Los carbones básicos tienen baja densidad de grupos funcionales que contienen oxígeno, así como un pH en el punto de carga cero (pH_{PZC}) básico, son hidrofóbicos y adsorben sustancias con carácter ácido, mientras que los carbones activados ácidos tienen alta densidad en el contenido de grupos funcionales oxigenados, así como un pH_{PZC} ácido, son hidrofílicos y adsorben bases. Además de grupos oxigenados, también se ha reportado la presencia de heteroátomos como hidrógeno y nitrógeno como átomos o formando parte de grupos funcionales. Los grupos funcionales sobre un carbón activado generalmente cubren solo pequeñas fracciones de este, pero tienen una gran influencia en sus propiedades adsorptivas.

Se evidencia que el proceso de adsorción de una sustancia sobre una superficie de carbón activado es un proceso que involucra una combinación de interacciones químicas, electrostáticas y físicas. Un ejemplo de esto, es la adsorción de compuestos fenólicos para la cual se han propuesto diferentes mecanismos para la adsorción, que incluyen: interacciones dispersivas π - π entre el plano basal del carbón activado y el anillo aromático del adsorbato, interacciones electrostáticas atracción-repulsión, puentes de hidrógeno entre el adsorbato y los grupos funcionales en la superficie del carbón activado, mecanismos de formación de complejos electrón aceptor-donor entre los grupos carbonilo (u otras funcionalidades oxigenadas) sobre la superficie del carbón y el anillo aromático del adsorbato y oligomerización de los fenoles sobre la superficie del carbón activado en presencia de oxígeno disuelto [21]. Varias de estas interacciones se pueden presentar dependiendo de la estructura específica del compuesto fenólico, de la estructura específica del carbón activado o del pH.

1.6.2 Interacciones adsorbato-disolvente.

Las interacciones entre el adsorbato y el disolvente se relacionan principalmente con la compatibilidad química entre estos; a medida que disminuye la interacción del adsorbato con el disolvente, su acumulación en la interface se incrementa favoreciendo la adsorción. La compatibilidad entre el adsorbato y el disolvente se favorece por la presencia de grupos funcionales en el adsorbato y en este caso, podría verse desfavorecida la adsorción sobre el carbón activado.

1.6.3 Interacciones carbón activado-disolvente.

Las interacciones entre el disolvente y el carbón activado dependen de la polaridad del carbón activado, la cual se produce por la presencia de sitios hidrofílicos sobre la superficie formados por grupos funcionales ácidos y básicos o especies inorgánicas como metales que generalmente se ubican en los bordes de las capas grafénicas actuando como centros de crecimiento de clústers de disolvente los cuales pueden impedir la entrada del adsorbato hacia los microporos.

2. Capítulo 2. Aspectos teóricos y prácticos del proceso de adsorción.

En este Capítulo se presentan los principales aspectos teóricos tanto cinéticos como termodinámicos del proceso de adsorción, con el objetivo de proporcionar unas bases útiles para la comprensión de las interacciones que se producen en la adsorción de los compuestos fenólicos y de los hidrocarburos, que se utilizaron para evaluar el efecto de las modificaciones realizadas a los carbones activados en estudio.

2.1 Adsorción en el equilibrio

La adsorción se presenta debido al desequilibrio de fuerzas en la interface, y de acuerdo a la naturaleza de estas, se clasifica en dos grupos: fisisorción y quimisorción; en la fisisorción, las fuerzas de atracción adsorbato-adsorbente son de tipo Van der Waals y por lo tanto, el proceso es reversible, no es específico, se produce con una entalpía de adsorción del orden de 40 kJ.mol^{-1} , y puede conducir a la formación de multicapas, mientras que en la quimisorción se producen enlaces químicos entre el adsorbente y el adsorbato, por lo que tiende a ser irreversible, se produce en sitios específicos sobre la superficie y puede producir energías de adsorción del orden de 80 a 420 kJ.mol^{-1} [21,64,65].

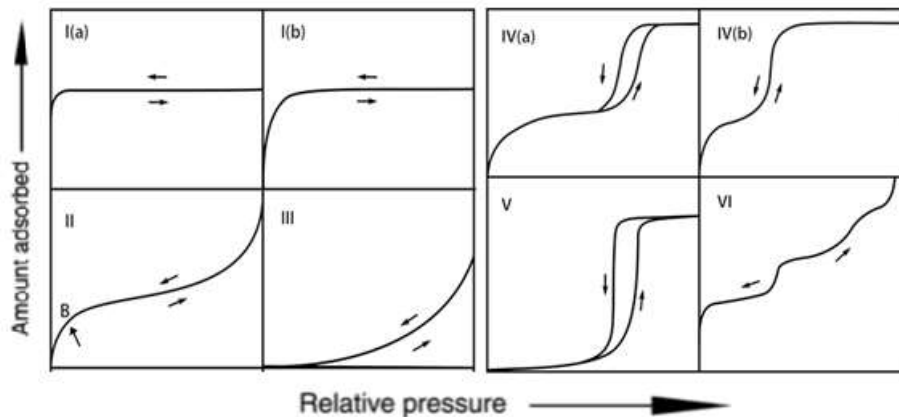
2.2 Isotermas de adsorción

El estudio termodinámico del proceso de adsorción permite obtener las isotermas de adsorción, las cuales se construyen a partir de la relación entre la capacidad de adsorción específica de un sólido dirigida a un determinado contaminante y la presión parcial en fase gaseosa de dicho contaminante en el caso de adsorción en la interface gas-sólido, o la concentración del contaminante en fase líquida cuando la adsorción se da en la interface

líquido-sólido; en ambos casos a una temperatura determinada y bajo condiciones de equilibrio [53].

Las isothermas de adsorción para diferentes sistemas adsorbato-adsorbente tienen varias formas características y su importancia radica en que la forma de la isoterma proporciona información valiosa sobre la estructura de poro del adsorbente; la mayoría de las isothermas para la fisisorción en los sistemas sólido-gas fueron clasificadas por categorías o tipos según su forma y esta clasificación ha sido adoptada por la Union of Pure and Applied Chemistry IUPAC [20,66] que ha publicado una clasificación de seis tipos de isothermas de adsorción (Figura 2.1) en donde se grafica la cantidad adsorbida en función de la presión relativa.

Figura 2.1. Tipos de isothermas de adsorción según la clasificación de la IUPAC [20].

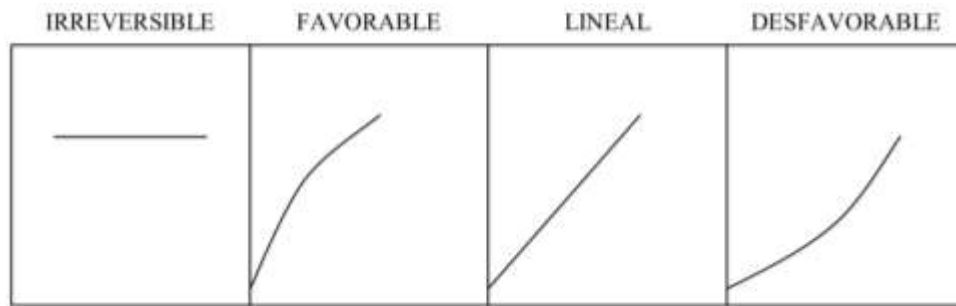


La isoterma tipo I es característica de la adsorción en monocapa y son típicas de adsorbentes microporosos en donde la afinidad entre el adsorbente y el adsorbato es alta; las isothermas tipo I(b) pertenecen a materiales con microporos más anchos, las isothermas tipo II se obtienen con adsorbentes no porosos ó macroporosos; las isothermas tipo III se presentan cuando la interacción entre el adsorbente y el adsorbato es débil; las isothermas tipo IV presentan una región inicial similar a las isothermas tipo II, pero a presiones altas presentan dos ramas, la de adsorción y la de desorción que forman un lazo de histéresis; este fenómeno indica la existencia de meso y macroporos sobre los cuales se puede

presentar la condensación capilar [64]; las isothermas tipo V, también presentan baja afinidad entre el adsorbente y el adsorbato como en las tipo III pero en este caso, sobre sólidos microporosos o mesoporosos, y finalmente, las isothermas tipo VI o isothermas graduales que se asocian con la adsorción capa por capa sobre una superficie altamente uniforme como es el caso del carbón grafitizado [65].

Una clasificación establecida por Giles (1960) [64] está relacionada con las isothermas, pues se aplica a sistemas gas-sólido y líquido-sólido, las agrupa de acuerdo con el tramo inicial de estas; en la práctica, las isothermas más comunes se pueden clasificar en cuatro grupos (Figura 2.2): 1) de equilibrio reversible en donde la cantidad adsorbida es constante, independientemente de la concentración en la fase líquida, 2) de equilibrio favorable: en las que el adsorbente presenta una buena capacidad de adsorción para bajas concentraciones de soluto en la fase líquida (tipo L o Langmuir); 3) de equilibrio lineal, en donde la cantidad adsorbida y la concentración en la fase líquida varían linealmente, y 4) de equilibrio desfavorable, en donde hay poca afinidad entre el adsorbente y el adsorbato a bajas concentraciones [11].

Figura 2.2. Comportamiento de isothermas gas-sólido y líquido-sólido según el tramo inicial [64]



Adicional a lo anterior, la IUPAC propuso clasificar los poros por su ancho interno [67] en tres grupos: microporos con un ancho menor a 2 nm, mesoporos de ancho entre 2 y 50 nm y macroporos con un ancho superior a 50 nm; el rango de los microporos a su vez es subdividido en ultramicroporos (poros menores a 0.7 nm) y supermicroporos entre 0.7 y 2 nm [67] mientras que la distribución de los poros en el rango completo de micro y mesoporos puede obtenerse por aplicación de la Teoría de Funcionales de Densidad (DFT) que asumen diferentes geometrías para los poros incluido modelos que tienen en cuenta

la no homogeneidad de las superficies y que se caracterizan por ser rugosas, este es el caso de la Teoría de Funcionales de Densidad para sólidos enfriados (QSDFT) [20]

2.3 Descripción de las propiedades del adsorbente.

Para obtener los valores de los parámetros texturales a partir de las isotermas de adsorción, los modelos utilizados tienen en cuenta las siguientes consideraciones:

2.3.1 Ecuación de BET

En el proceso de adsorción de adsorbatos subcríticos, las moléculas primero se adsorben formando una capa, y cuando la presión es lo suficientemente alta (alrededor de 0.1 de la presión relativa), se forman múltiples capas. Brunauer, Emmet y Teller fueron los primeros en desarrollar una teoría que tiene en cuenta la adsorción en multicapa. La primera capa adsorbida, se comporta como una serie de centros activos sobre los que se puede formar una segunda capa, sobre esta la tercera y así sucesivamente, además, a presión similar a la de saturación, el vapor condensa como si fuera un líquido en el que el número de capas adsorbidas es infinito [68].

El modelo BET puede representarse mediante la Ecuación (2-1) y se aplica a la caracterización de sólidos para determinar la superficie aparente o equivalente.

$$\frac{P}{V(P^0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1) P}{V_m C P^0} \quad (2-1)$$

En la Ecuación (2-1) P es la presión del adsorbivo en el equilibrio y P⁰ es la presión de vapor de saturación del adsorbivo, C es una constante que relaciona la energía de adsorción de la primera capa con la energía de adsorción de las capas subsecuentes, V (cm³-g⁻¹) corresponde al volumen adsorbido a condiciones estándar de presión y temperatura y V_m (cm³-g⁻¹) es el volumen de gas adsorbido en la monocapa a condiciones normales de presión y temperatura.

Al representar gráficamente P/V(P⁰-P) en función de P/P⁰ es posible obtener un intervalo lineal a partir del cual se puede calcular V_m y C. Para los carbones activados, es habitual obtener un intervalo lineal entre valores de P/P⁰ entre 0.05 y 0.35. En recientes estudios

realizados por Rouquerol y colaboradores [65] se ha propuesto un ajuste para la definición del intervalo lineal basado en el criterio de que C al ser un parámetro energético, debe ser siempre positivo y que la aplicación de la ecuación de BET se debe limitar al rango de presión en donde la representación gráfica de $n(P^0-P)$ o alternativamente, $n(1-P/P^0)$ (donde n , $\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ es la cantidad adsorbida) en función de P/P^0 aumenta continuamente. Este método se ha adoptado en la norma ISO/FDIS 9277:2010. [19].

Finalmente, el área superficial BET por unidad de masa de muestra, se puede calcular a partir del volumen correspondiente a la monocapa V_m (ver Ecuación (2-1)) conociendo el valor de área media ocupada por cada molécula de adsorbato (Ecuación (2-2))

$$S_{BET} = \frac{V_m}{M} * N_{AV} * A_m * 10^{-20} \quad (2-2)$$

Donde S_{BET} , ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) es la superficie del sólido, V_m ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$) es el volumen de la monocapa, M , ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) es el peso molecular del adsorbato, N_{AV} , ($\text{moléculas}\cdot\text{mol}^{-1}$) es el número de Avogadro y A_m , ($\text{nm}^2\cdot\text{molécula}^{-1}$) es el área que ocupa cada molécula.

2.3.2 Ecuación de Dubinin-Radushkevich

El proceso de adsorción sobre sólidos microporosos tales como el carbón activado puede también caracterizarse a partir de la teoría de potencial desarrollada principalmente por Dubinin y Polany [53,64,68,69] que considera superficies equipotenciales que delimitan espacios o volúmenes de adsorción; cuando se llenan estos espacios con el adsorbato, a una presión P y una temperatura T , el potencial de adsorción A (parámetro característico del campo de fuerzas de atracción del adsorbato) (ver Ecuación (2-3)) se define como el trabajo necesario para transferir una molécula del adsorbato desde la superficie hasta una distancia de ella, por lo tanto, el potencial de adsorción corresponde a un aumento de la energía libre experimentado por el adsorbato (tomado como el estado patrón el valor de energía libre del adsorbato en el estado líquido) a la temperatura T de adsorción en equilibrio con su vapor saturado a la presión P^0 [19]., Dubinin y Radushkevich (1947) expusieron que para un determinado adsorbente y diferentes adsorbatos, un mismo valor de potencial de adsorción implicaba la adsorción de volúmenes iguales [64]. La expresión matemática para el potencial de adsorción A , se muestra en la Ecuación (2-3).

$$A = RT \ln \frac{P_0}{P_e} \quad (2-3)$$

Donde P_0 es la presión de vapor del adsorbato líquido y P_e es la presión del gas en equilibrio con la fase del adsorbato, a la temperatura T y R es la constante de los gases. Una característica importante de la teoría de llenado de los microporos es que para un determinado sistema adsorbente adsorbato, existe una única relación entre el potencial de adsorción y la fracción de adsorbato independiente de la temperatura, determinada por una curva característica.[47] Dubinin-Radushkevich sugirieron una expresión gaussiana para relacionar el llenado de los microporos y el potencial de adsorción, la cual se aplica a presiones muy bajas, es decir $P/P_0 \leq 0.01$, que es en donde se lleva a cabo el proceso de llenado de los microporos [70].[53]

$$V = V_0 \exp \left[-\left(\frac{A}{E} \right)^2 \right] \quad (2-4)$$

En donde V es el volumen de adsorbato en los microporos por unidad de masa de sólido, V_0 es el volumen máximo específico que el adsorbato puede ocupar (obtenido a partir del análisis porosimétrico y E es la energía característica (relacionada con la fuerza de adsorción entre el adsorbente y el adsorbato). En el modelo propuesto por Dubinin Radushkevich (Ecuación (2-4)), el exponente 2 representa una superficie homogénea; este valor en la ecuación de Dubinin-Astakhov [64] está dado por n que representa la heterogeneidad superficial y cuando esta variable toma el valor de $n=2$ el modelo de Dubinin-Astakhov se convierte en el modelo de Dubinin-Radushkevich e indica que hay una estructura microporosa homogénea.

Finalmente, la ecuación de Dubinin-Radushkevich escrita en términos del volumen de gas adsorbido como líquido es:

$$V = V_0 \exp \left[-B \left(\frac{T}{\beta} \right)^2 \log^2 \left(\frac{P^0}{P} \right) \right] \quad (2-5)$$

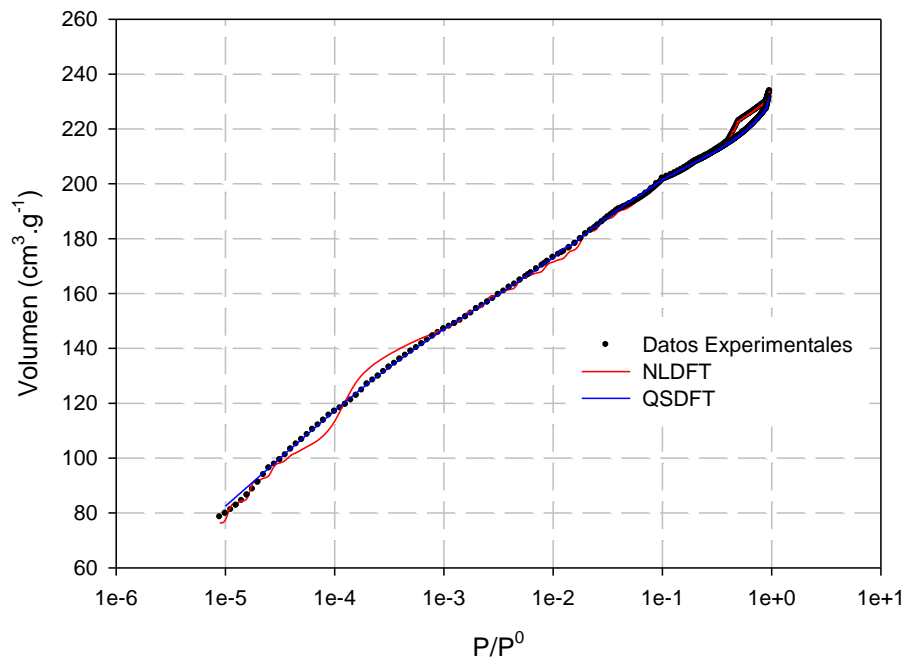
Donde V es el volumen de gas adsorbido como líquido a la presión P , V_0 es el volumen de microporos, B es una constante dependiente de la distribución de tamaño de poros y β es

el coeficiente de similitud. A partir de la representación gráfica de $\log V$ frente al $\log^2(P^0/P)$ es posible obtener el valor de V_0 [19]

2.3.3 Teoría de Funcionales de Densidad para el cálculo de la distribución de tamaño de poro

En los últimos años, se han desarrollado diferentes aproximaciones de modelos para las isothermas de adsorción de gases sobre sólidos porosos, entre estos, la Teoría de Funcionales de Densidad (DFT) es una buena propuesta para caracterizar los sólidos microporosos usando como moléculas de prueba N_2 y CO_2 . La teoría DFT, modela la isoterma real combinando una isoterma teórica (kernel) calculada para un determinado tipo de poros para un sistema adsorbente-adsorbato. El kernel de isoterma teórica puede utilizarse para estimar la distribución del tamaño de poro para un determinado sólido poroso, es decir, las contribuciones volumétricas de los poros con diferentes tamaños cuya isoterma teórica haga un mejor ajuste a los datos experimentales [71].

Figura 2.3 Isothermas experimentales y teóricas para la adsorción de N_2 a 77 K sobre el carbón activado GC_{1173}



¹ los modelos NLDFT y QSDFT se aplicaron considerando una morfología de poro rendija-cilindro

En general, los métodos DFT comprenden la Teoría de funcionales de densidad no localizados (NLDFT) y la teoría de funcionales de densidad para sólidos enfriados (QSDFT). El modelo NLDFT permite la caracterización de materiales ordenados tales como MCM-41, SBA-15 o SBA-16 pero no describe la estructura porosa de materiales heterogéneos como es el caso del carbón activado, el modelo QSDFT se desarrolló para modelar la adsorción en materiales heterogéneos con trayectos rugosos y amorfos; en este modelo, el sólido se trata como uno de los componentes del sistema adsorbente-adsorbato. La heterogeneidad de la superficie en este modelo se caracteriza por un parámetro de rugosidad que representa la escala característica de corrugado de la superficie. Las consideraciones matemáticas del modelo QSDFT han sido presentadas por Neimark [72] En la Figura 2.3 se muestra el ajuste de los datos experimentales de una isoterma de adsorción de nitrógeno a las isotermas teóricas modeladas utilizando las teorías NLDFT y QSDFT para una de las muestras de carbón activado en estudio.

A partir de la distribución realizada utilizando los modelos DFT, es posible determinar el volumen total de poros teniendo en cuenta que para una determinada función entre a y b la integral bajo la curva está dada por:

$$\overline{f(x)} = \frac{\int_a^b f(x)dx}{(b-a)} \quad (2-6)$$

2.4 Descripción del proceso de adsorción

Evaluar la capacidad de adsorción de un determinado contaminante sobre una superficie adsorbente, en el equilibrio a partir de la isoterma de adsorción para un sistema líquido-sólido o gas-sólido, proporciona información muy valiosa no solo sobre la cantidad de determinado contaminante que puede ser adsorbido por un adsorbente, sino que también, permite estudiar la naturaleza de las interacciones que gobiernan ese proceso de adsorción, así como el comportamiento termodinámico del sistema.

Existen diferentes modelos que permiten la interpretación de los datos experimentales de adsorción, en el equilibrio para definir la afinidad del sólido hacia un determinado contaminante mediante la evaluación de las energías de interacción entre el adsorbente y

el adsorbato, así como los posibles mecanismos de captura involucrados durante el proceso de adsorción.

La adsorción de compuestos aromáticos es un problema complejo, debido al número de variables involucradas tales como fuerzas electrostáticas, interacciones dispersivas y químicas, propiedades intrínsecas del adsorbato como solubilidad, constante de ionización, etc, propiedades intrínsecas del adsorbente como grupos superficiales, distribución del tamaño de poro, etc, propiedades de la solución, en particular el pH, y temperatura del sistema [73]. Dentro de los modelos utilizados para describir el proceso de adsorción a partir de las isothermas, los de Freundlich y Langmuir son modelos de dos parámetros muy usados, no obstante, no describen completamente el proceso en todo el rango de adsorción por lo que se han desarrollado varios modelos de tres parámetros con este objetivo.

2.4.1 Modelo de Freundlich

La ecuación de Freundlich [12], (ver Ecuación (2-7)) proporciona una razonable descripción de una isoterma de adsorción no lineal no restringida a la formación de una monocapa. Por lo que este modelo ha sido aplicado a la adsorción en multicapa donde no hay una distribución uniforme de la energía de adsorción sobre una superficie heterogénea. La ecuación se puede escribir como:

$$q_e = K_F(C_e)^{1/n_F} \quad (2-7)$$

Donde q_e ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) es la cantidad molar del adsorbato en la fase adsorbida por unidad de adsorbente, C_e ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) corresponde a la concentración del adsorbato en la fase líquida en el equilibrio, K_F ($\text{mg}^{-1-(1/n)} \text{L}^{1/n}\text{g}^{-1}$) es la constante de Freundlich que se relaciona con la capacidad de adsorción relativa del adsorbente, y n_F es una constante que indica la intensidad de la adsorción. Para determinar la capacidad máxima de adsorción, Halsey propone la siguiente ecuación:

$$K_F = \frac{q_{mF}}{C_0^{1/n}} \quad (2-8)$$

Donde C_0 (mmol.L^{-1}) es la concentración inicial del soluto en la solución y q_{mF} (mmol.g^{-1}) es la capacidad máxima de adsorción de Freundlich

2.4.2 Modelo de Langmuir.

Langmuir propuso en 1918 (ver Ecuación (2-9)) un modelo desarrollado originalmente para describir la adsorción en sistemas gas-sólido sobre carbones activados; con un principio cinético que se fundamenta en tres supuestos: 1) la superficie del adsorbente es homogénea y por lo tanto, todos los lugares sobre la superficie tienen la misma energía de adsorción, 2) la adsorción sobre la superficie es localizada, es decir, los átomos o moléculas se adsorben en sitios específicos (monocapa) y 3) cada sitio solo puede acomodar una molécula o átomo [68]. La teoría de Langmuir relaciona la disminución rápida de las fuerzas atractivas intermoleculares con el incremento de la distancia del adsorbato a la superficie [74]. La forma general de la ecuación de Langmuir puede escribirse como sigue:

$$q_e = \frac{q_{mL}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2-9)$$

Donde q_e (mmol.g^{-1}) y C_e (mmol.L^{-1}) tienen el mismo significado que en la ecuación de Freundlich, q_{mL} (L.mmol^{-1}) representa la capacidad máxima de adsorción del adsorbente y K_L es la constante de Langmuir que se relaciona con afinidad adsorbente-adsorbato.

2.4.3 Modelo de Sips.

Sips en 1948 [68,75,76], desarrolló un modelo empírico para calcular la distribución de las energías de adsorción de los sitios sobre la superficie de un catalizador, cuando se tiene la isoterma de adsorción; el modelo de Sips es una extensión del modelo de Freundlich, pero en su forma matemática es similar al modelo de Langmuir y presenta un límite finito cuando la concentración del soluto en la fase acuosa es suficientemente alta (Ver Ecuación(2-10)). La principal diferencia entre el modelo de Langmuir y el de Sips es el parámetro n_s en la ecuación de Sips; cuando este parámetro es igual a 1 se recupera el modelo de Langmuir que es aplicable a superficies ideales, por lo tanto, se puede decir que el parámetro n_s describe la heterogeneidad característica del sistema la cual puede

provenir del adsorbente, del adsorbato o de una combinación de ambos; este parámetro usualmente es más grande que la unidad y por lo tanto un valor muy alto se podría asociar a un sistema más heterogéneo. El modelo de Sips no obstante, comparte la misma desventaja del modelo de Freundlich al no describir correctamente la ley de Henry a bajas presiones [68,77,78].

$$q_e = \frac{q_{mS} K_S C_e^{n_S}}{1 + K_S C_e^{n_S}} \quad (2-10)$$

En la Ecuación (2-10) q_e y C_e tienen el mismo valor que en las ecuaciones anteriores, q_{mS} (mmol.g^{-1}) es la capacidad máxima de adsorción de Sips, K_S (L.mmol^{-1}) es la constante de equilibrio de Sips que se relaciona con la energía característica de los microporos.

2.4.4 Modelo de Toth

Los modelos presentados anteriormente presentan limitaciones al describir el proceso de adsorción en todo el rango; el modelo de Langmuir describe la adsorción sobre superficies homogéneas y los modelos de Freundlich y Sips presentan inconsistencias al describir la adsorción a bajas concentraciones del soluto y también en el caso del modelo de Freundlich, a muy altas concentraciones, el modelo de Toth (ver Ecuación (2-11)) satisface adecuadamente estos dos límites. El modelo de Toth puede escribirse como sigue:[77]

$$q_e = q_{mT} \frac{C_e}{\left[\frac{1}{K_T} + C_e^{m_T} \right]^{1/m_T}} \quad (2-11)$$

Donde q_e (mmol.g^{-1}) y C_e (mmol.L^{-1}) tienen el mismo significado que en las ecuaciones anteriores, q_{mT} (mmol.g^{-1}) es la capacidad máxima de adsorción de Toth, K_T es la constante de equilibrio y m_T es exponente del modelo; cuando m_T es igual a 1 la ecuación de Toth se reduce a la ecuación de Langmuir con lo que se puede deducir que este parámetro se relaciona con la heterogeneidad del sistema [68].

La literatura describe un número mayor de modelos a los anteriormente mencionados para la adsorción tanto gas-sólido como líquido-sólido, la elección de los modelos anteriormente

descritos obedece al ajuste de los datos experimentales de adsorción de los adsorbatos a los carbones activados en estudio.

2.5 Columnas de adsorción dinámicas

Muchos de los procesos de adsorción de gases se llevan a cabo empacando el adsorbente en columnas tubulares a través de las cuales pasa una corriente que contiene el adsorbato que se desea remover. En este tipo de sistemas, la composición del adsorbato en la fase fluida como de la fase sólida cambia con el tiempo así como con la posición del lecho, de tal manera que para estudiarlos, se debe monitorear la concentración del adsorbato a la salida del lecho en función del tiempo, con lo cual se obtiene una curva de rotura como la que se representa en la Figura 2-3 Una manera conveniente de medir la composición del adsorbato en la entrada y la salida de la columna, es evaluando la relación entre el flujo volumétrico de la especie adsorbida i a la salida de la columna y el valor correspondiente a la entrada $Q_i^{out}(t)/Q_i^{in}$ teniendo en cuenta que estas concentraciones se pueden obtener experimentalmente.

En la Figura 2.4 se puede apreciar que la curva de rotura presenta una zona inicial en donde el contaminante está completamente adsorbido, luego, hay un incremento del adsorbato en la corriente de salida del lecho hasta cuando el adsorbente se satura completamente. En la curva de rotura es posible definir un valor de t en el cual la relación $Q_i^{out}(t)/Q_i^{in}$ es igual a 0.5 que se conoce como tiempo de rotura t_b y que en la práctica industrial representa las condiciones límites de trabajo para el adsorbente [53].

Se ha reportado que el área encima de la curva de rotura es proporcional a la cantidad de adsorbato capturado por el adsorbente, y la capacidad de adsorción de este, puede evaluarse a partir de un balance de materia (ver Ecuación (2-12))

$$Q_i^{in} \rho_i dt - Q_i^{out}(t) \rho_i dt = md\omega \quad (2-12)$$

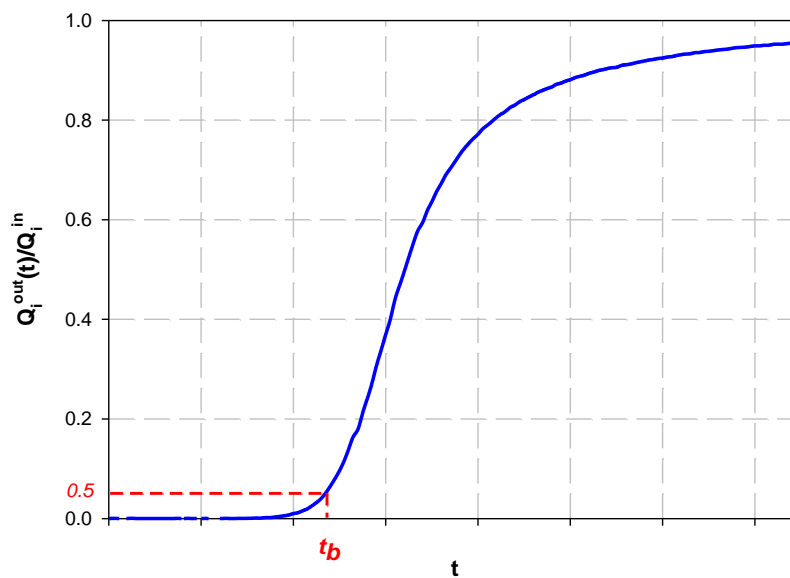
Donde Q_i^{in} y $Q_i^{out}(t)$ ($L \cdot s^{-1}$) representan el flujo volumétrico de la especie i a la entrada y la salida de la columna, ρ_i ($mg \cdot L^{-1}$) es la densidad del adsorbato a la temperatura y presión

de trabajo, m (g) es la masa de adsorbente y $d\omega$ es la capacidad diferencial de adsorción del sólido[49].

Reorganizando la ecuación (2-12), e integrando entre cero y el tiempo t^* para el cual la relación $Q_i^{out}(t)/Q_i^{in}$ es casi uno (1) (sólido completamente saturado) se puede evaluar la capacidad total de adsorción del sólido como se muestra en la ecuación (2-13)

$$\omega_{eq} = \frac{Q_i^{in} \rho_i}{m} \int_0^{t^*} \left(1 - \frac{Q_i^{out}}{Q_i^{in}} \right) \quad (2-13)$$

Figura 2.4. Curva de rotura característica que se obtiene de la adsorción en lecho fijo.



2.6 La energía que se transfiere en forma de calor durante el proceso de adsorción

Además de la determinación de las propiedades adsorptivas del carbón activado, la determinación de la entalpía de adsorción es un parámetro importante en la caracterización de un material adsorbente y diseño de un proceso de adsorción.

2.6.1 Calor isostérico

La entalpía es la energía en forma de calor que se transfiere entre el adsorbente y el adsorbato en la interface durante un proceso de adsorción, a una presión constante, y es una de las más importantes propiedades termodinámicas para la caracterización de un sistema; una estimación de esta propiedad, puede obtenerse a partir del estudio del proceso de adsorción a diferentes temperaturas, con lo cual, es posible estimar el calor isostérico de adsorción (ΔH_{st}) que es un parámetro que proporciona información sobre la heterogeneidad energética de las interacciones. Este puede obtenerse aplicando la ecuación de Clausius Clapeyron (ver Ecuación (2-14)) que se expresa como:[53,68]

$$\Delta H_{st} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln P_e}{\partial T} \right)_\omega \quad (2-14)$$

En donde ΔH_{st} es una función tanto de la temperatura, T como de la presión P para una capacidad de adsorción constante. Una forma experimental de determinar la energía que se transfiere en forma de calor durante un proceso de adsorción, es la calorimetría de inmersión.

2.6.2 Calorimetría de inmersión

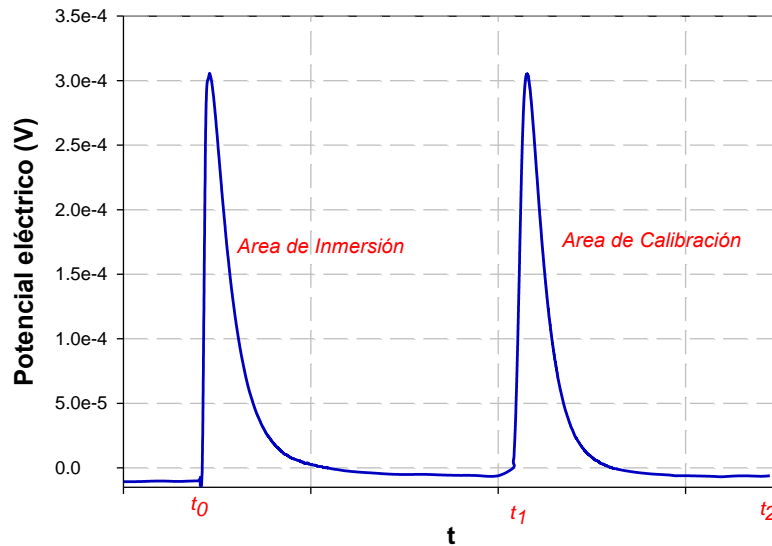
La calorimetría de inmersión, es una técnica que permite evaluar la energía que se transfiere en forma de calor cuando se sumerge un sólido en un líquido, que puede ser de carácter polar o no polar.[19].

La energía producida durante la inmersión, se relaciona con la formación de la capa adsorbida de las moléculas de soluto y de solvente sobre la superficie del sólido. Los calores de inmersión de un sólido en diferentes líquidos son diferentes, y esto permite evaluar las interacciones específicas entre la superficie del sólido y el líquido de inmersión [23,79-81]:

El calorímetro isotérmico como el utilizado en este estudio, intercambia con los alrededores la energía térmica producida durante el proceso de inmersión. Cuando se realiza la inmersión del sólido en el líquido, la energía producida en forma de calor dentro del sistema se transfiere a los alrededores, y se puede detectar mediante sensores térmicos que se

disponen entre el sistema y los alrededores. En la Figura 2.5 se observa una curva termométrica típica obtenida durante la inmersión y la calibración.

Figura 2.5 Curva potenciométrica de inmersión y curva de calibración eléctrica.



Durante la calorimetría, la energía térmica transferida está asociada con el área bajo la curva calorimétrica A_{inm} , es decir: que:

$$Q = \frac{A_{inm}}{R_T} \tag{ 2-15}$$

El valor de la resistencia térmica R_T puede determinarse por calibración, al disipar un trabajo eléctrico, W_E sobre una resistencia que se dispone dentro de la celda calorimétrica, aplicando un voltaje (V) y una intensidad (I) conocida durante un tiempo determinado (t). El trabajo eléctrico aplicado al sistema, puede calcularse a partir de la ecuación (2-16). Cuando R_T es lo suficientemente pequeña, el calor total fluye en un breve intervalo de tiempo hacia los alrededores.

$$W_E = \Delta V * I * t \tag{ 2-16}$$

Adicionalmente, el trabajo eléctrico permite calcular la constante del calorímetro K a partir de la relación entre este y el área bajo el pico producido durante la calibración como se observa en la Figura 2-4 y que se representa en la ecuación (2-17)

$$K = \frac{W_E}{\int_0^t E_{cal} dt} \quad (2-17)$$

En la ecuación (2-17), la integral bajo la curva de calibración se denomina área de calibración, es decir:

$$K = \frac{W_E}{A_{cal}} \quad (2-18)$$

La energía térmica que se transfiere en el proceso de inmersión, puede obtenerse a partir de la relación entre el área del pico obtenido durante la inmersión y la correspondiente al pico obtenido durante la calibración eléctrica.

$$Q = W_E * \frac{A_{inm}}{A_{cal}} \quad (2-19)$$

Y finalmente, por unidad de masa de adsorbente es:

$$\Delta H_{inm} = \frac{Q}{g} \quad (2-20)$$

2.7 Análisis cinético

Para entender el proceso de adsorción, se deben contemplar dos aspectos básicos: la cinética y el equilibrio.

Se han sugerido diferentes modelos cinéticos para el proceso de adsorción, y el más simple de estos, es el Langmuir, no obstante, a pesar de su simplicidad, se ajusta muy bien a muchos casos. Lagergren [82] sugirió una ecuación de velocidad para la adsorción de solutos desde solución; conocida como ecuación de pseudo-primer orden y se escribe como:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad (2-21)$$

Integrando la Ecuación (2-21) para las condiciones límite $t = 0$ a $t = t$, y $q = 0$ y $q = q$, se obtiene:

$$\ln \frac{(q_e - q)}{q_e} = -k_1 t \quad (2-22)$$

En la Ecuación (2-22), q y q_e son los gramos de soluto adsorbido por gramo de adsorbente en cualquier momento y en el equilibrio respectivamente ya que $\theta/\theta_e = q/q_e$ y $k_1 = k_a/k_d$ es la constante de velocidad de adsorción de primer orden.

Otro modelo para el análisis de la cinética de adsorción es el de pseudo-segundo orden. La ley de velocidad para este sistema se expresa como:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2 \quad (2-23)$$

Integrando la Ecuación (2-23) para las condiciones límite $t = 0$ a $t = t$ y $q = 0$ a $q = q$, se obtiene:

$$\frac{1}{(q_e - q)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (2-24)$$

Hasta ahora, los modelos matemáticos presentados para la descripción de la adsorción de una sustancia sobre una superficie en el tiempo, se basan en interacciones sobre la superficie, difusión intrapartícula o fórmulas empíricas; adicionalmente, estudios señalan para muchos sistemas de adsorción líquido-sólido, que el transporte intrapartícula es el paso que determina la velocidad del proceso. La principal limitación de los modelos de adsorción, se relaciona con la suposición que las propiedades de transporte son independientes del tiempo y no tienen en cuenta ni la estructura porosa heterogénea del adsorbente ni las variaciones de los microambientes difusivos que se dan a medida que los sitios activos se van ocupando. Diferentes autores han demostrado que los coeficientes de transferencia de masa, para los procesos de difusión limitada tienen lugar en espacios euclidianos confinados como los microporos o sobre superficies que exhiben geometrías

fractales. Una versión modificada del modelo de Vermulen que tienen en cuenta la dependencia fractal de la difusividad intrapartícula D_p fue propuesta por Balsamo (2015) y colaboradores [83], en donde el balance diferencial de adsorbato en una partícula de adsorbente considerada como una esfera puede escribirse como:

$$\frac{\partial \Theta}{\partial t} = \frac{D_p}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Theta}{\partial r} \right) \quad (2-25)$$

La ecuación (2-25) puede ser resuelta mediante la modificación del modelo de Vermulen, la cual tiene en cuenta la distribución no uniforme del adsorbato en el sistema de poros del adsorbente, durante la adsorción debido a las limitaciones de difusión:

$$\Theta(t) = \sqrt{1 - \exp\left(-\frac{4\pi^2 D_p}{d_s^2} t^{(1-h)}\right)} \quad (2-26)$$

Donde Θ representa el grado de cubrimiento de la superficie respecto a las condiciones de equilibrio, h , es el exponente fractal, $0 \leq h \leq 1$ y representa el parámetro de heterogeneidad y d_s (μm) es el diámetro medio de partícula.

2.8 Difracción de Rayos X

La difracción de Rayos X es una técnica no destructiva a partir de la cual es posible obtener información estructural de los materiales en especial cuando estos poseen estructura cristalina.

La capacidad de adsorción de un carbón activado se relaciona con su estructura porosa y su química superficial. La microporosidad se debe a la microtextura, la cual es el resultado del apilamiento de capas aromáticas que generan en el carbón pequeñas estructuras cristalinas.

La microtextura de un carbón activado ha sido estudiada mediante difracción de Rayos X usando la especificación de Gakushin para el cálculo de las constantes de entrecruzamiento y diámetros cristalinos de materiales carbonáceos [84,85]. Mediante difractogramas de carbón activado se determina el número de capas aromáticas que

forman un apilamiento partiendo de que la fracción aromática en una estructura apilada equivale a la fracción de estructura cristalina, esta técnica se denomina “Stack XRD” y fue desarrollada por Hirsch y Diamond [19,86].

El análisis de la microestructura de los carbones activados se realizó determinando el número de capas aromáticas apiladas a partir del pico de difracción observado entre 20° y 30° 2θ el cual corresponde al plano de reflexión 002 del carbón. Los valores de intensidad se suavizaron usando el programa Origin y posteriormente, se corrigió la intensidad y el ancho del pico debido a fenómenos de absorción de Rayos-X utilizando el Factor de Lorentz (L) (Ecuación (2-27)), factor de polarización (F_P) (Ecuación (2-28)), factor de absorción (F_A) (Ecuación (2-29) y el factor de dispersión atómica del carbón (F_D) (Ecuación (2-31) el método asume que la muestra consiste solo de carbón estructural

$$L = \frac{1}{\sin^2 \theta \cos^2 \theta} \quad (2-27)$$

$$F_P = \frac{1 + \cos 2\theta}{1 + \cos^2 2\theta} \quad (2-28)$$

$$F_A = \left(1 + \frac{\sin 2\theta}{2\mu b_r}\right) \left(1 - \exp\left(\frac{-2\mu t}{\sin \theta}\right)\right) + \frac{2t \cos \theta}{b_r} \exp\left(\frac{-2\mu t}{\sin \theta}\right) \quad (2-29)$$

En la Ecuación (2-29), μ es el coeficiente de absorción aparente de la muestra que para el caso es igual a 10, t es el espesor de la muestra en el portamuestras igual a 0.2 mm y b_r es la amplitud del haz de rayos X en la posición de la muestra y se expresa como:

$$b_r = R \sin \beta \quad (2-30)$$

Donde β y R corresponden al ancho de la rejilla de divergencia y al radio del goniómetro. El factor de dispersión atómica se calculó a partir de:

$$\begin{aligned}
 F_D = & 2.26069 \exp(-22.6907 S^2) + 1.56165 \exp(-656665 S^2) \\
 & + 1.05075 \exp(-9.75618 S^2) \\
 & + 0.839259 \exp(-55.5949 S^2) + 0.286977
 \end{aligned}
 \tag{2-31}$$

Donde $s = \sin\theta/\lambda$ y las constantes, son los coeficientes de Cromer-Man [87,88] para el carbono: $Z=6$

Finalmente, la intensidad de difracción suavizada se divide por el factor de corrección $FCT = LPA F_D^2$ para obtener la intensidad corregida (I_{corr}). Para la interpretación del pico 002 se ha sugerido el uso de la gráfica de la intensidad corregida en función de la distancia recíproca $S = 2 \sin\theta/\lambda$ con el fin de obtener el verdadero valor de la intensidad máxima [89]. La intensidad del pico 002 (I_{002}) se obtiene a partir de:

$$I_{002} = \frac{S}{F_D^2} (I_{corr} - I_b)
 \tag{2-32}$$

Donde I_b es la intensidad de una línea que conecta los mínimos del pico [86].

Para determinar la distribución del número de capas aromáticas por apilamiento, N , se utilizó el método de transformada de Fourier [90], que tiene la forma:

$$P(u) = 2 \int_0^{\infty} \frac{I_{002}}{F_D^2} \cos 2\pi u s \, ds
 \tag{2-33}$$

Y se denomina “función de Patterson” y describe la probabilidad de encontrar una capa aromática a una distancia u de la normal a una capa dada [86,91], por lo tanto, permite encontrar la distribución de los apilamientos a partir del cálculo de la segunda derivada de los pesos de cada pico en la función de Patterson; es decir, si $P(n)$ es el peso del n -simo pico en la función, entonces, la probabilidad $f(n)$ de encontrar un apilamiento dado con N capas ($N \geq 2$) está dado por:

$$f(n) = \frac{P(n) - 2P(n+1) + P(n+2)}{P(1) - P(2)}
 \tag{2-34}$$

La relación entre los átomos de carbono en un apilamiento de capas aromáticas y el total de átomos de carbono en la estructura de la muestra, se determina a partir de la fracción de estructura apilada (P_s) [91] la cual se estima a partir de:

$$P_s(S) = \frac{SI}{SI(1 - I_{sp}) + I_{sp}} \quad (2-35)$$

Donde SI es la relación entre la intensidad del pico 002 por encima de la línea base y la intensidad total. Este parámetro se calcula a partir de:

$$SI = \frac{I_m - I_a}{I_m} \quad (2-36)$$

Donde I_m es la intensidad total del pico 002 es la es la intensidad por debajo de la línea base. I_{sp} representa la intensidad generada por el componente cristalino, es decir, por las capas aromáticas apiladas y equivale a:

$$I_{sp} = \frac{0.0606}{S^2} \bar{N} \quad (2-37)$$

El valor promedio \bar{N} se estima a partir de la distribución del número de capas aromáticas por apilamiento (N), utilizando la ecuación (2-38):

$$\bar{N} = \frac{\sum f(n)}{\sum \frac{f(n)}{n}} \quad (2-38)$$

3. Capítulo 3. Marco metodológico

En este capítulo se discuten los protocolos experimentales aplicados en la impregnación del carbón activado, la caracterización y los experimentos de adsorción de los compuestos fenólicos, los hidrocarburos orgánicos volátiles y el CO₂.

3.1 Protocolos de preparación de los carbones activados.

3.1.1 Carbón activado a partir de cáscara de coco.

Para realizar la presente investigación, se utilizó un carbón que se prepara a partir de cáscara de coco, en presentación granular con un tamaño de alrededor de 4 mm; el sólido se obtiene por carbonización en atmósfera de N₂ a 723 K y posterior activación con CO₂ a 1073 K. [92].

3.1.2 Impregnación con ácido nítrico

La impregnación con ácido nítrico se realizó mezclando el carbón activado de cáscara de coco con solución al 60% de ácido nítrico en una relación de carbón activado a agente impregnante de 1:3 p/p. La impregnación se hizo a temperatura de 291 K y la muestra se mantuvo a esta temperatura durante 72 horas, después de este tiempo, se lavó con agua desionizada hasta pH constante; finalmente se secó en horno a 423 K hasta peso constante.

El ácido nítrico, el ácido sulfúrico, el peróxido de hidrógeno, el ozono y el permanganato de potasio, se han utilizado frecuentemente para incrementar el contenido de oxígeno sobre la superficie.

3.1.3 Impregnación con ácido fosfórico.

La impregnación con ácido fosfórico se realizó mezclando el carbón activado de cáscara de coco con solución al 60% de ácido fosfórico, usando una relación de carbón activado a agente impregnante de 1:3 p/p. La impregnación se hizo a temperatura de 291 K y la muestra se mantuvo a esta temperatura durante 72 horas, después de este tiempo, se lavó con agua desionizada hasta pH constante; finalmente se secó en horno a 423 K hasta peso constante.

3.1.4 Funcionalización con amoniaco

Para la funcionalización del carbón activado con amoniaco, se partió del carbón preoxidado con ácido nítrico y se colocó en reflujo con solución de hidróxido de amonio del 25% p.a. (Reactivo Milipore) en relación de 5 mL de solución/g de carbón activado. El reflujo se mantuvo durante 24 horas a 373 K y posterior a esto, se cambió el sobrenadante por solución de hidróxido de amonio fresca y se sometió nuevamente a reflujo por 24 horas después de este tiempo, se lavó con agua desionizada hasta pH constante; finalmente se secó en horno a 423 K hasta peso constante.

3.1.5 Carbonización a 1073, 1173 y 1273 K.

La carbonización del carbón activado de cáscara de coco se realizó en un horno horizontal Carbolite colocando el carbón activado en una navecilla de cuarzo en un flujo de N₂ a 80 mL/min a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min hasta 1073, 1173 y 1273 K respectivamente; en cada caso, la temperatura se mantuvo durante 2 horas.

La carbonización tuvo como fin incrementar la basicidad de los carbones activados mediante la remoción de los grupos oxigenados en la superficie y modificar la estructura porosa para ver el efecto de estas modificaciones sobre la termodinámica de adsorción de los hidrocarburos en estudio.

3.2 Identificación de los carbones activados.

Para identificar los diferentes carbones activados, se utilizó un código que combina letras y números. En la Tabla 3.1 se presenta el método de identificación utilizado.

Tabla 3.1 Identificación de los carbones activados¹

Muestra	Tratamiento
G	Carbón activado granular producido a partir de cáscara de coco (muestra de partida)
GN	Impregnación de G con solución de ácido nítrico a temperatura de 291 K.
GNA	Reflujo de la muestra GN en solución concentrada de hidróxido de amonio por un periodo de 24 h
GP	Impregnación de G con solución de ácido fosfórico a temperatura de 291 K
GC ₁₀₇₃	Tratamiento térmico de G en horno horizontal a 1073 K
GC ₁₁₇₃	Tratamiento térmico de G en horno horizontal a 1173 K
GC ₁₂₇₃	Tratamiento térmico de G en horno horizontal a 1273 K

¹ el almacenamiento de las muestras se realizó en atmósfera de N₂

3.3 Caracterización de los carbones activados

Para la caracterización de los carbones activados preparados se emplearon las técnicas que se describen a continuación:

3.3.1 Adsorción de N₂ a 77 K y CO₂ a 273 K

La adsorción de N₂ y CO₂ a temperatura de 77 y 273 K respectivamente se utilizó para determinar las propiedades texturales de los carbones activados.

Tabla 3.2 Propiedades físicas de los gases de caracterización.

Propiedades	Nitrógeno, N ₂	Dióxido de carbono, CO ₂
Temperatura de análisis, K	77	273
Peso molecular, g.mol ⁻¹	28,01	44,01
Presión de saturación, mmHg	760	26142
Densidad, g-cm ³ (fase líquida)	0,808	1,023
Área molecular, nm ²	0,162	0,184

Los análisis se iniciaron con la desgasificación de las muestras a 523 K durante 24 horas. A partir de las isothermas de adsorción obtenidas en un equipo Quantacrome IQ se determinó el área superficial mediante el modelo de BET, el volumen de microporo V₀ (N₂)

y la microporosidad estrecha V_n (CO_2) por medio del modelo de Dubinin-Radushkevich, el volumen total de los poros V_t , así como el radio de poro y la distribución del tamaño de poro, se calcularon a partir de la Teoría de Funcionales de Densidad (DFT). En la Tabla 3.2 se muestran algunas de las propiedades físicas de los gases que se utilizaron en la elaboración de las isotermas

3.3.2 Grupos funcionales.

La determinación de los grupos funcionales sobre la superficie de los carbones activados se realizó utilizando la técnica propuesta por Boehm [93,94] en la cual los grupos funcionales oxigenados se pueden determinar por inmersión de los carbones activados en soluciones de NaOH, Na_2CO_3 y NaHCO_3 0.05M. De acuerdo con Boehm, los grupos carboxílicos sobre la superficie del carbón activado solo reaccionan con NaHCO_3 , la diferencia entre los grupos que reaccionan con NaHCO_3 y Na_2CO_3 corresponde al contenido de lactonas, y los grupos fenólicos y carbonílicos se obtienen por diferencia entre la acidez registrada con NaOH y Na_2CO_3 en cuanto a la basicidad total del material, esta se puede obtener por titulación con ácido clorhídrico.

Se pesaron 100 mg de cada uno de los carbones activados en diferentes frascos a los cuales se les adicionó 25 mL de solución 0.05M de NaOH, Na_2CO_3 , NaHCO_3 o HCl en cada caso; las soluciones preparadas se colocan en agitación a 298 K durante un periodo de 48 horas; adicionalmente, se burbujeó N_2 para retirar el CO_2 atmosférico. Finalmente, se titularon alícuotas de 10 mL con NaOH o HCl previamente estandarizados y se determinaron los equivalentes gramo por diferencia. [19].

3.3.3 Determinación del pH en el punto de carga cero (pH_{PZC})

Al poner en contacto un adsorbente sólido de cualquier tipo con una solución acuosa, se genera una carga en la superficie del adsorbente debido a la interacción del soluto y las sustancias disueltas en este con los grupos funcionales presentes en la superficie del adsorbente. La carga es función del tipo de iones presentes, está relacionada con las características de la superficie, la naturaleza del sólido y el pH de la solución.

Para la determinación del pH en el punto de carga cero, se utilizó el método propuesto por Noh y Schwarz [95,96] en el cual el valor de pH_{PZC} se puede estimar midiendo el valor límite de pH cuando se incrementa la fracción de masa del sólido en agua fresca. Para realizar la determinación, se pesaron diferentes cantidades de los carbones activados y se adicionaron a agua desionizada que contenía NaCl 0,1M con el fin de incrementar la fuerza iónica de las soluciones; los valores resultantes de pH se midieron después de un día de equilibrio. La relación carbón activado/agua por peso fue 0,01%, 0,1%, 1%, 5%, 10% y 20%

3.3.4 Difracción de rayos X

Los patrones de difracción de Rayos X para las muestras de carbón activado se determinaron en un difractómetro XPERT-PRO con radiación $1 \text{ CuK}\alpha$, longitud de onda $\lambda=1.541874 \text{ \AA}$ y con un potencial eléctrico de aceleración de 45 kV y corriente aplicada de 40 mA en un rango entre 4 y 90°.

Para el análisis de los difractogramas, se utilizó la metodología desarrollada por Hirsch y Diamon descrita en el Capítulo 2 en la cual mediante la aplicación de un análisis de Fourier se estudiaron los parámetros estructurales de los carbones activados tales como el número de capas que componen los apilamientos de capas grafénicas y la fracción de estructura apilada que equivale a la fracción de estructura cristalina.

3.3.5 Análisis Elemental

El análisis elemental es una técnica que permite determinar el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre en un amplio rango de muestras tanto de naturaleza orgánica como inorgánica que se encuentren en fase líquida o sólida.

La determinación del contenido de C, H, N y S de las muestras se realizó mediante análisis elemental en un equipo CHNS Analyzer, para lo cual se pesó una masa de carbón activado y se introdujo en el reactor de combustión, el cual posteriormente se calentó a 1273 K adicionando un pequeño volumen de oxígeno puro de 99.995% (entre 200 y 300 mL) para facilitar la combustión de las muestras; posteriormente, las muestras se convierten en gases elementales utilizando cobre como agente reductor; finalmente los gases pasan a

una columna de separación y a un detector de conductividad térmica que permite determinar el contenido de estos elementos.

3.3.6 Espectroscopia Raman

La espectroscopia cubre una serie de técnicas que estudian la interacción entre la radiación electromagnética y la materia. Las interacciones surgen de las excitaciones electrónicas, vibraciones moleculares u orientaciones nucleares del spin y pueden ser analizadas con diferente instrumentación. La espectroscopia Raman surge de una observación hecha por este investigador en 1928 en el cual, la radiación dispersada por las moléculas contiene fotones con la misma frecuencia que la radiación incidente y a la vez contiene un pequeño número de fotones con una frecuencia cambiada o corrida. El proceso de medición del corrimiento de estos fotones se denominó espectroscopia Raman y es uno de los principales métodos de análisis químico no destructivo.

En esta investigación, el análisis Raman se utilizó para evaluar los cambios en la estructura del carbón que se presentaron por los diferentes tratamientos. Los espectros se tomaron para las muestras a temperatura ambiente y con flujo de aire utilizando un equipo Raman confocal Nicolet Almega XR dispersivo Raman Thermo Scientific, con detector de cámara CCD; el espectro se corrió utilizando un lente 50X y excitación del láser a 532 nm en la región de 5 a 3500 cm^{-1} de corrimiento Raman. Para cada carbón activado, se analizaron al menos dos zonas de la partícula.

3.3.7 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM), es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales tanto orgánicos como inorgánicos mediante el estudio de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas

3.3.8 Calor isostérico

El calor isostérico que es un indicativo de la energía liberada en el proceso de adsorción, se determinó mediante la elaboración de isotermas a tres diferentes temperaturas: 283, 291 y 308 K para la adsorción de fenol sobre las muestras de carbón activado.

Para calcular el calor isostérico a partir de las isotermas de adsorción de fenol desde solución acuosa utilizando el modelo de Clausius Clapeyron, y evaluar la capacidad de adsorción en términos de la temperatura, se utilizó el modelo de Sips (ver Ecuación.(2-10)) La dependencia de la temperatura en la ecuación de Sips para la constante K_s y el exponente n_s puede tomar la siguiente forma [68,97]:

$$K_s = K_{s,0} \exp \left[\frac{Q}{RT_0} \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right) \right] \quad (3-1)$$

$$\frac{1}{n_s} = \frac{1}{n_{s,0}} + \alpha \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) \quad (3-2)$$

Donde $K_{s,0}$ es la constante de adsorción a una temperatura de referencia T_0 y $n_{s,0}$ es el parámetro n_s a la misma temperatura de referencia, R es la constante de los gases, α es un parámetro constante y Q es la medida del calor de adsorción

Para obtener el calor isostérico a partir del valor de calor de adsorción obtenido con el modelo de Sips, se utilizó la ecuación de Clausius Clapeyron que para el caso tiene la siguiente forma:

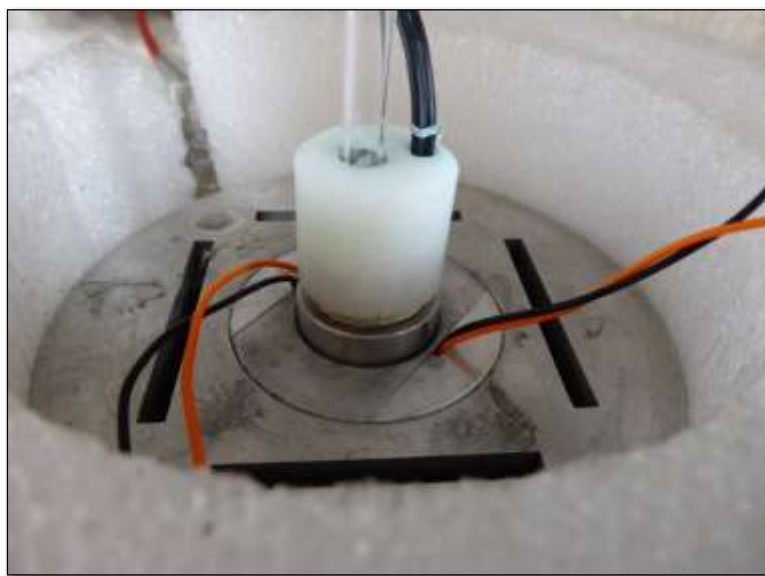
$$-\Delta H_{iso} = Q - \alpha RT_0 n^2 \ln \left(\frac{q_e}{q_{ms} - q_e} \right) \quad (3-3)$$

3.3.9 Calorimetría de inmersión

En la presente investigación, se realizaron entalpías de inmersión en agua y benceno con lo cual se buscó investigar el efecto de las modificaciones realizadas en la interacción de los carbones activados en un medio polar y apolar y determinar así su factor hidrofóbico; adicionalmente, se determinaron las entalpías de inmersión de los carbones activados en soluciones acuosas de los fenoles en estudio entre 0 y 1000 mg.L⁻¹ para fenol, 4-nitrofenol y ácido pícrico, entre 0 y 350 mg.L⁻¹ para 2,4-dinitrofenol. Las determinaciones se realizaron a 291 K en un calorímetro de conducción de calor de construcción local (Figura 3.1) que utiliza como sensor térmico termopilas de materiales semiconductores que se acoplan a un bloque de aluminio que contiene una celda de acero inoxidable de 10 mL de capacidad en la cual se colocó cada una de las soluciones en estudio, como líquido de

inmersión. Una vez el sistema alcanza el equilibrio térmico, alrededor de $\pm 3 \mu\text{V}$, se sumerge 0.1 g del carbón activado en la solución de inmersión que corresponda, y se continúa registrando el potencial eléctrico hasta obtener una línea base que indica que el equilibrio térmico se ha alcanzado nuevamente; finalmente, se realiza una calibración eléctrica aplicando un potencial y una corriente conocidas a una resistencia de calentamiento contenida en la celda de inmersión. La entalpía de inmersión se obtiene a partir de la integración de la curva de potencial eléctrico en función del tiempo de la muestra y su comparación con la curva de calibración como se mostró en la Figura 2.5.

Figura 3.1. Equipo Calorimétrico.



3.4 Estudios de adsorción

Los estudios de adsorción hechos sobre los carbones activados, pueden clasificarse en tres grupos: 1) adsorción desde solución acuosa, 2) adsorción en fase gaseosa y 3) adsorción en lecho fijo.

3.4.1 Adsorción desde solución acuosa.

La interacción carbón activado-soluto desde solución acuosa, se hizo para la serie de compuestos fenólicos: fenol, 4-nitrofenol, 2,4-dinitrofenol y ácido pícrico; para determinar la isoterma de adsorción, en frascos con cierre hermético, se pesó alrededor de 100 mg

del carbón activado (una serie por cada carbón activado), se adicionaron 50 mL de solución de compuesto fenólico; en el rango de 20 a 1000 mg·L⁻¹ para fenol, 4-nitrofenol y ácido pícrico, y en el rango de 20 a 350 mg·L⁻¹ para 2-4-dinitrofenol. Los frascos se almacenaron a temperatura constante durante un periodo de 15 días para asegurar condiciones de equilibrio, luego la solución se filtra y la concentración de la solución en equilibrio se determinó por espectroscopia UV en un equipo Thermo Spectronic Genesys 5 a λ_{max} de 271 nm; para el fenol, 358 nm para el 2,4-dinitrofenol, 316 nm para el 4-nitrofenol y 218 nm para el ácido pícrico. Para evaluar el efecto de la temperatura sobre la capacidad de adsorción de los carbones activados, se construyeron isotermas a tres diferentes temperaturas: 283 K, 291 K y 308 K.

La cantidad de compuesto fenólico adsorbida en el equilibrio q_e (mmol·g⁻¹) se calculó mediante la siguiente ecuación:

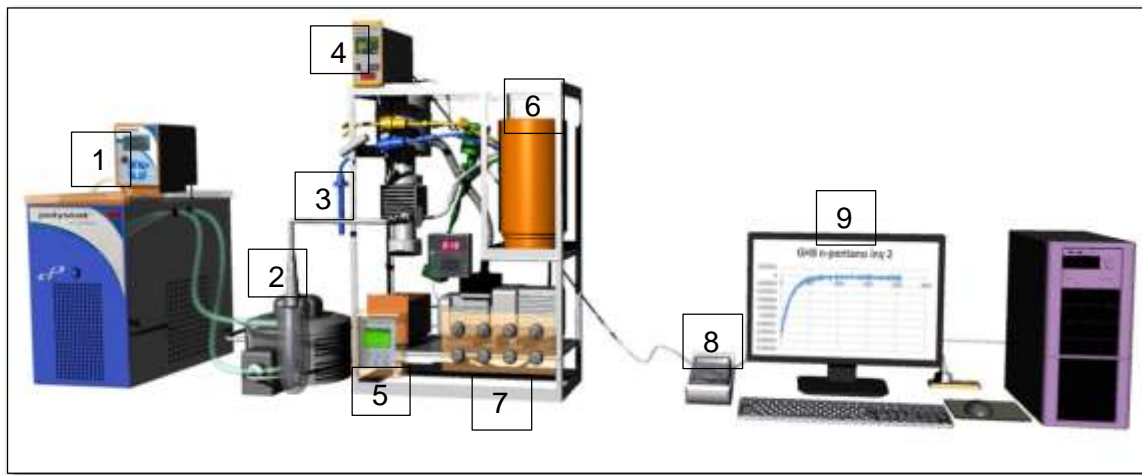
$$q_e = V \frac{C_o - C_e}{m} \quad (3-4)$$

Donde C_o (mmol·L⁻¹), es la concentración inicial de fenol y C_e (mmol·L⁻¹), es la concentración final de fenol, V (L), es el volumen de la solución y m (g), es el peso de carbón activado.

3.4.2 Adsorción en fase gas.

La adsorción en fase gas, para la serie de hidrocarburos pentano, hexano, heptano, octano y nonano se realizó en un sortómetro construido en el laboratorio (Figura 3.2), el cual opera con base en el método volumétrico. Inicialmente, las muestras de carbón activado se desgasificaron a 343 K durante 5 horas. Para realizar la adsorción de los hidrocarburos estos se llevaron hasta fase vapor calentándolos en el taque de equilibrio a 343 K; posteriormente, los hidrocarburos en estado vapor se inyectaron sobre las muestras de carbón activado abriendo una válvula de paso que conecta el tanque de equilibrio y la celda con la muestra.

Figura 3.2 Esquema general del sortómetro utilizado para la adsorción de hidrocarburos



1. Termostato, 2.Celda porta muestra con carbón activado, 3. Celda del solvente, 4. Medidor de presión #1, 5. Medidor de presión #2, 6. Tanque de equilibrio, 7. Tablero de control, 8. Voltímetro, 9. Registro de datos. Diagrama hecho por Luis Ariel Peña.

Tabla 3.3 condiciones de adsorción de los hidrocarburos

Hidrocarburo	Presión de evacuación (mbar)	Temperatura de adsorción (K)	Presión de saturación (mbar)
n-pentano	5.65×10^{-3}	261.15	137.9
n-hexano	6.74×10^{-3}	283.15	101.18
n-heptano	6.26×10^{-3}	313.15	123.61
n-octano	5.94×10^{-3}	313.15	41.85
n-nonano	6.14×10^{-3}	353.15	97.06

La cantidad de hidrocarburo adsorbida se determinó a partir de la diferencia entre la presión inicial y la presión de equilibrio obtenida después de cada inyección utilizando la Ecuación (3-5). La adsorción de hidrocarburo en cada caso sobre los carbones activados se realizó hasta la respectiva presión de saturación a la temperatura de trabajo (Ver Tabla 3.3).

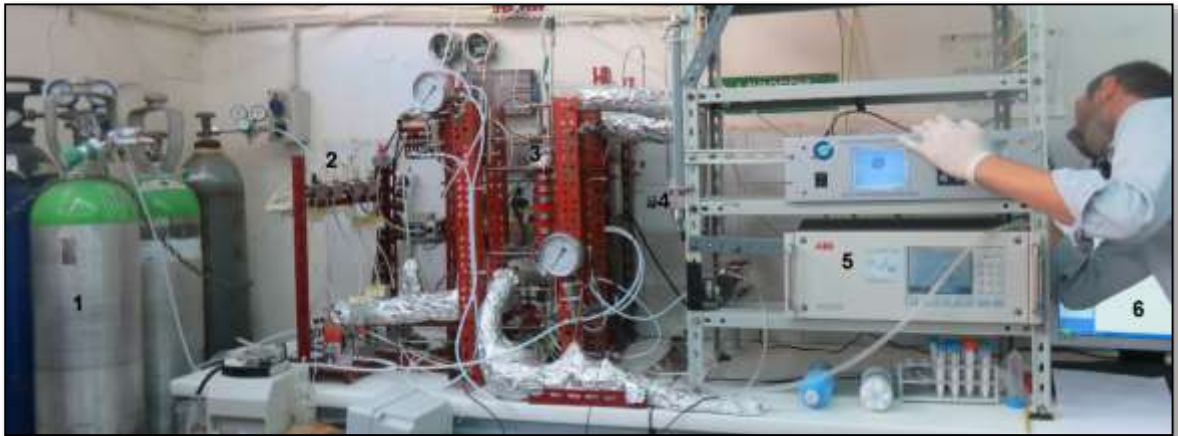
$$n_{ads} = \frac{(P_e - P_i)V}{R * T * m} \quad (3-5)$$

Donde n_{ads} ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$) es la cantidad de VOC adsorbida, P_i y P_e (mbar) corresponden a la presión del adsorbato inyectada y en el equilibrio respectivamente, V (L) es el volumen de la celda, R ($\text{mbar}\cdot\text{L}\cdot\mu\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) es la constante de los gases, T (K) es la temperatura de adsorción y m (g) es la masa de carbón activado.

3.4.3 Adsorción en lecho fijo

Los ensayos de adsorción en lecho fijo se realizaron en el Departamento de Ingeniería Química de Materiales y de la Producción Industrial en la Universidad de Estudios de Nápoles Federico II mediante la adsorción de CO_2 sobre las muestras G, GN GC₁₀₇₃ utilizando la planta piloto para el análisis de la adsorción de CO_2 que se muestra en la **Figura 3.3** [53].

Figura 3.3 Planta para el análisis de adsorción/regeneración de CO_2



1. Cilindros de N_2 y CO_2 , 2. Controladores de flujo másico, 3. Adsorbedor de lecho fijo y sistema de calentamiento, 4 Medidor de flujo, 5. Analizador NDIR, 6. Registro de datos.

Los ensayos de adsorción/regeneración de los carbones activados se realizaron utilizando una columna de 0.13 m de longitud y diámetro interno de 0.015 m hecha en vidrio pyrex, la cual se coloca dentro de una chaqueta de calentamiento que controla la temperatura por medio de un controlador que usa como sensores termocuplas. A través del lecho de carbón activado se hizo pasar una mezcla de N_2 utilizado como gas de arrastre y CO_2 a un flujo controlado, lo cual permite simular una corriente gaseosa con una composición típica que para el caso fue de 85% de N_2 y 15% de CO_2

Antes de comenzar el estudio dinámico, se construyó una curva de calibración que permite relacionar la temperatura producida por la chaqueta de calentamiento y la temperatura del lecho fijo, y una vez se conoce el perfil de temperatura, se ajusta la temperatura del lecho durante el análisis de adsorción.

La cantidad de CO₂ que sale del lecho durante los análisis de adsorción/regeneración, fue medida de manera continua utilizando un analizador de gases ABB NDIR (infrarrojo no dispersivo) A002020 Uras 26. Las variaciones de flujo volumétrico que ocurren a través del lecho fijo, se monitorean por medio de una serie de controladores de flujo másico dispuestos a la entrada y a la salida de la columna de adsorción; adicionalmente, el equipo también cuenta con una línea de bypass que permite verificar la composición de alimentación antes de los experimentos de adsorción.

Los ensayos de adsorción se realizaron de acuerdo con el siguiente protocolo:

▪ **Preparación de la planta.**

- 1) Se cargó la columna con 5 g del carbón activado el cual se había secado previamente a 105°C
- 2) Se verificó la concentración de CO₂ definida en la línea de alimentación a la columna usando el analizador NDIR dirigiendo la corriente de gas hacia la línea que va al analizador sin pasar por el lecho fijo de carbón activado utilizando la llave de by-pass
- 3) Se limpió toda la planta pasando solo una corriente de N₂ para eliminar la presencia de aire atmosférico
- 4) Se verificaron todas las conexiones a fin de detectar posibles fugas utilizando la corriente de N₂

▪ **Ensayos de adsorción**

- 1) Antes de iniciar la adsorción de CO₂, se hizo circular la mezcla de N₂ y CO₂ hacia el analizador NDIR durante 30 segundos para verificar el flujo de los gases y realizar la calibración del analizador.

- 2) Se dirige la mezcla de gases hacia la columna de adsorción utilizando la llave de by-pass a la vez que se inicia el registro de la concentración de CO₂ que sale del lecho de adsorción

▪ Condiciones experimentales

Las condiciones experimentales adoptadas para los ensayos de adsorción/desorción fueron:

- 1) Cantidad de adsorbente: 5 g
- 2) Flujo total de los gases: 0.5 L.min⁻¹
- 3) Concentración inicial de CO₂: 15% (0.425 L min⁻¹)
- 4) Concentración de N₂: 85% (0.850 L min⁻¹)
- 5) Temperaturas de trabajo para los ensayos de adsorción: 30°C, 50°C y 80°C
- 6) Temperaturas para los ensayos de desorción: 60°C, 90°C y 120°C
- 7) Presión: 1 atm

El comportamiento dinámico del sistema de adsorción gas-sólido se siguió monitoreando, la concentración del adsorbato a la salida de la columna como una función del tiempo. Lo cual permite obtener las curvas de rotura, en esta, el tiempo de evolución del perfil de composición se expresó en términos de las tasas de flujo volumétrico de CO₂ a la salida del lecho en relación con la cantidad de CO₂ a la entrada de este: $Q_{CO_2}^{out}/Q_{CO_2}^{in}$ [53]

Los resultados de adsorción cinética de CO₂ a 30, 50 y 80°C se procesaron para obtener las correspondientes isothermas de adsorción. El balance de CO₂ en la columna de adsorción conduce a la expresión de la capacidad de adsorción específica en el equilibrio (Ecuación (3-6))

$$\omega_{eq} = \frac{Q_{CO_2}^{in} \rho_{CO_2}}{m M_{CO_2}} \int_0^{t^*} \left(1 - \frac{Q_{CO_2}^{out}(t)}{Q_{CO_2}^{in}} \right) dt \quad (3-6)$$

Donde ρ_{CO_2} (mg·L⁻¹) representa la densidad del CO₂ a 20°C y 1 bar, M_{CO_2} (mg·mmol⁻¹) es su peso molecular, m (g) es el peso del adsorbente y t^* representa el tiempo requerido para alcanzar la saturación completa del sólido. El cambio del flujo volumétrico de CO₂ a la salida de la columna $Q_{CO_2}^{out}(t)$ obtenido del analizador NDIR se obtiene a partir de la Ecuación (3-7).

$$Q_{CO_2}^{out}(t) = \frac{Q_{N_2} \frac{C_{CO_2}^{out}(t)}{100}}{\left(1 - \frac{C_{CO_2}^{out}(t)}{100}\right)} \quad (3-7)$$

En donde $C_{CO_2}^{out}(t)$ representa el porcentaje de concentración volumétrica dependiente del tiempo en la corriente gaseosa a la salida de la columna.

▪ Ciclos de adsorción/desorción

Los análisis de adsorción/desorción y regeneración se hicieron sobre los adsorbentes que presentaron la más alta capacidad de captura de CO_2 a las condiciones experimentales investigadas.

Para realizar los ciclos de adsorción/desorción, inicialmente, el adsorbente se saturó con 15% de CO_2 en mezcla con N_2 en las mismas condiciones de presión y temperatura descritas para los ensayos de adsorción, es decir, 30°C y 1 bar de presión; posteriormente, el CO_2 empacado en la columna se removió pasando a través de esta una corriente de N_2 hasta que la concentración de CO_2 alcanzara un límite inferior al 0.1% por volumen en el analizador NDIR. Este procedimiento se repitió para 10 ciclos de adsorción/desorción a 30°C.

Los ensayos de regeneración se realizaron con el fin de definir las condiciones de operación óptimas para la recuperación del carbón activado agotado con CO_2 . Con este fin, una corriente gaseosa que contenía 15% de CO_2 por volumen, se alimentó continuamente a la columna a 30°C hasta alcanzar las condiciones de equilibrio; posteriormente, el lecho empacado se calentó hasta la temperatura de desorción a la cual se mantuvo por 1 hora para alcanzar el equilibrio térmico, como agente desorbente, se pasó una corriente de N_2 puro a través del lecho y se controló la concentración de CO_2 a la salida de la columna por medio del analizador NDIR. Los ensayos de desorción se realizaron a 60, 90 y 120°C utilizando dos flujos de N_2 : 0.42 L·min⁻¹ y 0.85 L·min⁻¹ para cada temperatura.

Los perfiles de regeneración se elaboraron para obtener la cantidad total específica de CO_2 desorbida desde el carbón activado ω_{des} (mmol·g⁻¹) a través de un balance de materiales:

$$\omega_{des} = \frac{\rho_{CO_2}}{mM_{CO_2}} \int_0^{t_{0.1}} Q_{CO_2}^{out}(t) dt \quad (3-8)$$

En el cual $t_{0.1}$ es el tiempo requerido para completar el proceso de desorción asumiendo que este corresponde al valor más bajo de detección del analizador NDIR (0.1% de CO₂ por volumen).

3.5 Estudio cinético

Para realizar el estudio cinético de adsorción, se seleccionaron los carbones activados G, GNA y GC₁₂₇₃ y como adsorbato se empleó n-pentano. Los ensayos se realizaron en el equipo de adsorción que se mostró en la Figura 3.2 a las condiciones presentadas en la Tabla 3.3 para el n-pentano. Para realizar los ensayos cinéticos, las muestras, se desgasificaron hasta una presión inferior a 6.0×10^{-3} mbar, posteriormente, se inyectó el n-pentano hasta 30 mbar, cantidad que está cerca a la capacidad de saturación de los adsorbentes empleados de acuerdo con las isothermas de adsorción que se obtuvieron para la adsorción del n-pentano en el presente estudio.

Para el análisis de los datos cinéticos se emplearon los modelos de pseudoprimer orden, pseudo-segundo orden y una modificación del modelo de difusión de Vermulen que fueron descritos en el Capítulo 2

4. Capítulo 4. Resultados de la caracterización de los carbones activados

En este capítulo se presentan los principales resultados obtenidos para la caracterización de los carbones activados, analizando los cambios que se produjeron por las modificaciones en los parámetros texturales y en la química superficial de estos. Finalmente, se analizaron estos resultados a partir de correlaciones de estos que se obtuvieron a partir de las diferentes técnicas de caracterización utilizadas.

4.1 Parámetros texturales

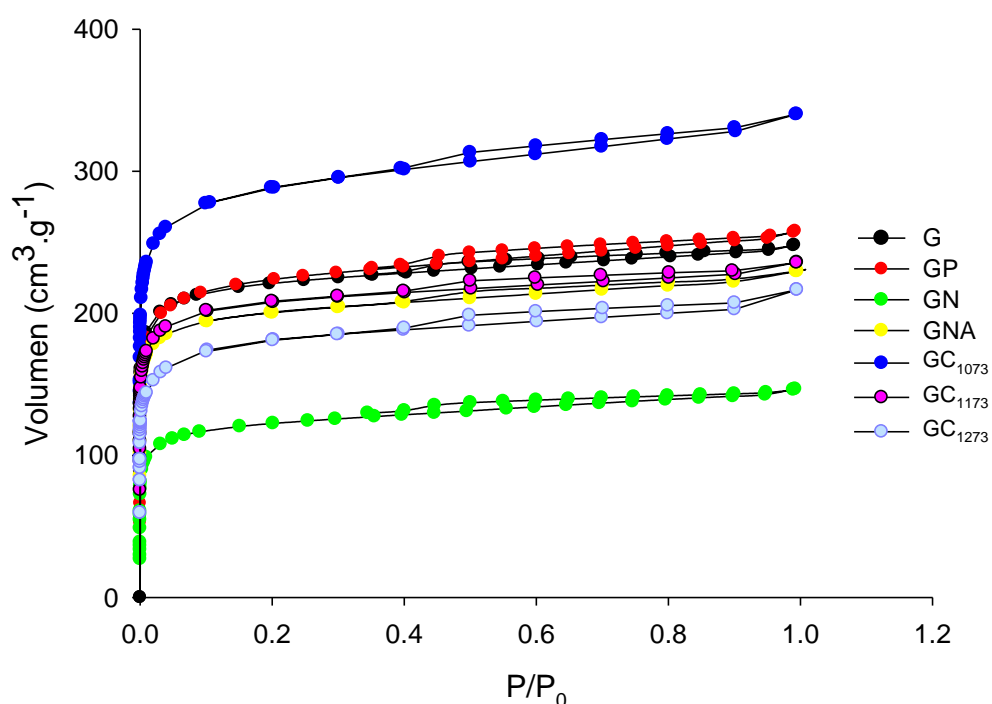
En la Figura 4.1 se observan las isotermas de adsorción obtenidas a partir de la adsorción de N_2 a 77 K. Como consideración general, se puede observar que las isotermas para todas las muestras de carbón activado son similares, y que de acuerdo con la clasificación realizada por la IUPAC [20], son tipo I, es decir, corresponden a materiales microporosos; la fuerte adsorción observada a presiones relativas bajas $P/P^0 < 10^{-3}$ indica la presencia de una estructura microporosa altamente desarrollada en todas las muestras [4,98]. Adicionalmente, se observa en todas las isotermas, un pequeño loop de histéresis formado por las ramas de adsorción y desorción a presiones relativas superiores a 0.35; este tipo de histéresis de acuerdo con la IUPAC [20], se presenta en isotermas tipo H4 y se asocia con la presencia de poros en forma de rendija e indica un pequeño grado de mesoporosidad

En relación con el volumen de N_2 adsorbido por los diferentes carbones activados, se puede notar en la zona de rodilla de las isotermas, aumenta en el orden $GN < GC_{1273} < GNA < GC_{1173} < G \approx GP < GC_{1073}$.

Con respecto a las muestras carbonizadas, GC_{1073} , GC_{1173} y GC_{1273} se observa que a medida que la temperatura de carbonización incrementa, disminuye el volumen de N_2

adsorbido debido a la disminución de la estructura microporosa que es la que favorece el proceso de adsorción del gas, y para las muestras funcionalizadas, la oxidada con ácido nítrico (GN) y la preoxidada y funcionalizada con amoníaco (GNA) adsorben menos cantidad de N_2 que la muestra de partida (G) mientras que el carbón activado oxidado con ácido fosfórico adsorbe una cantidad similar de nitrógeno que la muestra (G)

Figura 4.1. Isotermas de N_2 a 77 K



Los resultados sugieren que tanto las carbonizaciones como la oxidación del carbón activado G reducen el área microporosa disponible para la adsorción del N_2

En la Tabla 4.1 se reporta el área superficial aparente (S_{BET}), el volumen total específico de poro (V_T), el volumen específico de microporo (V_0) y el volumen específico de mesoporo ($V_{meso}=V_T-V_0$) y también calculado aplicando el modelo BJH, determinados para todas las muestras preparadas aplicando los modelos indicados en el Capítulo 3 a los datos de adsorción de N_2 a 77 K además del volumen de microporosidad estrecha (V_n) derivado de las isotermas de adsorción de CO_2 a 273 K

Tabla 4.1 Caracterización textural de los carbones activados¹

Muestra		G	GN	GNA	GP	GC ₁₀₇₃	GC ₁₁₇₃	GC ₁₂₇₃
S _{BET} (m ² g ⁻¹)		864	469	786	863	1113	813	708
C		1729	1149	1519	1287	1073	1130	898
Modelo DR	V _T (cm ³ g ⁻¹)	0.38	0.22	0.34	0.39	0.51	0.36	0.31
	V ₀ (cm ³ g ⁻¹)	0.34	0.18	0.30	0.33	0.43	0.32	0.24
	V _{meso} (cm ³ g ⁻¹)	0.04	0.04	0.04	0.06	0.08	0.04	0.07
	E (kJmol ⁻¹)	25.8	22.2	26.7	24.1	24.6	25.0	27.7
Modelo DA	V ₀ (cm ³ g ⁻¹)	0.33	0.18	0.30	0.33	0.42	0.30	0.24
	Radio poro (Å)	8.4	7.2	6.8	7.1	7.1	7.0	7.3
	E (kJmol ⁻¹)	8.3	7.4	8.6	7.7	7.7	8.0	7.4
	n	2.1	2.1	2.1	2.2	2.1	2.2	3.4
QSDFT	V _T (cm ³ g ⁻¹)	0.36	0.21	0.33	0.37	0.49	0.34	0.31
	Radio poro (Å)	6.0	10.1	7.6	8.0	6.8	8.0	11.9
V _{meso} BJH (cm ³ g ⁻¹)		0.05	0.04	0.06	0.06	0.07	0.07	0.04
V _n (cm ³ g ⁻¹)		0.11	0.42	0.21	0.48	0.03	0.02	0.02

¹ volumen total (V_T), Volumen de microporo (V₀), Volumen de mesoporo (V_{meso}) y radio de poro obtenidos a partir de las isotermas de adsorción de N₂ a 77 K. V_n, obtenido de las isotermas de adsorción de CO₂ a 273 K. El cálculo del volumen total por el método QSDFT se realizó asumiendo geometría de cilindro/rendija sobre el brazo de adsorción.

En la Tabla 4.1 los resultados de la microporosidad (V₀) calculados a partir de los modelos de Dubinin-Raduxhkevich (DR) y Dubibnin-Astakhov (DA) confirman que prevalece la estructura microporosa en todas las muestras de carbón activado investigadas y que esta contribuye en más del 85% al volumen total de poro, lo que confirma las observaciones derivadas del análisis de las isotermas de adsorción de N₂, además, la comparación entre los volúmenes de poro de las diferentes muestras de carbón activado, permite confirmar que con relación a la carbonización, el incremento en la temperatura de carbonización genera destrucción de la estructura microporosa y a la vez, también produjo la reducción del área superficial aparente S_{BET}. Es de resaltar que, en el caso de la muestra carbonizada a 1073 K, GC₁₀₇₃ hubo un incremento tanto en el volumen de microporos como en el área superficial aparente S_{BET} lo cual indica que la carbonización permitió acceder a estructura microporosa que se encontraba ocluida.

En relación con el cambio en la microporosidad producido por las diferentes impregnaciones y la funcionalización, es de notar que, la modificación del carbón granular con HNO_3 (muestra GN), produce la pérdida de la estructura microporosa de este alrededor de un 45% que se verifica por el valor de microporo obtenido para esta muestra en relación con la muestra de partida G; no obstante, al observar los valores de microporosidad y área superficial para la muestra que se funcionalizó con hidróxido de amonio a partir de la muestra oxidada GN, (muestra GNA), se puede observar una recuperación tanto en el contenido de microporos como en el área superficial; esto permite suponer que en el caso de la muestra GN la disminución tanto de la microporosidad como del área aparente están asociadas a la presencia de ácido ocluido en los microporos. Respecto a la impregnación con H_3PO_4 se observa que no generó un cambio significativo ni en la estructura microporosa ni en el área superficial aparente no obstante su carácter oxidante, esto podría asociarse a que este puede formar estructura reticulada que reemplazaría parte de la estructura que destruye al ser un ácido, como se mencionó en el Capítulo 3.

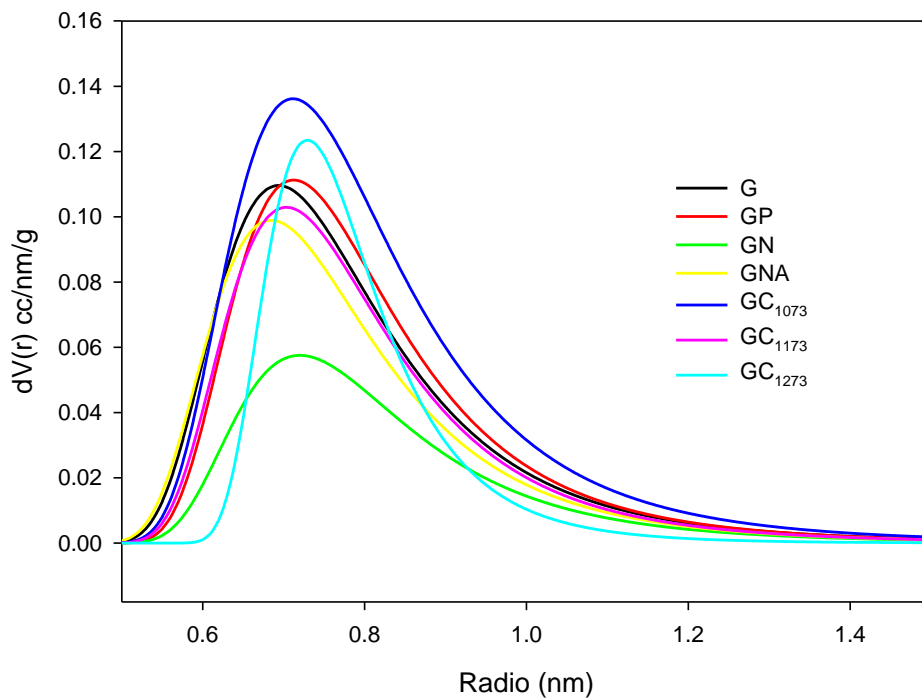
Como se mencionó en el Capítulo 3, un parámetro importante en el estudio de las interacciones entre el adsorbente y el adsorbato es el relacionado con la energía característica de adsorción (E) el cual se determinó a partir de los modelos de Dubinin-Radushkevich (DR) y Dubinin-Astakhov (DA); como se observa en la Tabla 4.1 los valores de energía característica obtenidos aplicando el modelo de DR son aproximadamente tres veces superiores a los reportados con el modelo de DA. En el caso de las energías calculadas con el modelo DR que no tiene en cuenta la heterogeneidad energética de la superficie, se observa que el valor más alto se presenta para la muestra **GC**₁₂₇₃ mientras que en el modelo de DA el valor más alto es para la muestra GNA.

El modelo de DA, es una propuesta para materiales adsorbentes con una estructura microporosa no homogénea y permite describir el volumen de llenado de los microporos y la heterogeneidad energética de estos cuando el modelo de DR no describe bien los datos de equilibrio. La diferencia fundamental entre estos modelos, radica en el parámetro n en el modelo de DA, que describe la heterogeneidad energética de los microporos; cuando $n = 2$, la ecuación de DA se reduce a la ecuación de DR, y cuando $n \neq 2$ describe un sistema heterogéneo o que tiene una distribución de poros más amplia; los resultados descritos en la Tabla 4.1 muestran que el valor de n para las muestras de carbón activado, es cercano

a 2 a excepción de la muestra **GC₁₂₇₃** indicando que aunque la muestra presenta alta microporosidad, esta no es energéticamente homogénea, lo que indica que, la carbonización a 1273 K puede modificar el potencial de adsorción de los microporos.

En la Figura 4.2 se puede observar la distribución del tamaño de microporo determinado por el modelo DA, en las gráficas es posible ver el cambio en las distribuciones producido por los diferentes tratamientos realizados y es de resaltar que para el carbón activado **GC₁₂₇₃** para el cual el parámetro de heterogeneidad energética n es 3.4 del modelo DA es decir, el más alejado del valor 2 del modelo de DR, es menor la simetría de la campana que forma la distribución del tamaño de los microporos.

Figura 4.2. Distribución del tamaño de microporo determinado a partir del modelo DA

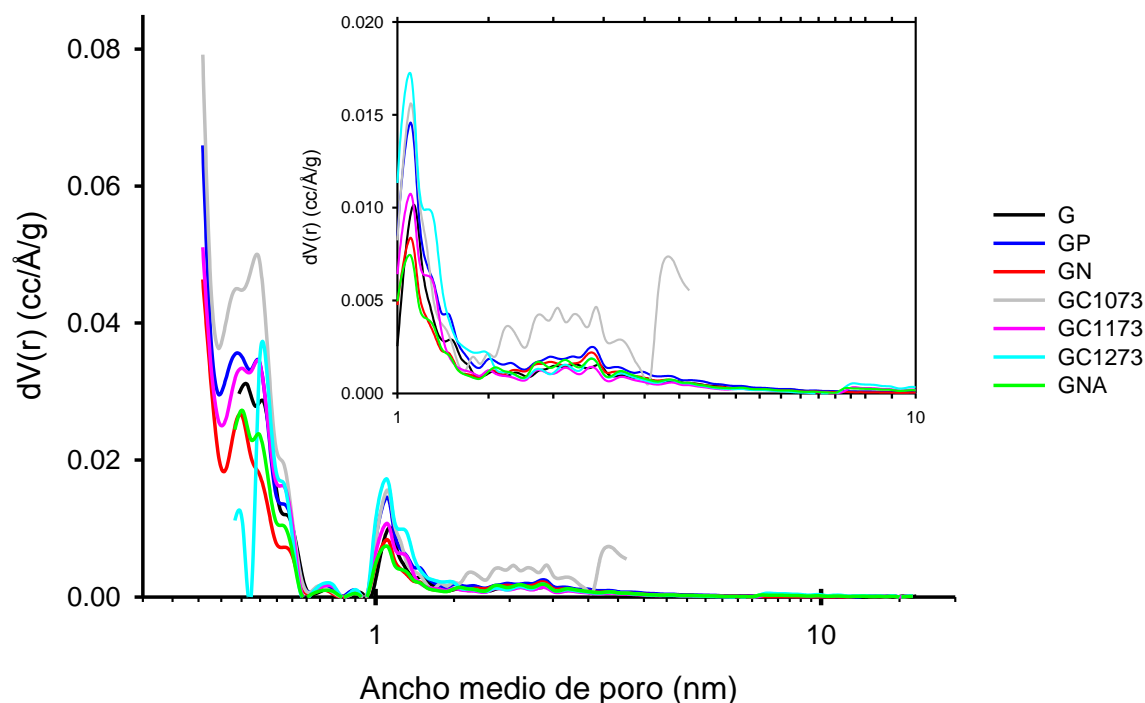


Un parámetro interesante de evaluar es el de mesoporosidad que se determinó a partir del modelo de DR y utilizando el modelo de Barret, Joyner y Halenda (BJH) con distribución de Boer para valores de $P/P^0 \geq 0.35$; es de notar que la mayor diferencia para el valor de mesoporos determinada por ambos modelos la presenta la muestra **GC₁₂₇₃** que a la vez es la que mostró el valor más alto en el parámetro de heterogeneidad energética de los microporos, n del modelo de DA; en todo caso, es de resaltar que las muestras poseen un

bajo grado de mesoporosidad el cual en general es inferior al 15% del volumen total de poros.

En la Figura 4.3 se presenta la distribución de tamaño de poro obtenida a partir de las isotermas de N_2 a 77 K obtenida al utilizar el modelo QSDFT; la gráfica relaciona la variación diferencial del volumen de poro específico relativa al diámetro de poro con el diámetro medio de poro.

Figura 4.3 Distribución del tamaño de poro. Método DFT, modelo QSDFT para adsorción de N_2 a 77 K con geometría de poros cilindro/rendija sobre el brazo de adsorción



Con respecto al volumen total de poros (V_T) el cual se determinó a partir del modelo de DR y utilizando la Teoría de Funcionales de Densidad DFT con el modelo Quenched solid Density Functional Theory QSDFT asumiendo poros cilíndricos y en forma de rendija sobre el brazo de adsorción, con el que se obtuvieron porcentajes de error menores al 0.03%, se observa que al contemplar diferentes formas de los poros con el modelo QSDFT se obtienen valores más bajos para el parámetro V_T comparados con los valores obtenidos utilizando el modelo DR; de la misma manera, se observan diferencias en los valores de

radio de poro calculados con los modelos DA y QSDFT. En relación con el radio de poro, es posible observar que todos los tratamientos realizados generaron incremento en este parámetro, en el caso de las muestras carbonizadas se observa que el aumento en la temperatura de carbonización incrementa el radio de poro, y en cuanto a las impregnaciones, la oxidación con HNO₃ es la que genera un mayor incremento en relación con los demás tratamientos.

En la Figura 4.3 se confirma la estructura microporosa de los carbones activados en donde el promedio de ancho medio de microporo se encuentra entre 3 y 14 Å y la mayor cantidad de microporos se distribuye en dos grupos: la mayor cantidad entre 3 y 7 Å y un menor porcentaje entre 10 y 20 Å. Con respecto a los tratamientos, se observa que la carbonización a 1073 K desarrolló una gran cantidad de estructura microporosa entre 3 y 7 Å además de la estructura mesoporosa entre 20 y 50 Å; se observa también que la carbonización a 1273 K destruyó la estructura microporosa que se encontraba alrededor de 4 Å.

4.2 Grupos funcionales

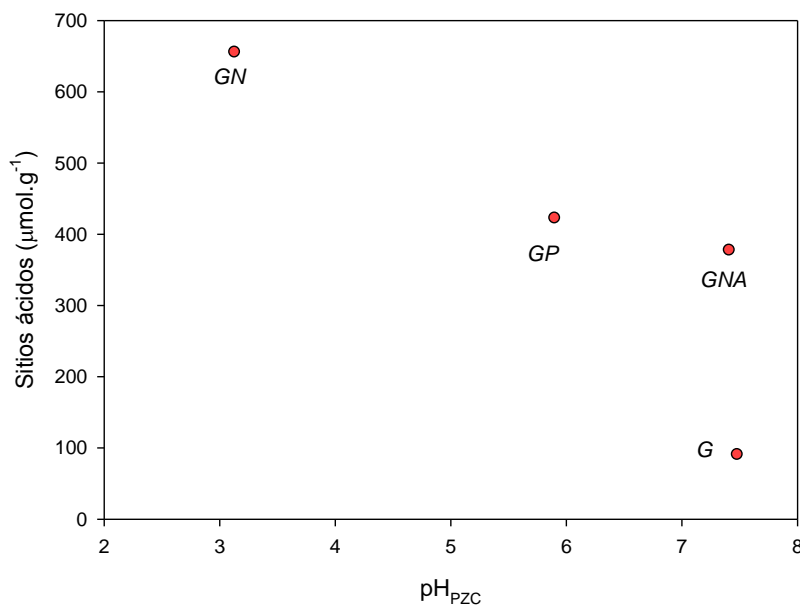
Tabla 4.2 Parámetros químicos de los carbones activados

Muestra	Acidez total (μmolg ⁻¹)	Basicidad total (μmolg ⁻¹)	Grupos carboxílicos (μmolg ⁻¹)	Grupos lactónicos (μmolg ⁻¹)	Grupos fenólicos (μmolg ⁻¹)	pH _{Pzc}
G	90.5	742	22.2	21.8	46.6	7.48
GN	6560	735	106	489.5	59.9	3.13
GNA	377	799	63.2	289	24.6	7.41
GP	423	849	109	137	177	5.91
GC ₁₀₇₃	93.6	1210	66.1	21.2	6.36	7.65
GC ₁₁₇₃	93.0	1630	65.5	23.8	3.71	7.89
GC ₁₂₇₃	94.1	2040	64.7	46.8	17.5	9.97

En la Tabla 4.2 se presenta el resultado del análisis de los grupos funcionales oxigenados de los carbones activados determinados mediante la técnica propuesta por Boehm y los valores de pH en el punto de carga cero pH_{pzc}. En esta se observa que en todos los casos los tratamientos realizados modificaron la química superficial del carbón activado de

partida. En el caso de la acidez total producida por algunos grupos oxigenados en la periferia de las capas gráficas del carbón activado, se observa que las impregnaciones con ácido nítrico y ácido fosfórico incrementaron el contenido de grupos ácidos del carbón activado G, en el caso del ácido nítrico en aproximadamente 7 veces y del ácido fosfórico en aproximadamente 4 veces y que la funcionalización de la muestra preoxidada GN con hidróxido de amonio, redujo el contenido de los grupos ácidos en la muestra oxidada en un 42% que puede asociarse a la formación de grupos nitrogenados a partir de los grupos ácidos producidos en la muestra GN; de la misma manera este incremento en el contenido de grupos ácidos, se refleja en los valores obtenidos para el pH_{PZC} de estas muestras como se observa en la Figura 4.4 en donde se relaciona el contenido de sitios ácidos de las muestras impregnadas y el pH_{PZC} .

Figura 4.4. Relación entre el pH_{PZC} y los sitios ácidos para las muestras impregnadas.

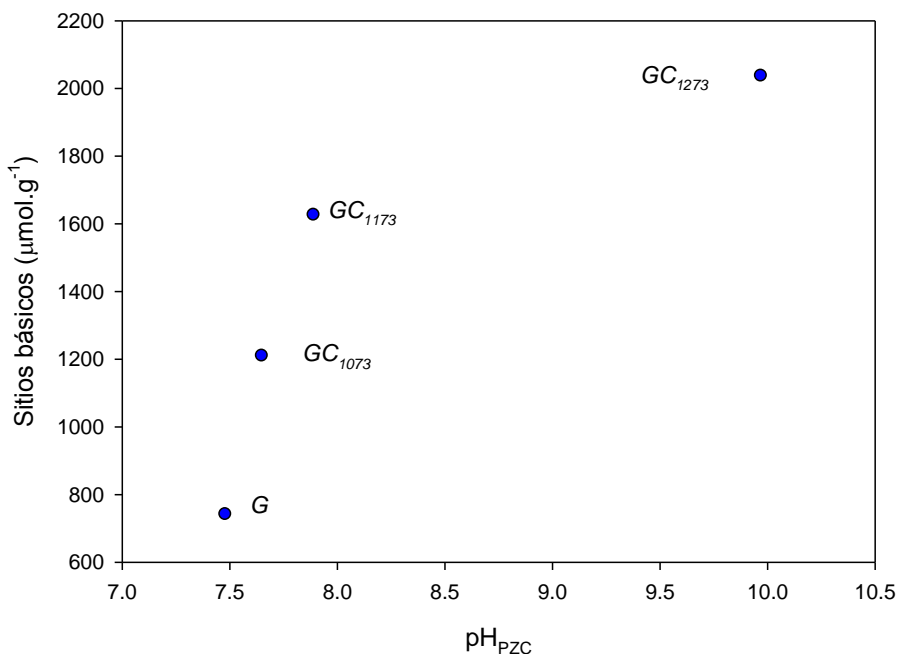


En la **Figura 4.4** se observa que la muestra que presenta el pH_{PZC} más bajo es el carbón activado con un mayor número de sitios ácidos en la superficie. En relación con las muestras carbonizadas GC_{1073} , GC_{1173} y GC_{1273} se observa en la Tabla 4.2 que no hay un incremento significativo en el contenido de grupos ácidos en estas.

En la literatura se reportan diferentes estudios en los que se ha utilizado el ácido nítrico frecuentemente debido a su efecto oxidante y a que puede ser controlado por concentración, temperatura o tiempo de reacción [99]. Teniendo en cuenta que en general la oxidación con ácido nítrico tiene como desventaja la destrucción de la estructura porosa, en el presente estudio se evidencia que es posible obtener un alto incremento en el contenido de grupos oxigenados con mínima destrucción de la estructura porosa cuanto se emplean las condiciones de impregnación descritas en el Capítulo 3. Diferentes estudios reportan que durante la oxidación, el oxígeno se enlaza químicamente a la superficie del carbón activado formando grupos carboxílicos y derivados tales como anhídridos, lactonas o lactoles; adicional a estos, también grupos hidroxilo de carácter fenólico, grupos carbonilo combinados a estructuras tipo quinona entre otros aportan a la acidez de un carbón activado; en la Tabla 4.2 se puede observar que el tratamiento con HNO_3 generó un fuerte incremento en el contenido de grupos carboxílicos, en grupos lacónicos y un 25% en grupos fenólicos que justifican el incremento en la acidez de la muestra.

Con respecto a la impregnación con H_3PO_4 , en la Tabla 4.2 se observa que para esta muestra hay un incremento en el contenido de grupos fenólicos de 3 veces en relación con la muestra de partida G el cual se puede atribuir a los grupos OH en los ésteres fosfocarbonáceos y especies pirofosfato que posiblemente se formaron con la impregnación de la muestra G con H_3PO_4 a 291 K.

Figura 4.5. Relación entre los grupos básicos y el pH_{PZC} para las muestras carbonizadas.



Los sitios básicos en la superficie del carbón activado los cuales se determinaron por neutralización con ácido clorhídrico y que surgen de la presencia de electrones π , estructuras tipo pirona y estructuras tipo cromeno, mostrados en la Tabla 4.2, indican que las impregnaciones con los ácidos nítrico y fosfórico y la funcionalización con hidróxido de amonio, no generaron una modificación significativa de los grupos básicos en la superficie del carbón activado de partida, mientras que las carbonizaciones muestran un incremento en el contenido de estos grupos de manera tal que a medida que incrementó la temperatura de carbonización de carbón activado, se obtuvo aumento en el contenido de grupos básicos. La Figura 4.5 muestra la relación entre el pH en el punto de carga cero pH_{PZC} para las muestras carbonizadas, en esta se puede observar que a medida que se incrementa el contenido de grupos básicos, también lo hace el pH_{PZC} .

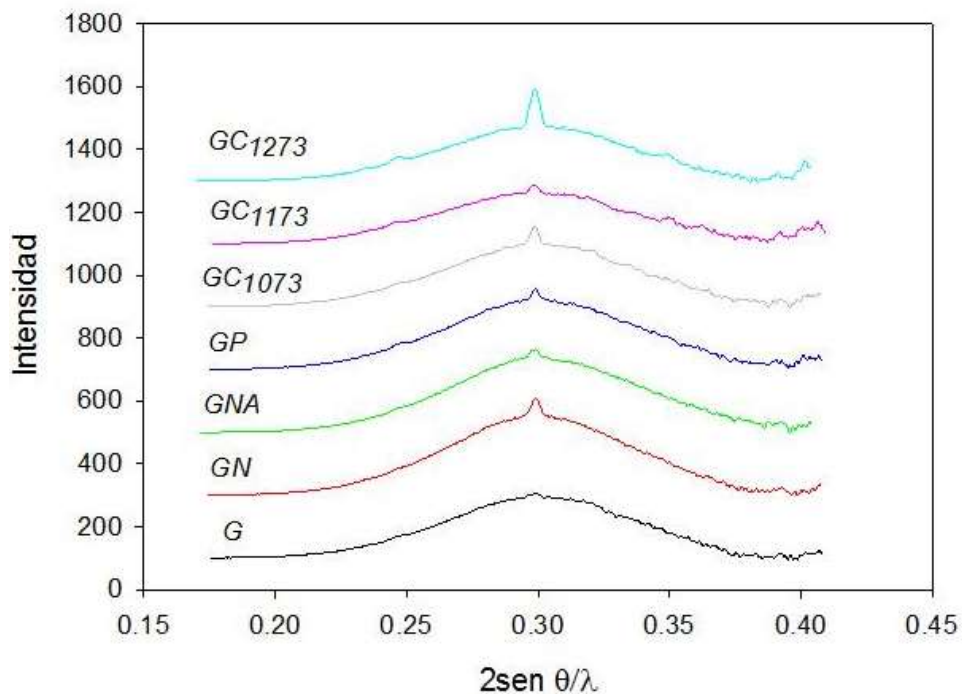
4.3 Difracción de rayos X

La comparación entre los perfiles de difracción de rayos X obtenidos para las muestras de carbón activado en estudio, se muestran en Figura 4.6. La banda que se observa corresponde a la reflexión en el plano 002 del grafito obtenida entre 20 y 30° una vez se han realizado las correcciones de los valores de intensidad mediante la suavización de los

datos además de corregir el ensanchamiento de la banda 002 debida a absorción de rayos X, dispersión reforzada y estructura, y sustracción de la línea base a partir de las ecuaciones (2-27), descritas en el Capítulo 2. En la Figura 4.6 es posible observar la aparición de un pico en $29^\circ 2\theta$ ($2\text{Sen}\theta/\lambda=0.29$) hacia el centro de la banda de reflexión 002 que se acentúa en el orden: G < GNA < GC₁₁₇₃ < GP < GN < GC₁₀₇₃ < GC₁₂₇₃. Se ha reportado que la intensidad de la banda 002 se asocia con la estructura apilada de las capas aromáticas [9,19]. Estos resultados indican que: 1) la carbonización a 1073 K favorece la aparición de estructura cristalina, 2) la carbonización a 1173 K destruye la estructura formada y 3) la carbonización a 1273 K presenta nueva estructura cristalina.

Otro resultado interesante que se observa en la Figura 4.6 con las impregnaciones con ácido fosfórico (muestra GP) y ácido nítrico (muestra GN) es que el pico en 29° se intensifica. En el caso de la impregnación con ácido fosfórico, esto podría indicar un incremento en la estructura cristalina del carbón activado debida a la adición nucleofílica del grupo fosfato a grupos OH en la superficie de este, que daría origen a las estructuras pirofosfato y grupos fosfocarbonáceos que pueden entrecruzarse y por tanto, incrementar la estructura cristalina, en cuanto a la impregnación con ácido nítrico, esta da lugar a la formación de grupos carboxilo además de la destrucción de parte de la estructura microporosa como se discutió con anterioridad, lo cual podría permitir el acceso a estructura cristalina ocluida. Adicionalmente se observa ensanchamiento de la banda 002 el cual se ha relacionado en otros estudios con la presencia de estructura amorfa en el carbón activado [19].

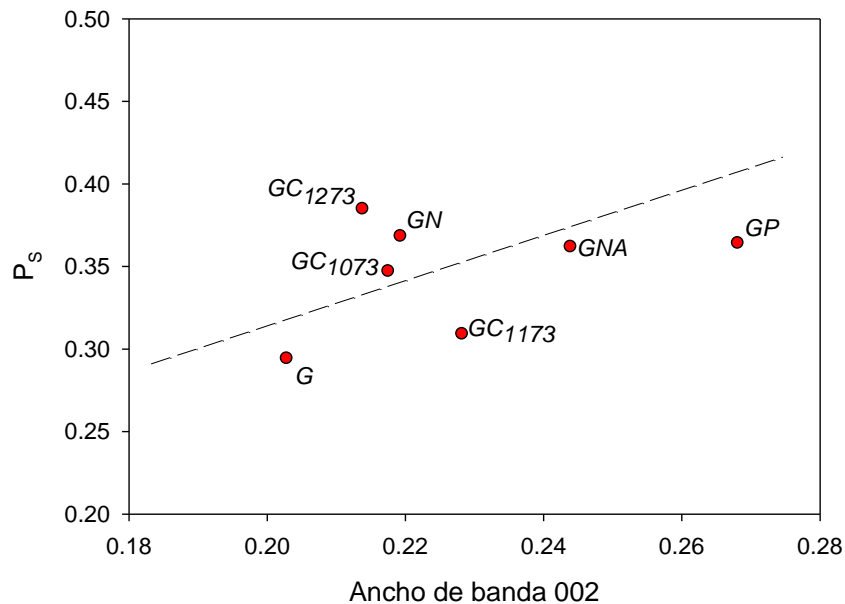
Figura 4.6. Intensidad de la banda de difracción en el plano 002 del grafito como una función de la distancia recíproca $S= 2\text{sen}\theta/\lambda$.



En la Figura 4.7, los ensanchamientos de la banda de reflexión 002 para las diferentes muestras de carbón activado se comparan con la fracción de estructura apilada (P_s) determinada a partir de la Ecuación (2-35).

En la Figura 4.7 se observa que todos los tratamientos generaron incremento en el ensanchamiento de la banda 002, esto indica que en todos los casos se produjo incremento en la estructura amorfa del carbón activado de partida G y también en la estructura cristalina que en esta Figura se representa por la fracción de estructura apilada P_s y es un indicativo de la cantidad de carbono que hace parte de una estructura cristalina en el carbón en relación con la cantidad de carbono total en la muestra.

Figura 4.7. Ancho de la banda de reflexión 002 en relación con la fracción de estructura apilada para los carbones activados.



Con respecto a las muestras impregnadas GN, GNA y GP, la estructura amorfa se incrementó en el orden GN < GNA < GP y en este mismo orden se incrementa la fracción de estructura apilada; este resultado refuerza la teoría de que la impregnación con ácido fosfórico incrementa el entrecruzamiento de la estructura carbonosa a partir de la formación de cadenas de fosfatos enlazadas a la superficie del carbón activado mediante adición nucleofílica a grupos OH en esta.

En cuanto a las muestras carbonizadas GC₁₀₇₃, GC₁₁₇₃ y GC₁₂₇₃, la estructura amorfa se incrementa en el orden GC₁₂₇₃ < GC₁₀₇₃ < GC₁₁₇₃ mientras que la estructura apilada se incrementó en el orden opuesto, es decir GC₁₁₇₃ < GC₁₀₇₃ < GC₁₂₇₃; estos resultados son interesantes porque muestran una relación inversa entre la estructura cristalina y la estructura amorfa, es decir, que a medida que aparece estructura cristalina en el carbón, disminuye la estructura amorfa indicando que a partir de esta última se forma la estructura cristalina con el aumento en la temperatura de carbonización.

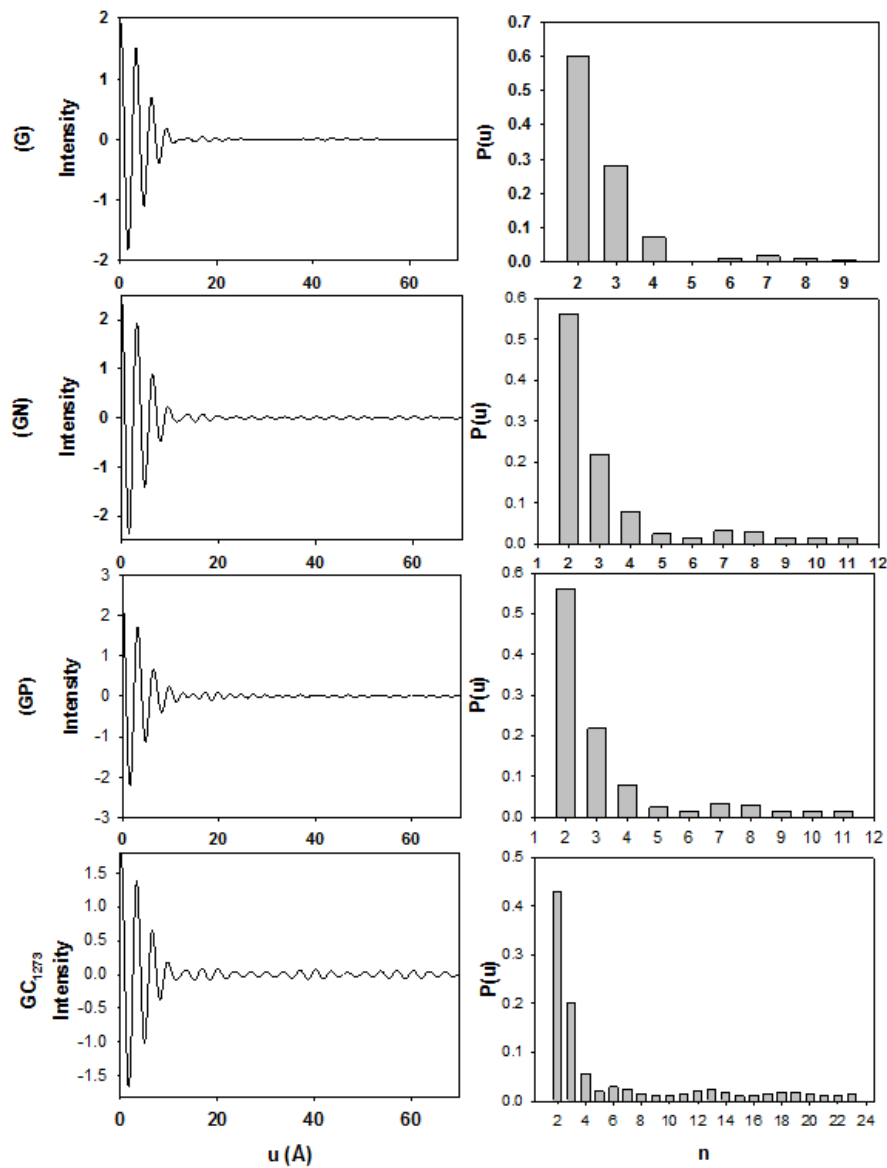
La Figura 4.8 muestra la función de Patterson y la distribución del número de capas aromáticas por apilamiento (N) para los carbones activados en estudio.

El modelo de Patterson es una función que correlaciona la densidad electrónica evaluada en cada punto de una celda unitaria [100], por lo tanto, cada pico en la función está asociado con la probabilidad de que un apilamiento esté conformado por N capas, por ejemplo, un valor de P(u) de 0.6 para un apilamiento N=2, significa que hay un 60% de

probabilidad de que los apilamientos contengan 2 capas grafénicas, teniendo en cuenta esto, la distribución de N estimada a partir de la ecuación (2-38) indica que en promedio, todas las muestras de carbón activado presentan aproximadamente un 60% de apilamientos de dos capas grafénicas, alrededor del 25% en apilamientos de 3 capas grafénicas, alrededor del 5% de apilamientos de 4 capas grafénicas y menos del 1% en apilamientos de más de 4 capas.

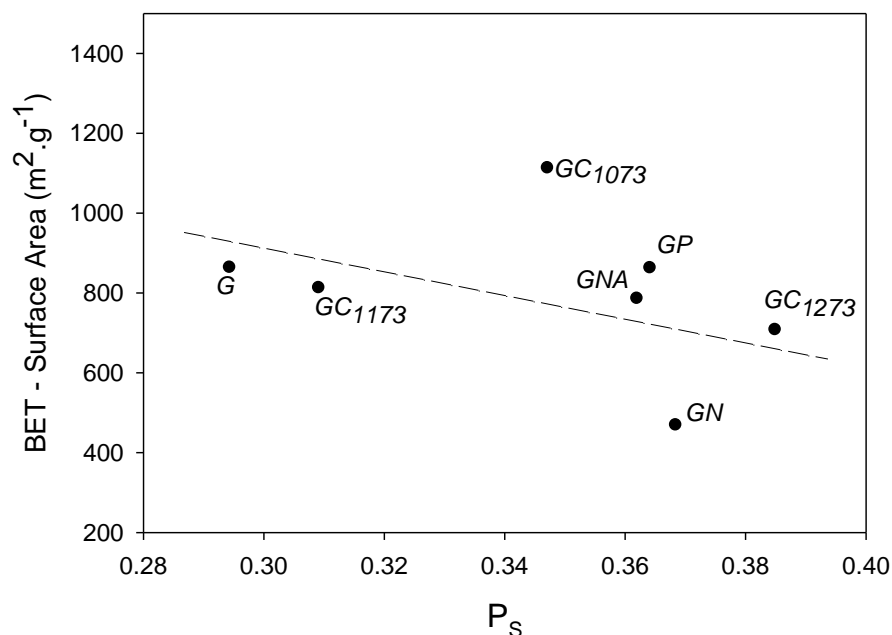
Un resultado interesante se observa para los tratamientos de impregnación con ácido fosfórico (muestra GP) y carbonización a 1273 K (muestra GC₁₂₇₃) en los que la probabilidad de existencia de capas grafénicas por apilamiento por encima de 5 se incrementa y en especial para la muestra carbonizada en donde se observan probabilidades de apilamientos (pequeños de acuerdo al cálculo) entre 5 y 23 capas grafénicas cercanas al 5%. Estos resultados son consistentes con los presentados hasta ahora y corroboran la formación de estructuras entrecruzadas cuando el carbón se trata con ácido fosfórico y la formación de estructura cristalina con la carbonización.

Figura 4.8. Función de Patterson y distribución del número de capas aromáticas por apilamiento (N) para los carbones activados.



Finalmente, la relación entre la fracción de estructura apilada y el área BET para los carbones activados se puede observar en la Figura 4.9. Aquí es posible apreciar la disminución del área superficial con el incremento en la estructura apilada como una tendencia general para las muestras, esto indica que la estructura cristalina formada, no contribuye a la microporosidad del carbón y, por lo tanto, tampoco al incremento del área de este.

Figura 4.9. Relación entre la fracción de estructura apilada y el área superficial BET



4.4 Análisis elemental

El análisis elemental de las muestras de carbón activado y el efecto de los tratamientos tanto de impregnación como de carbonización de la muestra de partida (G) sobre el contenido de nitrógeno, carbono, hidrógeno y oxígeno se pueden apreciar en la **Tabla 4.3**; aquí se muestra el efecto de las modificaciones sobre la composición de nitrógeno, carbono, hidrogeno y oxígeno por diferencia; en general, es posible evidenciar el incremento en el contenido de nitrógeno en la muestra GNA, el incremento de hidrógeno en la muestra GP y el incremento de carbono para las muestras carbonizadas.

Tabla 4.3. Análisis Elemental de las muestras.

Elemento	N (%)	C (%)	H (%)	O (%)
Tiempo de retención (min)	45	70	265	N.A.
G	0.22	69.88	0.47	29.43
GN	0.90	69.13	0.37	29.60
GNA	1.38	61.05	0.36	37.21
GP	0.31	69.00	0.53	29.83

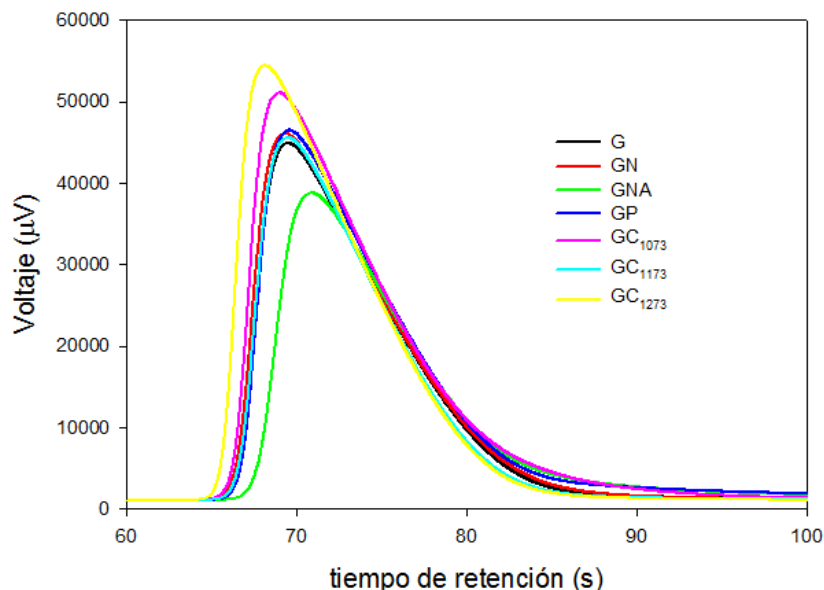
Elemento	N (%)	C (%)	H (%)	O (%)
GC ₁₀₇₃	0.33	81.20	0.63	17.84
GC ₁₁₇₃	0.24	78.46	0.44	20.85
GC ₁₂₇₃	0.27	77.74	0.36	21.64

En relación al contenido de nitrógeno de las distintas muestras de carbón activado en el análisis elemental; se puede apreciar que el tratamiento del carbón activado (G) con la solución concentrada de HNO₃ a temperatura moderada (291 K) según se describió en el Capítulo 3, produce un incremento en el área del nitrógeno del 292% en relación con la muestra de carbón activado (G). Como se ha mencionado ya, el ácido nítrico produce la oxidación del carbón activado y promueve la formación de grupos tales como ácidos carboxílicos, carbonilos, lactonas, anhídridos carboxílicos y quinonas entre otros; por lo tanto, el incremento en el contenido de nitrógeno podría atribuirse a: 1) ácido nítrico ocluido en los poros como ya se había mencionado, 2) formación de grupos nitro sobre la superficie o 3) presencia de grupos nitrogenados que se encontraban ocluidos y que con el proceso de oxidación salieron a la superficie o a la combinación de los tres fenómenos.

En la Figura 4.10 se observa la relación de área obtenidas para el contenido de carbono de las muestras en estudio a partir del análisis elemental. Aquí es posible ver que el contenido de carbono en las muestras se incrementa en el orden: GNA < GC₁₁₇₃ < G < GN < GP < GC₁₂₇₃ < GC₁₀₇₃.

Con respecto al tratamiento de la muestra preoxidada con hidróxido de amonio (GNA) se evidencia que el tratamiento produjo una disminución del contenido de carbono en un 7% el cual podría atribuirse a que el amonio además de incrementar el contenido de nitrógeno de la matriz carbonosa, también produce una ligera destrucción de esta o la remoción de grupos oxigenados de carácter ácido como se pudo evidenciar con la pérdida de grupos carboxílicos y lactónicos en un 40%, y de grupos fenólicos en un 60% (tomando como referencia la muestra preoxidada de origen GN) reportados a partir de los análisis Boehm en la Tabla 4.2.

Figura 4.10. Carbono en las muestras a partir de análisis elemental

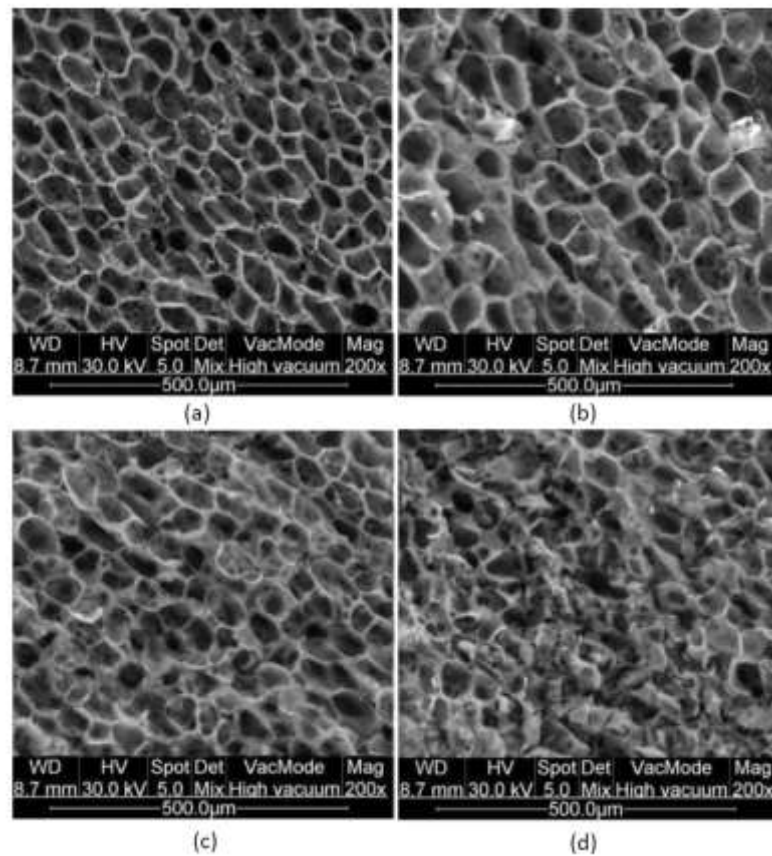


En relación con las muestras GN y GP se observa que no hay un cambio significativo en el contenido de carbono en relación con la muestra de partida G mientras que, en el caso de las muestras carbonizadas, se observa que las carbonizaciones a 1073 y 1273 K incrementan el contenido de carbono lo cual puede atribuirse al incremento de la estructura gráfica y en el caso de la muestra carbonizada a 1073 K hay una pequeña disminución en el contenido de carbono. Los resultados son consistentes con los obtenidos a partir del análisis de difracción de rayos X en el cual se observó el incremento en el número de capas aromáticas por apilamiento el cual fue mayor para las muestras GC₁₀₇₃ y GC₁₂₇₃ y menor para la muestra GC₁₀₇₃.

4.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

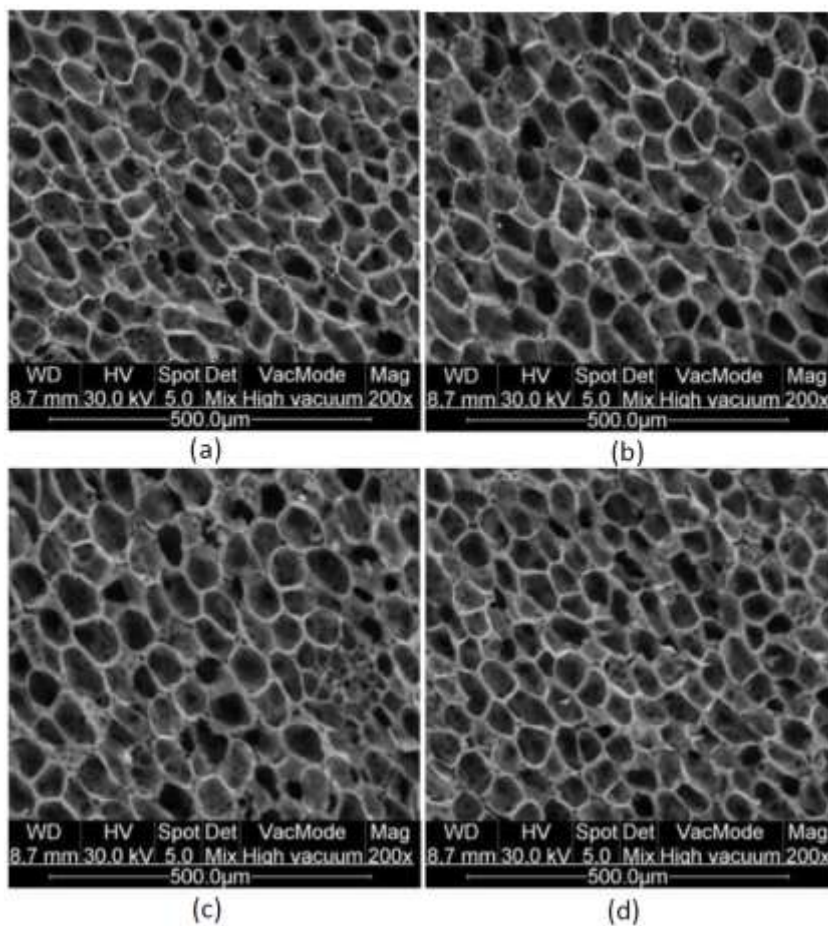
En la Figura 4.11 y Figura 4.12 se muestran los resultados del análisis de microscopía electrónica de barrido SEM que se realizó a las muestras de carbón activado; la primera imagen corresponde a las muestras impregnadas comparadas con el carbón activado de partida, y la segunda Figura, compara las muestras carbonizadas con el carbón activado original.

Figura 4.11. SEM para las muestras impregnadas comparadas con la muestra original



(a) Carbón activado granular,G, (b) Carbón activado granular impregnado con H_3PO_4 ,GP, (c) Carbón activado granular impregnado con HNO_3 , GN, (d) Carbón activado GN funcionalizado con NH_4OH .

Figura 4.12. SEM para las muestras de carbones activados carbonizadas comparadas con el carbón original.



(a) Carbón activado granular,G, (b) Carbón activado granular impregnado con H_3PO_4 ,GP, (c) Carbón activado granular impregnado con HNO_3 , GN, (d) Carbón activado GN funcionalizado con NH_4OH .

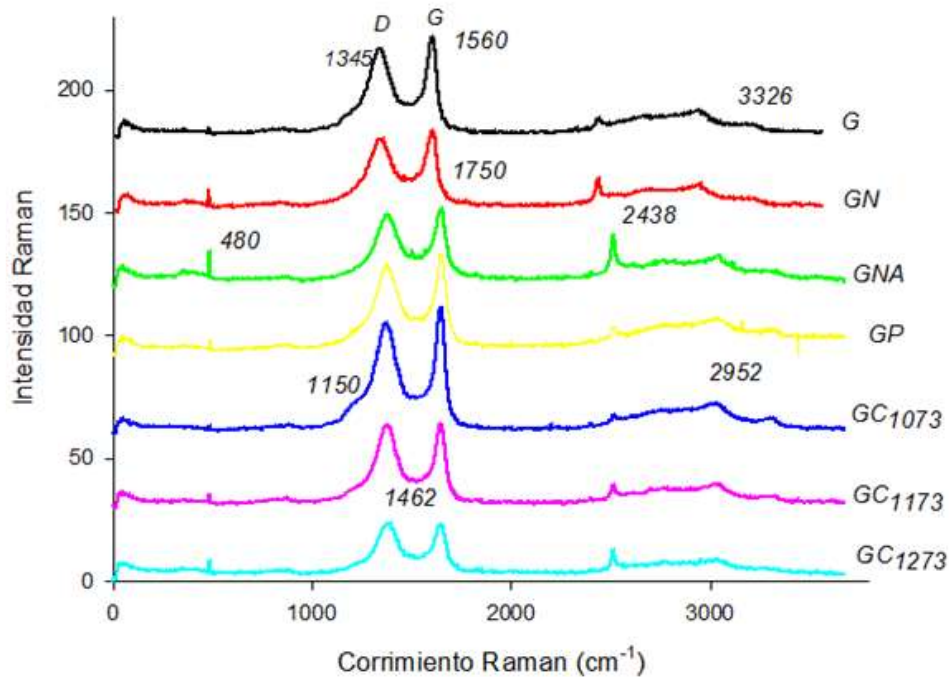
Las imágenes SEM que se presentan en la Figura 4.11 muestran claramente que las modificaciones realizadas con HNO_3 , H_3PO_4 y NH_4OH tienen un efecto corrosivo sobre la superficie del carbón activado; en el caso del tratamiento con ácido fosfórico, es posible apreciar una destrucción moderada de la capa superficial que es mayor en el caso del tratamiento de la muestra con HNO_3 y la aparición de estructura amorfa para la muestra GNA; en todos los casos es posible apreciar que la destrucción parcial de la capa exterior del carbón activado, permite acceder a superficie cubierta.

Con respecto a las imágenes de las muestras carbonizadas mostradas en la Figura 4.12 es posible observar que las carbonizaciones favorecieron el incremento de estructura

ordenada y esto es consistente con los resultados obtenidos a partir de los análisis de difracción de rayos X mostrados anteriormente.

4.6 Espectroscopia Raman

Figura 4.13 comparativo de los espectros Raman para las muestras¹



¹ Condiciones: Láser 532, Objetivo: 50X.

En la Figura 4.13 se muestra el comparativo de los espectros Raman de las muestras de carbón activado en estudio; en estos se puede apreciar la aparición de dos bandas intensas características de la estructura hexagonal del grafito relacionadas con movimientos vibracionales de los átomos de carbono en el plano, que involucran el estiramiento de los enlaces sp^2 -C-C; una alrededor de 1345 cm^{-1} , banda D (desorden) que se atribuye a la estructura desordenada o discontinua de átomos de carbono cerca de los bordes de las capas grafénicas, y la otra banda alrededor de 1560 cm^{-1} , banda G (grafito) que se asigna a estiramientos de pares de enlaces sp^2 de los átomos de carbono presentes tanto en cadenas alifáticas como en estructuras aromáticas [101,102].

Adicionalmente, se puede observar el cambio en la intensidad de las bandas D y G con los diferentes tratamientos realizados al carbón activado así como la modificación en la

relación de intensidad entre estas bandas. Se ha reportado que la intensidad relativa de la banda D respecto a la intensidad relativa de la banda G se asocian al inverso del diámetro cristalino a lo largo del plano basal determinado por difracción de rayos X es decir, puede asociarse con el grado de desorden estructural [103].

Se ha reportado que la banda D tiene baja intensidad en grafitos y materiales bien organizados y que puede ser equivalente e incluso más intensa que la banda G en materiales desordenados [104]. En la Tabla 4.4 se muestran las intensidades de las bandas D y G para las muestras de carbón activado junto con la relación de las intensidades de estas.

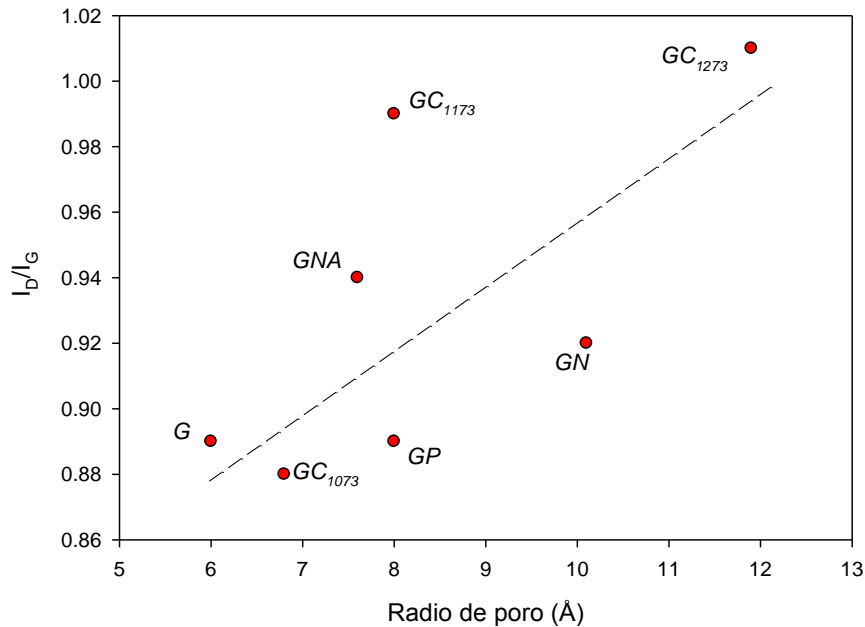
Tabla 4.4. Relación de las intensidades de las bandas D y G de los espectros Raman.

Muestra	Banda D	Banda G	I_D/I_G
G	37.0703	41.7584	0.89
GN	30.597	33.3446	0.92
GNA	29.6345	31.4042	0.94
GP	38.5295	43.5281	0.89
GC ₁₀₇₃	45.7945	51.9419	0.88
GC ₁₁₇₃	34.1518	34.6486	0.99
GC ₁₂₇₃	23.6424	23.3164	1.01

De acuerdo con los resultados que se observan en la Tabla 4.4 sobre la intensidad de la banda D para las distintas muestras, esta es en el orden $GC_{1273} < GNA < GN < GC_{1173} < G < GP < GC_{1073}$, lo anterior indica que la carbonización a 1273 K produce incremento en la cristalinidad del carbón activado; este resultado es consistente con los obtenidos por difracción de rayos X, así mismo, se observa que la muestra carbonizada a 1073 K presenta el mayor contenido de estructura carbonosa discontinua y que la carbonización a 1173 K presenta más estructura discontinua que la muestra original; esto sugiere que durante la carbonización el incremento de temperatura permite una reorganización de la estructura microporosa pasando por estructuras discontinuas hacia una estructura cristalina que se obtiene a medida que la temperatura incrementa. En cuanto a las impregnaciones, se observa que las muestras GNA y GN incrementan la estructura cristalina de la muestra G

lo cual es consistente con los resultados de difracción de rayos X mostrados en la Figura 4.8

Figura 4.14. Comparación entre I_D/I_G y el radio de poro obtenido por QSDFT a partir de las isothermas de N_2



En la Figura 4.13 se muestran otros picos adicionales en los espectros Raman que están alrededor de las bandas D y G; adicional a estas dos bandas mayoritarias, existen otras bandas adicionales que se obtienen a partir de la deconvolución del espectro; una de las bandas típicas es la banda D' que aparece a 1620 cm^{-1} en materiales relativamente bien ordenados y otra; D'' en 1500 cm^{-1} en películas de carbón, las cuales han sido asociadas a la presencia de ciertas funcionalidades como grupos oxigenados [104]. Bandas hacia 1700 cm^{-1} han sido encontradas en sólidos grafitizados y bandas hacia 2900 cm^{-1} en materiales desordenados, otros estudios reportados para una serie de compuestos que incluyen diamante, grafito pirolizado altamente ordenado, grafito policristalino, carbón vidrioso, fullereno y nanotubos de carbón que presentan picos en 1095 , 1248 , 1468 y 1743 cm^{-1} ; y en otros estudios sobre carbonización de brea sintética derivada de naftaleno, los espectros Raman exhiben picos comunes a materiales carbonosos entre 1250 y 1290 cm^{-1} que decrecen significativamente a medida que el material se carboniza.

Al comparar los valores de la relación I_D/I_G con los radios de poro obtenidos a partir de las isothermas de N_2 con el modelo QSDFT presentados en la Tabla 4.1 es posible observar

que a medida que incrementa la relación I_D/I_G , también lo hace el radio de poro; esta comparación se puede observar en la Figura 4.14.

4.7 Calorimetrías de inmersión

En la Tabla 4.5 se resumen los valores obtenidos para las entalpías de inmersión de los carbones activados tanto en agua como en benceno; adicionalmente, se muestra el factor hidrofóbico calculado como el cociente entre la entalpía de inmersión en benceno y la entalpía de inmersión en agua.

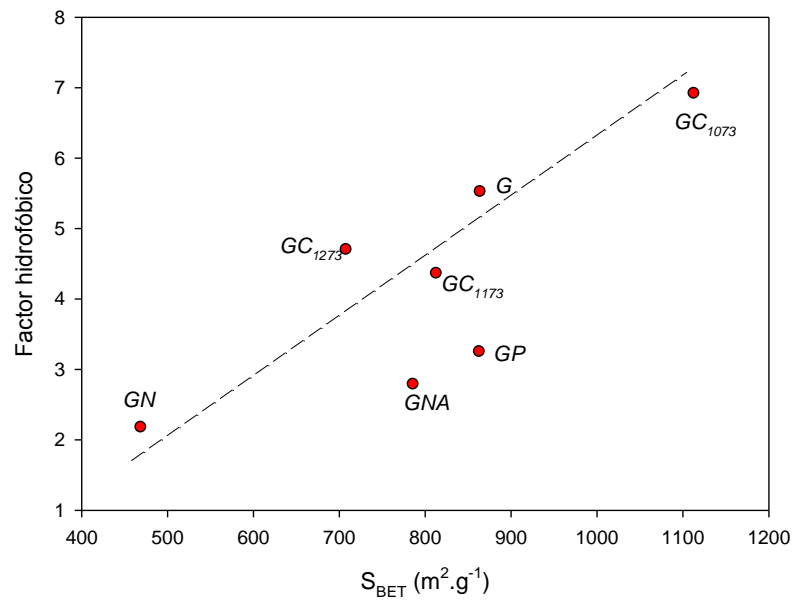
Tabla 4.5. Entalpías de inmersión en agua y benceno para las muestras de carbón activado.

Muestra	$-\Delta H_{inm} H_2O$	$-\Delta H_{inm} C_6H_6$	Factor hidrofóbico
	Jg^{-1}	Jg^{-1}	$\frac{-\Delta H_{inm} C_6H_6}{-\Delta H_{inm} H_2O}$
G	11.0	60.6	5.5
GN	24.7	53.9	2.2
GNA	17.9	49.9	2.8
GP	24.8	80.6	3.2
GC ₁₀₇₃	17.7	122	6.9
GC ₁₁₇₃	23.7	103	4.4
GC ₁₂₇₃	21.3	100	4.7

En la Tabla 4.5 se puede observar que tanto las entalpías de inmersión en agua como en benceno presentan valores negativos lo cual es consistente con el proceso de adsorción que es exotérmico. En relación con las entalpías en benceno, se puede apreciar que en todos los casos los valores son superiores a los obtenidos para las entalpías de inmersión en agua, esto es consistente con el hecho de que la mayor cantidad de superficie en un carbón activado es hidrofóbica y hay mayor afinidad entre esta y un solvente de carácter orgánico; se observa también que el valor de la entalpía se incrementa con los procesos de carbonización en el orden $G < GC_{1273} < GC_{1173} < GC_{1073}$, con respecto a las muestras impregnadas, se observa que los valores de entalpía en benceno para las muestras GN y GNA son menores al valor obtenido para la muestra G, esto es consistente con el incremento de grupos funcionales oxigenados y nitrogenados en la muestra, en cuanto a la muestra GP, esta presenta un mayor valor de entalpía en benceno comparada con la muestra G, esto podría atribuirse a la presencia de cadenas fosfatadas en la superficie de esta muestra; con respecto a las entalpías de inmersión en agua, se observa que los

tratamientos incrementan la interacción entre el agua y la superficie de los carbones activados lo que indica que los tratamientos incrementaron el contenido de grupos de carácter hidrofílico en los bordes de las capas grafénicas, ya sea por rompimiento de las capas en el caso de las carbonizaciones o por incremento de grupos funcionales en el caso de las muestras impregnadas.

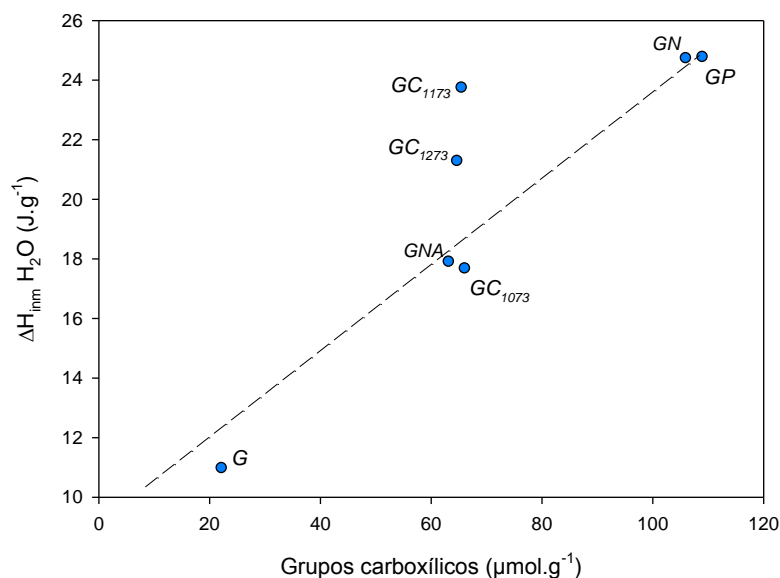
Figura 4.15. Relación entre el factor hidrofóbico y el área BET



En la Figura 4.15 se relacionan el factor hidrofóbico y el área superficial aparente determinada a partir de las isotermas de N₂ a 77 K; en esta se puede observar que a medida que incrementa el área superficial del carbón activado, también lo hace el factor hidrofóbico, El incremento del factor hidrofóbico indica una mayor porción de superficie no polar para el carbón activado, y en la Figura 4.15 se puede observar que la superficie hidrofóbica incrementa con el procesos de carbonización a 1073 K. Los resultados obtenidos son consistentes con los estudios realizados por Denoyel y Stoeckly [23,105] en donde se utiliza la calorimetría de inmersión para evaluar la superficie total de los carbones microporosos basados en el supuesto de una relación directa entre la entalpía de inmersión y la superficie total del sólido que es accesible al mojado de las moléculas del líquido, por otro lado, en la Figura 4.15 es posible observar también que el área accesible para el benceno puede disminuir por la presencia de grupos funcionales oxigenados como es el caso de las muestras impregnadas GN, GNA y GP, mientras que en el caso de las

muestras carbonizadas, este proceso además de permitir acceso a nueva microporosidad, también remueve grupos funcionales oxigenados de la superficie del carbón activado.

Figura 4.16. Relación entre la entalpía de inmersión en agua y el contenido de grupos carboxílicos

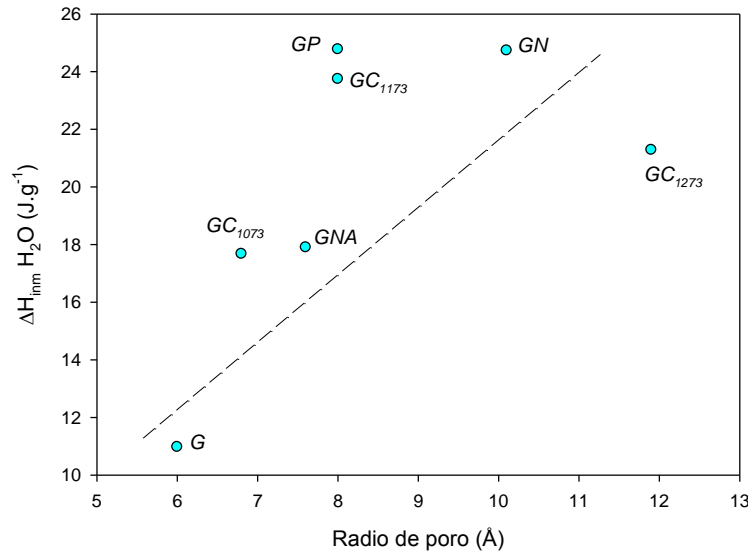


En la Figura 4.16 se muestra la relación entre la entalpía de inmersión de los carbones activados en agua y el contenido de grupos carboxílicos obtenido mediante el análisis Boehm presentado en la Tabla 4.2. El incremento de grupos carboxílicos sobre la superficie permite incrementar las interacciones entre el agua y la superficie carbonosa al incrementar la hidrofiliidad de esta, lo cual se refleja en un aumento de la energía transferida entre la superficie carbonosa y la solución y por lo tanto, mayores valores de entalpía de inmersión en agua.

En la Figura 4.16, se observa como los valores más altos de entalpía de inmersión en agua corresponden a las muestras impregnadas con HNO_3 y H_3PO_4 : GN y GP respectivamente las cuales con los análisis presentados hasta ahora presentaron incremento en el contenido de grupos oxigenados; en cuanto a la muestra funcionalizada con hidróxido de amonio, GNA, se observa que el incremento de grupos nitrogenados también aumenta la interacción con el agua. Con respecto a las muestras carbonizadas, se observa que aunque estas poseen valores similares para el contenido de grupos carboxílicos, presentan incrementos en los valores de entalpía de inmersión en agua lo cual sugiere que las

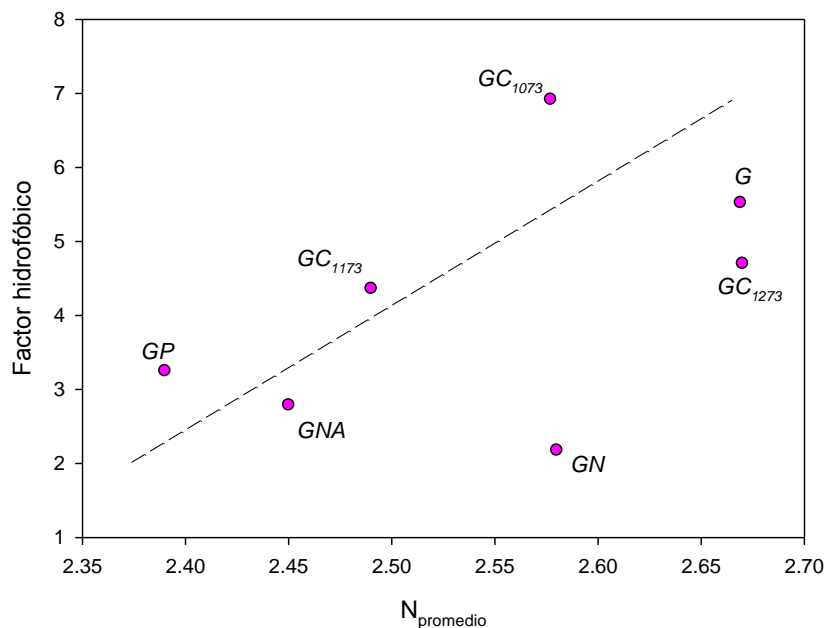
carbonizaciones ocasionaron el acceso a superficie con grupos oxigenados que incrementaron la hidrofiliidad de estos.

Figura 4.17. Relación entre el radio de poro y la entalpía de inmersión en agua.



En la Figura 4.17 se presenta la relación entre el radio de poro determinado mediante el modelo QSDFT, calculado a partir de las isotermas de N₂ a 77 K y la entalpía de inmersión en agua. Como se observa la muestra carbonizada a 1273 K que es la que presenta un radio de poro más alto, también tiene uno de los valores más altos de entalpía de inmersión en agua; esto indica que al incrementar el radio de poro las moléculas de agua aumentan su probabilidad de alcanzar grupos funcionales oxigenados además de incrementar las interacciones por formación de puentes de hidrógeno. Finalmente, en la Figura 4.18 se relaciona el número de capas aromáticas por apilamiento N, calculado a partir de los espectros de difracción de rayos X y el factor hidrofóbico.

Figura 4.18. Relación entre el número de capas aromáticas por apilamiento y el factor hidrofóbico.



Como se observa en la Figura 4.18, a medida que se incrementa en el número de capas aromáticas por apilamiento también lo hace el factor hidrofóbico y se observa que los mayores incrementos se presentan para las muestras que se carbonizaron; estos resultados sugieren que la aparición de nuevos apilamientos incrementa la superficie disponible que puede interactuar con los solventes orgánicos como el benceno

5. Capítulo 5. Estudios de adsorción en fase acuosa.

En este Capítulo se presentan los resultados de adsorción de los compuestos fenólicos fenol, 2-4, dinitrofenol, 4-nitrofenol y ácido pícrico sobre los carbones activados desde solución acuosa. Adicionalmente, se analiza la influencia de los parámetros texturales y químicos sobre la capacidad de adsorción de estos compuestos, así como los cambios termodinámicos producidos por las modificaciones realizadas.

5.1 Análisis de la adsorción de los compuestos fenólicos a partir de los modelos de Langmuir, Freundlich, Sips y Toth.

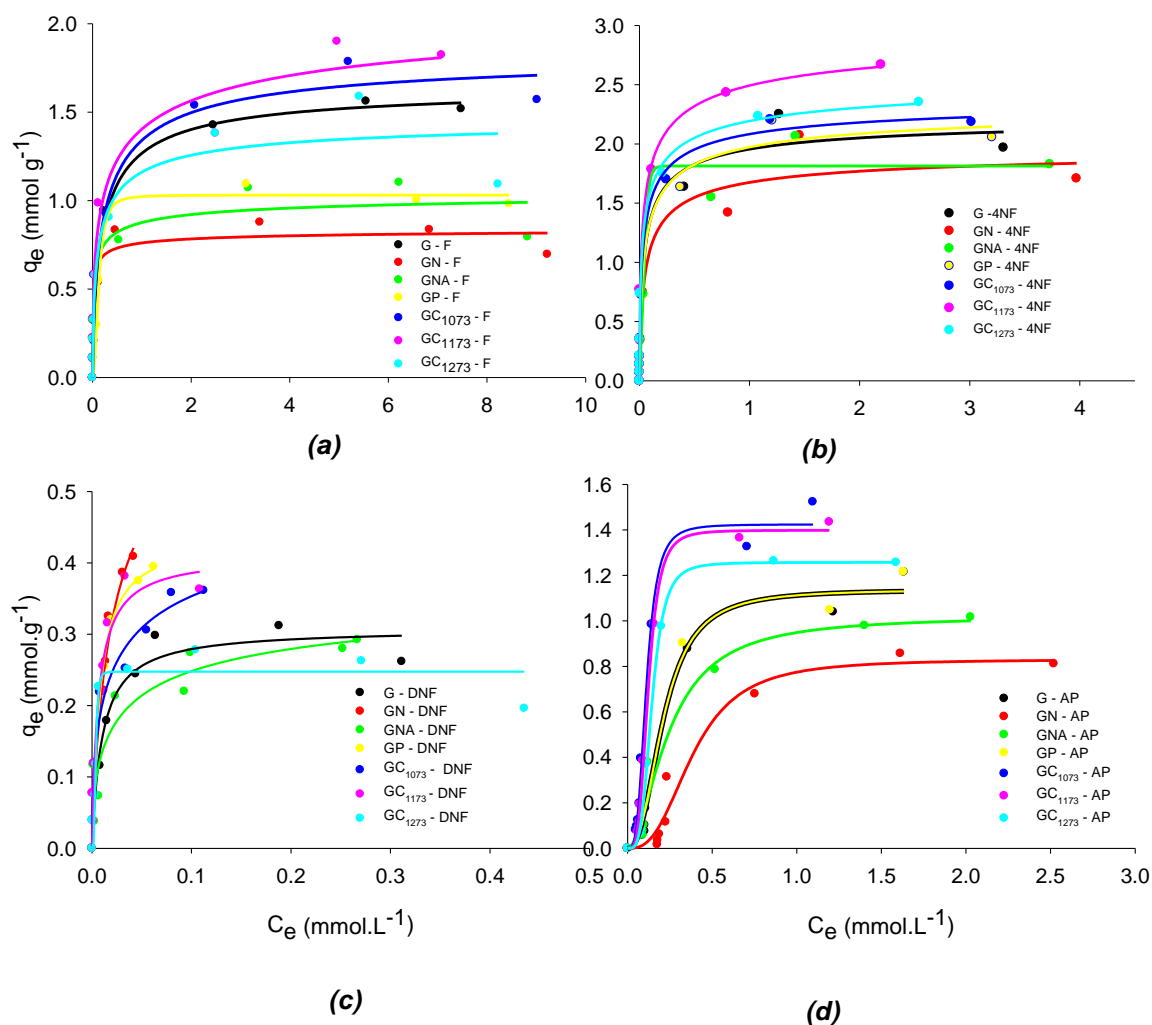
Para realizar el estudio de las interacciones entre los compuestos fenólicos y los carbones activados desde solución acuosa, los datos de adsorción se describieron mediante el uso de los modelos de Langmuir, Freundlich, Toth y Sips.

En la Figura 5.1 se muestran las isotermas de adsorción de fenol, 4-nitrofenol, 2,4-dinitrofenol y ácido pícrico desde solución acuosa sobre los carbones activados en estudio a 18°C, adicionalmente, se muestra la determinación de los parámetros de ajuste de los datos de adsorción a los modelos de Langmuir, Freundlich, Toth y Sips calculados a partir de las isotermas de adsorción a 18°C desde solución acuosa para las muestras de carbón activado y los solutos fenol, 4-nitrofenol, 2,4-dinitrofenol y ácido pícrico.

A partir de la correlación de los resultados al modelo de Langmuir, se observa que los tratamientos realizados promueven en general las interacciones energéticamente heterogéneas entre los carbones activados y los compuestos fenólicos; es de resaltar que el carbón oxidado con ácido nítrico GN con un mayor contenido de grupos oxigenados en la superficie, presenta interacciones más heterogéneas con el fenol, el 4-dinitrofenol y el

ácido pícrico, (Tabla 5.1, Tabla 5.3 y Tabla 5.4 respectivamente). mientras que las interacciones con el 2,4-dinitrofenol (Tabla 5.2), son más homogéneas; en cuanto a las muestras carbonizadas, todas exhiben interacciones más homogéneas con los solutos a excepción de la muestra GC₁₁₇₃ que presenta interacciones heterogéneas con el 4-nitrofenol, con el 2,4 nitrofenol y con el ácido pícrico; en cuanto a la muestra con grupos nitrogenados en la superficie GNA, la mayor heterogeneidad se presenta en la adsorción de fenol y 2,4 dinitrofenol y en el caso de la muestra impregnada con ácido fosfórico GP en todos los casos se observan interacciones altamente homogéneas. Estos resultados sugieren que en general, la presencia de grupos funcionales oxigenados y nitrogenados, promueve las interacciones heterogéneas.

Figura 5.1. Isotermas de adsorción desde solución acuosa para fenol, 4-nitrofenol, 2,4-dinitrofenol y ácido pícrico a 18°C¹



¹ (a) adsorción de fenol, (b) adsorción de 4-nitrofenol, (c) adsorción de 2,4-dinitrofenol, (d) adsorción de ácido pícrico. Las líneas corresponden al ajuste de los datos de adsorción al modelo de Sips.

En relación con el parámetro K_L relacionado con la energía de adsorción, se observa que para todas las muestras de carbón activado, frente a los solutos los valores del parámetro se incrementan en el orden ácido pícrico < fenol < 4-nitrofenol < 2,4 dinitrofenol; esto sugiere que la presencia hasta dos grupos nitro favorecen la adsorción. Un resultado interesante son los altos valores de k_L para las muestras GN y GNA en la adsorción de fenol, lo cual indica que hay una mayor interacción energética del fenol con la superficie del carbón activado de estas muestras que cuentan con un número mayor de grupos funcionales oxigenados en la superficie por efecto de la oxidación en el caso de la muestra GN y la aminación de la muestra preoxidada, en el caso de la muestra GNA; en cuanto al parámetro q_{mL} que permite evaluar la capacidad de adsorción, los resultados muestran que la cantidad adsorbida de soluto sobre los carbones activados se incrementa en el orden: 2,4-dinitrofenol < fenol < ácido pícrico < 4-nitrofenol y en cuanto a la cantidad de soluto adsorbida por cada uno de los carbones, se observa que el carbón oxidado con ácido nítrico GN es el que más adsorbe 2,4-dinitrofenol, el carbón activado carbonizado GC₁₁₇₃ es el que más adsorbe fenol y 4-nitrofenol, mientras que los carbones GC₁₀₇₃ y GC₁₁₇₃ son los que más adsorben ácido pícrico.

En la Tabla 5.1 se puede observar que el ajuste de los datos de adsorción al modelo de Langmuir para la adsorción de fenol, presenta coeficientes de correlación entre 0.939 y 0.999 en el orden G > GC₁₁₇₃ > GC₁₀₇₃ > GP > GC₁₂₇₃ > GN > GNA; para el 4-nitrofenol (Tabla 5.2) entre 0.958 y 0.985 en el orden GC₁₀₇₃ > GC₁₂₇₃ = GP > GNA > G > GN > GC₁₁₇₃, para el 2,4-dinitrofenol (Tabla 5.3) entre 0.996 y 0.931 en el orden GP > GN > G > GC₁₀₇₃ > GC₁₁₇₃ > GNA > GC₁₁₇₃ y para el ácido pícrico (Tabla 5.4) entre 0.928 y 0.972 en el orden GP > GNA > G > GC₁₀₇₃ > GN = GC₁₁₇₃ > GC₁₂₇₃; teniendo en cuenta los principios del modelo del Langmuir, el ajuste de los datos de adsorción al modelo expresado en términos los coeficientes de correlación indica que las interacciones entre un soluto y la superficie del carbón activado son energéticamente más homogéneas en la medida que los coeficientes de correlación se acercan a 1.

Tabla 5.1. Parámetros para los modelos de Langmuir, Freundlich, Toth y Sips en la adsorción de fenol sobre los carbones activados a 18°C.

Modelos		G	GN	GNA	GP	GC₁₀₇₃	GC₁₁₇₃	GC₁₂₇₃
Langmuir	q_{mL} (mmol.g ⁻¹)	1.56	0.76	0.90	1.06	1.67	1.73	1.35
	K_L (L/mmol)	6.06	464	151	8.78	6.50	13.9	11.5
	R	0.993	0.954	0.939	0.975	0.977	0.978	0.961
Freundlich	K_F (mg ^{-1-(1/n)} L ^{1/n} g ⁻¹)	0.94	0.68	0.41	0.76	0.70	0.80	0.59
	n_F	4.02	6.56	2.00	4.67	2.00	2.00	2.00
	R	0.978	0.962	0.962	0.944	0.835	0.888	0.739
Toth	q_{mT} (mmol.g ⁻¹)	1.54	1.10	1.15	1.10	1.92	2.91	1.50
	K_T	5.20	9.21	11.15	14.25	4.49	4.69	6.75
	m_T	0.67	0.28	0.31	1.46	0.56	0.26	0.54
	R	0.993	0.982	0.970	0.993	0.982	0.989	0.966
Sips	q_{mS} (mmol.g ⁻¹)	1.66	0.85	1.08	1.03	1.85	2.25	1.48
	K_S (L.mmol ⁻¹)	3.24	8.12	4.29	118	2.61	1.66	3.63
	n_S	1.33	2.25	2.31	0.44	1.46	2.17	1.60
	R	0.989	0.943	0.970	0.959	0.983	0.988	0.968

Tabla 5.2. Parámetros para los modelos de Langmuir, Freundlich, Toth y Sips en la adsorción de 4-nitrofenol sobre los carbones activados a 18°C.

Modelos		G	GN	GNA	GP	GC₁₀₇₃	GC₁₁₇₃	GC₁₂₇₃
Langmuir	q_{mL} (mmol.g ⁻¹)	2.03	1.78	1.90	2.04	2.11	2.41	2.17
	K_L (L/mmol)	33.9	25.1	17.9	37.3	54.4	92.4	87.3
	R	0.977	0.958	0.979	0.980	0.985	0.957	0.980
Freundlich	K_F (mg ^{-1-(1/n)} L ^{1/n} g ⁻¹)n	1.74	1.45	1.53	1.78	1.89	2.39	2.05
	n_F	3.90	3.92	3.73	3.93	4.06	3.91	4.01
	R	0.904	0.907	0.925	0.933	0.934	0.934	0.946
T	q_{mT} (mmol.g ⁻¹)	2.26	1.99	1.81	2.39	2.43	3.11	2.66

Modelos		G	GN	GNA	GP	GC ₁₀₇₃	GC ₁₁₇₃	GC ₁₂₇₃
	K _T	0.089	0.11	0.000	0.11	0.085	0.10	0.091
	m _T	0.59	0.58	5.30	0.51	0.52	0.43	0.45
	R	0.983	0.963	0.968	0.990	0.995	0.980	0.993
Sips	q _{ms} (mmol.g ⁻¹)	2.19	1.92	2.06	2.29	2.34	2.91	2.52
	K _S (L.mmol ⁻¹)	19.1	15.7	11.6	16.9	24.1	21.1	23.6
	n _S	1.38	1.39	1.35	1.51	1.49	1.67	1.65
	R	0.982	0.963	0.984	0.989	0.994	0.979	0.990

Tabla 5.3. Parámetros para los modelos de Langmir, Freundlich, Toth y Sips en la adsorción de 2,4-dinitrofenol sobre los carbones activados a 18°C.

Modelos		G	GN	GNA	GP	GC ₁₀₇₃	GC ₁₁₇₃	GC ₁₂₇₃
Langmuir	q _{mL} (mmol/g)	0.31	0.580	0.29	0.45	0.35	0.41	0.26
	K _L (L/mmol)	98.3	61.9	83.6	113	186	159	285
	R	0.982	0.991	0.937	0.996	0.977	0.967	0.931
Freundlich	K _F (mg ^{-1·(1/n)} L ^{1/n} g ⁻¹)	0.70	2.12	0.66	1.83	NC	1.57	NC
	n _F	2.0	2.0	2.0	2.0	NC	2.0	NC
	R	0.704	0.987	0.826	0.953	NC	0.778	NC
Toth	q _{mT}	0.30	1.72	0.61	2.37	-	-	-
	K _T	217	4.78	6.83	3E+08	-	-	-
	m _T	1.23	0.37	0.25	16.02	-	-	-
	R	0.982	0.990	0.944	NC	NC	NC	NC
Sips	q _{ms}	0.31	0.66	0.39	0.43	0.53	0.41	0.25
	K _S	95.9	28.5	5.94	197	6.67	139	3E+09
	n _S	1.00	1.14	1.89	0.91	1.92	1.02	0.25
	R	0.982	0.991	0.946	0.997	0.983	0.967	0.968

Tabla 5.4. Parámetros para los modelos de Langmir, Freundlich, Toth y Sips en la adsorción de ácido pícrico sobre los carbones activados a 18°C.

Modelos		G	GN	GNA	GP	GC ₁₀₇₃	GC ₁₁₇₃	GC ₁₂₇₃
Lang	q _{mL} (mmol/g)	1.66	1.39	1.36	1.49	2.03	2.03	1.72
	K _L (L/mmol)	1.65	0.80	1.81	2.63	2.83	2.54	2.43

Modelos		G	GN	GNA	GP	GC₁₀₇₃	GC₁₁₇₃	GC₁₂₇₃
	R	0.953	0.941	0.971	0.972	0.951	0.941	0.928
Freundlich	K_F ($\text{mg}^{-1} \cdot (\text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1})$)	0.937	0.547	0.773	0.983	1.469	1.396	1.116
	n_F	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	R	0.925	0.894	0.943	0.944	0.925	0.905	0.888
Toth	q_{mT}	1.13	0.83	1.01	1.13	1.43	1.41	1.26
	K_T	909	5240	7.76	5E+03	3330	833	2500
	m_T	10.1	55.9	3.79	9.58	6.47	5.82	7.59
	R	0.971	0.970	0.981	0.989	0.962	0.959	0.955
Sips	q_{mS}	1.14	0.83	1.02	1.14	1.42	1.40	1.26
	K_S	43.7	13.8	13.1	43.6	2030	2580	2.E+03
	n_S	0.411	0.361	0.547	0.411	0.289	0.268	0.255
	R	0.982	0.983	0.984	0.982	0.995	0.998	0.999

La estructura del grupo nitro puede ser representada como un híbrido de resonancia similar a las estructuras de los zwitteriones polares iónicos. La estructura híbrida contiene un átomo de nitrógeno cargado positivamente y dos átomos de oxígeno cargados negativamente; por lo tanto, el incremento de grupos nitro sobre el anillo del fenol incrementa su acidez como se observa en la Tabla 1.1 a partir de los valores de pKa y la carga parcial positiva sobre el nitrógeno del grupo $-\text{NO}_2$ causa una deficiencia electrónica en el anillo aromático que se incrementa a medida que lo hacen los grupos nitro sobre el anillo; teniendo en cuenta esto, la superficie aromática del carbón activado, sirve como fuente de electrones, es decir, que actúa como una base, por lo tanto, la presencia de una mayor superficie aromática como es el caso de las muestras carbonizadas favorecen la adsorción de los fenoles más sustituidos por interacción con el anillo aromático de estos produciendo interacciones energéticamente más homogéneas, mientras que la carga parcial positiva sobre el nitrógeno de los grupos nitro favorece las interacciones con los grupos en la superficie del carbón activado que tengan deficiencia electrónica dando paso a interacciones energéticas más heterogéneas.

Con respecto al ajuste de los datos de adsorción al modelo de Freundlich que es una ecuación exponencial que asume que la concentración de adsorbato se incrementa a

medida que lo hace la superficie de adsorbente, y no presenta un límite finito para concentraciones altas de soluto, se muestra para la adsorción de fenol (Tabla 5.1) correlaciones entre 0.739 y 0.978, para el 4-nitrofenol, entre 0.904 y 0.946, para el 2,4-dinitrofenol entre 0.704 y 0.987 para las muestras de carbón activado impregnadas (no presenta correlación para las muestras GC₁₀₇₃ y GC₁₂₇₃) y correlaciones para el ácido pícrico entre 0.888 y 0.944 indicando en todos los casos, un ajuste bajo de los datos de adsorción a este modelo comparado con Langmuir.

En relación al ajuste de los datos al modelo de Sips, (Tabla 5.1, Tabla 5.2, Tabla 5.3 y Tabla 5.4) es mayor comparado con los obtenidos para los modelos de Langmuir y Freundlich encontrándose entre 0.943 y 0.989 para el fenol, 0.963 y 0.994 para el 4-nitrofenol, 0.968 y 0.997 para el 2,4-dinitrofenol y entre 0.982 y 0.999 para el ácido pícrico; esto es consistente con el hecho de que este modelo de tres parámetros es apropiado para describir la adsorción de sistemas heterogéneos debido al parámetro n que cuando se acerca al valor de 1 hace que el modelo se transforme en el de Langmuir aplicable a superficies energéticamente homogéneas. Para el caso de las muestras en estudio, el parámetro n_S del modelo de Sips para la adsorción de fenol oscila entre 0.44 y 2.25 y los carbones activados para las que el parámetro n_S es más cercano a 1 son las muestras G y GC₁₀₇₃; para la adsorción de 4-nitrofenol, n_S se encuentra entre 1.31 y 1.67 siendo los más cercanos a 1 la muestra GP y el más lejano la muestra GC₁₁₇₃; para la adsorción de 2,4-dinitrofenol n_S está entre 0.25 y 1.92 siendo los más cercanos a 1 G y GC₁₁₇₃ y para el ácido pícrico entre 0.255 y 0.547 mostrando que las interacciones de todos los carbones activados con este soluto son heterogéneas; estos resultados son congruentes con los obtenidos a partir del modelo de Langmuir.

Con respecto al parámetro que se relaciona con la energía característica de adsorción K_S este disminuye en el orden GP > GN > GNA > G₁₂₇₃ > G > GC₁₁₇₃ > GC₁₀₇₃ para la adsorción de fenol, indicando que este se comporta como una base débil en la interacción con los carbones activados impregnados; en la adsorción de 4-nitrofenol K_S disminuye en el orden GC₁₀₇₃ > GC₁₂₇₃ > GC₁₁₇₃ > G > GP > GN > GNA indicando que el 4-nitrofenol se comporta como un ácido frente a las muestras carbonizadas; en la adsorción de 2,4-dinitrofenol K_S disminuye en el orden GC₁₂₇₃ > GP > GC₁₁₇₃ > G > GN > GC₁₀₇₃ > GNA ; es de resaltar que el incremento en la acidez de este compuesto fenólico por aumento de un grupo nitro, posiblemente hace que las cadenas polifosfatadas de la muestra GP se comporten como

una base. Finalmente, en la adsorción de ácido pícrico K_S disminuye en el orden $GC_{1273} > GC_{1173} > GC_{1073} > G > GP > GN > GNA$ indicando que el anillo fuertemente electrofílico del ácido pícrico tiene una interacción energética alta con los anillos aromáticos de las capas grafénicas. Estos resultados son consistentes con los obtenidos a partir del modelo de Langmuir. En cuanto a la capacidad máxima de adsorción dada por el parámetro q_{ms} el orden de adsorción es igual al obtenido a partir del modelo de Langmuir.

Con respecto al ajuste de los datos al modelo de Toth que es un modelo matemático válido para altos y bajos rangos de concentración de soluto, se encuentra que los coeficientes de correlación a este modelo para la adsorción de fenol se encuentran entre 0.966 y 0.993, para la adsorción de 4-nitrofenol entre 0.963 y 0.993, para la adsorción de 2,4-gonitrofenol entre 0.944 y 0.990 para las muestras impregnadas que correlacionan con este modelo y 0.955 y 0.989 para la adsorción de ácido pícrico, con lo cual se observa que los datos de adsorción presentan buenos ajustes a este modelo. En el modelo de Toth el parámetro m_T se relacionan con la heterogeneidad energética del sistema: y el parámetro K_T con la intensidad de las interacciones; el primero se asemeja a la constante n_S de Sips y de la misma manera a medida que este se acerca a 1 el modelo se aproxima al modelo de Langmuir para superficies energéticamente homogéneas; en relación con este parámetro se puede observar un comportamiento similar al obtenido para el parámetro K_S del modelo de Sips confirmando que las interacciones entre los compuestos fenólicos y los diferentes carbones activados en estudio son heterogéneas, en cuanto a la intensidad de las interacciones dada por el parámetro K_T los resultados son consistentes con los obtenidos con el modelo de Sips al igual que los valores obtenidos para la capacidad máxima de adsorción dada por el parámetro q_{mT} , y el parámetro q_{mL} del modelo de Langmuir.

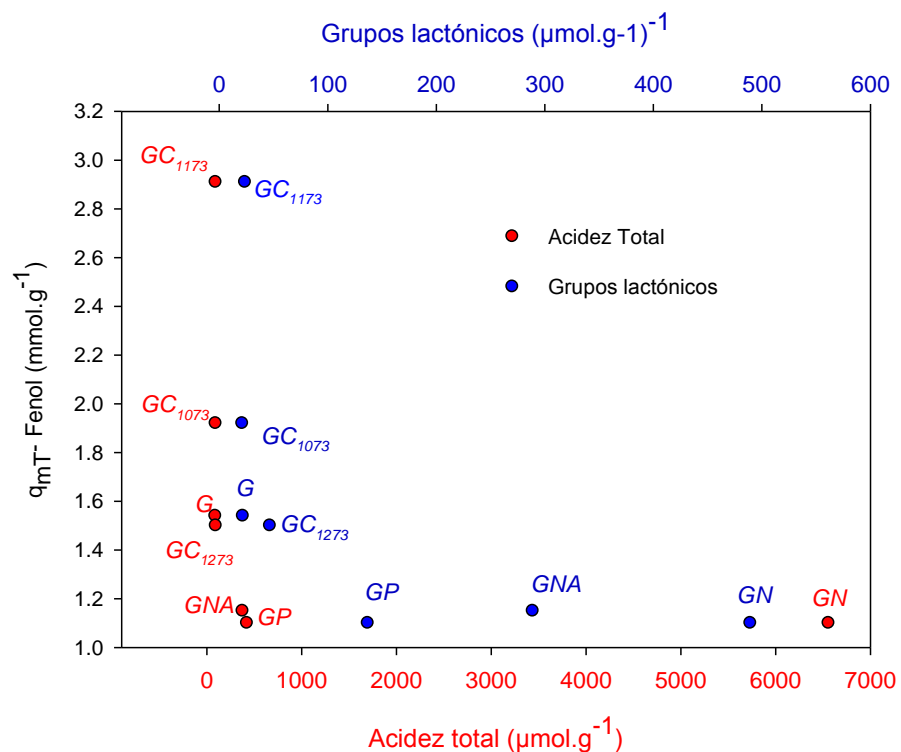
Finalmente, los resultados obtenidos indican que el carbón oxidado con ácido nítrico, GN es el que más adsorbe 2,4-dinitrofenol, mientras que el carbón activado carbonizado a 1173 K, G_{1173} es el que presenta mejores adsorciones de fenol, 4-nitrofenol y ácido pícrico

5.2 Efecto de los parámetros texturales y químicos sobre la adsorción de los compuestos fenólicos.

La Figura 5.2 muestra la relación entre la acidez total de los carbones activados y la capacidad máxima de adsorción de fenol y además, la relación entre esta y el contenido

de grupos lactónicos determinados a partir de las titulaciones Boehm; en esta se puede observar que los valores más altos de adsorción de fenol se presentan para las muestras con valores más bajos de acidez este comportamiento es igual para los demás solutos. La acidez en un carbón activado se presenta por la presencia de grupos oxigenados en la superficie, dentro de los cuales se encuentran los grupos lactónicos que como se observa en la Figura 5.2, presentan el mismo comportamiento que los grupos ácidos; este comportamiento sugiere que la adsorción de estos compuestos fenólicos se ve desfavorecida por la presencia de grupos ácidos y en especial por la presencia de grupos lactónicos.

Figura 5.2. Relación entre la acidez total, los grupos lactónicos y la capacidad de adsorción de fenol calculada a partir del modelo de Toth.



La adsorción de compuestos fenólicos depende del pH de la solución debido a la presencia de grupos funcionales capaces de ionizarse en la superficie del adsorbente y en el adsorbato. El pH de punto de carga cero pH_{PZC} indica el pH de la solución al cual el carbón activado presenta carga neutra, con lo cual es posible conocer la carga del adsorbente a distintos valores de pH; cuando el pH de equilibrio es mayor que el pH_{PZC} , la carga del

carbón activado es negativa, por el contrario, para valores de pH de equilibrio menores al pH_{PZC} la carga del sólido es positiva.

En la Tabla 5.5 se presentan los valores de pH en el equilibrio para la adsorción de los compuestos fenólicos sobre los carbones activados; en relación al fenol, es posible observar que en todos los casos, la adsorción se llevó a cabo a valores de pH inferiores al pK_a 9.95 del fenol, y al comparar los valores de pH_{PZC} para los carbones activados presentados en la Tabla 4.2 con los valores de pH en el equilibrio, es posible observar que para las muestras G, GNA, GP estos valores de encuentran entre 6.53 y 7.45, por lo que los grupos funcionales sobre la superficie de estos, en promedio presentan carga neutra o ligeramente negativa (proveniente de grupos ácidos desprotonados), debido a que el pH de la solución es mayor al pH_{PZC} o igual, y la diferencia entre los pHs de equilibrio para estas muestras no es significativa; por otro lado, los grupos funcionales unidos a las superficies de los carbones activados GC_{1073} , GC_{1173} y GC_{1273} están cargados positivamente pues el pH en equilibrio es menor que el pH_{PZC} . Con relación al fenol, a partir el pK_a , el 50% se encuentra en forma de fenóxido y el 50% en forma de fenol; a partir de la ecuación de Hendersson-Hasselbach y usando un valor promedio de pH de equilibrio de 7.3, se estima que el 98% del fenol se encuentra en forma de fenol; de acuerdo con esto, es posible observar que para las muestras con carga superficial neutra o ligeramente negativa, la interacción del fenol y la superficie de los carbones activados depende de interacciones no iónicas como puentes de hidrógeno, aceptor-donor de electrones o interacciones π - π . En cuanto a las muestras cargadas positivamente, la adsorción va a depender de la polaridad y concentración del adsorbato; en el caso del fenol que presenta una polaridad más baja que el agua, se presenta una competencia entre el solvente y el adsorbato por los sitios activos, donde la mayor afinidad por el adsorbente la presenta el agua; sin embargo, al aumentar las moléculas de fenol en el sistema el equilibrio se desplaza hacia la formación de interacciones fenol-adsorbente.

Tabla 5.5. pH de equilibrio para la adsorción de los compuestos fenólicos sobre los carbones activados.

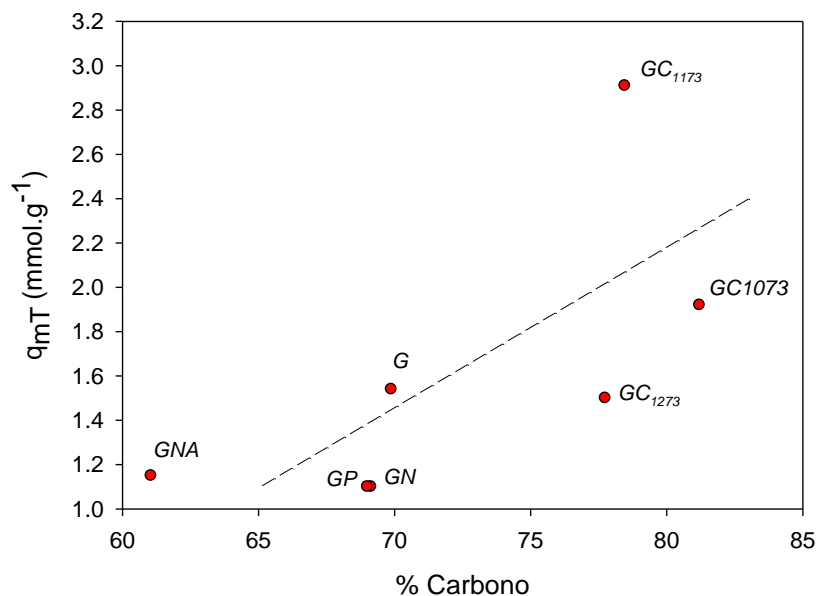
Muestra	pH de equilibrio						
	G	GN	GNA	GP	GH8	GH9	GH10
Fenol	7.48	6.53	7.42	7.12	7.61	7.80	7.63
4-nitrofenol	6.64	3.38	5.12	4.05	7.04	7.55	7.30
2,4-dinitrofenol	7.30	4.57	6.61	5.83	7.80	7.77	7.60
Ácido pícrico	4.85	3.44	3.99	4.18	7.90	7.61	7.75

El 4-Nitrofenol tiene un pKa de 7.15, y el pH de equilibrio para la adsorción sobre el carbón activado G fue de 6.5, por lo tanto el 18% del adsorbato se encuentra ionizado, así mismo a este pH la carga del carbón activado es levemente negativa, por lo tanto las moléculas de fenol no ionizadas interactúan con los grupos superficiales por interacciones de van der Waals pero se generan repulsiones en el sistema adsorbato- adsorbente debido al porcentaje de moléculas ionizadas con carga negativa. En cuanto al carbón activado modificado con ácido nítrico GN el pH promedio de la solución en equilibrio es 3.39, por lo tanto, el adsorbato se encuentra en un 99.9% en su forma no ionizada y la superficie presenta carga positiva, de manera semejante al caso del fenol, se pueden presentar competencias entre el solvente y el adsorbato por los sitios activos. En los carbones activados sometidos a tratamiento térmico el pH de equilibrio es aproximadamente 7.5, a este pH el 4-Nitrofenol se encuentra en un 69.2% en forma ionizada y la superficie de los carbones es levemente negativa, por esta razón se presentan repulsiones entre los carbones activados y el adsorbato.

El 2,4-dinitrofenol tiene un pKa de 4.09 y un pH promedio en las soluciones en equilibrio de 7.5 para los todos los carbones activados excepto en el carbón activado oxidado GN cuyo pH de equilibrio fue de 4.6, bajo estas condiciones el adsorbato se encuentra de forma ionizada un 100 y 83.7 % respectivamente, así mismo todos los carbones activados presentan carga levemente negativa y por lo tanto se presentan repulsiones en el sistema, aunque en el carbón GN el porcentaje de moléculas de adsorbato sin disociar puede formar interacciones no electrostáticas con el carbón activado.

Finalmente, en el caso del ácido pícrico, este adsorbato se encuentra disociado el 100% dado que su pK_a es de 0.29. Las interacciones formadas con el adsorbente dependerán de pH_{PZC} de cada carbón.

Figura 5.3. Relación entre el contenido de carbono y la capacidad de adsorción máxima para el fenol

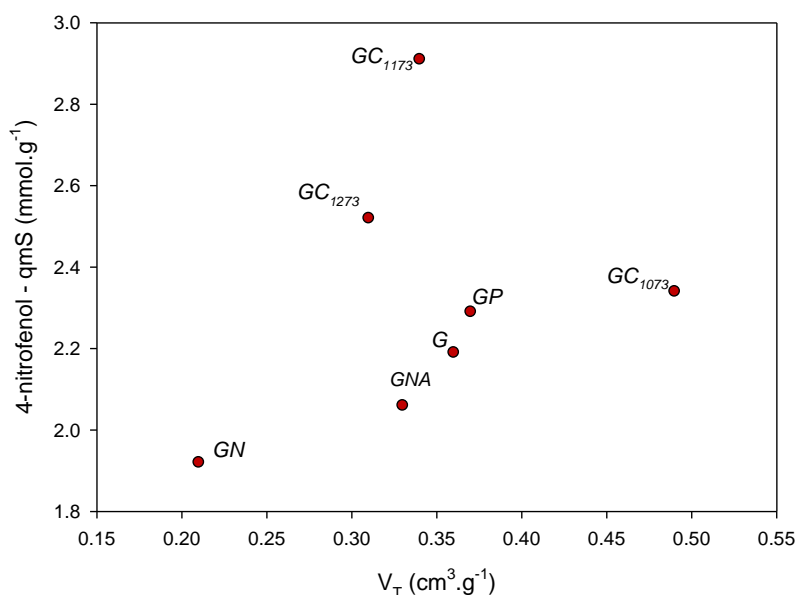


En la Figura 5.3 relaciona el contenido de carbono de las muestras obtenido a partir del análisis elemental y la capacidad máxima de adsorción q_{mT} , para la adsorción de fenol, aquí se puede observar una relación directa entre el contenido de carbono de la muestra y la capacidad máxima de adsorción; se observa también, que las muestras con un mayor contenido de carbono son las carbonizadas que como se encontró poseen mayor contenido de anillos aromáticos apilados en capas; estos resultados confirman que la adsorción de fenol sobre los carbones activados se da preferencialmente por interacciones π - π entre los electrones π del anillo aromático del fenol y los de los anillos aromáticos de las capas grafénicas en el carbón activado. Esta tendencia se presenta para los cuatro solutos.

En la Figura 5.4 se relaciona el volumen total de poro determinado a partir de las isotermas de adsorción de N_2 a 77 K con la cantidad adsorbida de 4-nitrofenol como un ejemplo del comportamiento de los solutos frente a este parámetro. Como se puede observar en general hay un incremento en la cantidad de 4-nitrofenol adsorbida a medida que se

incrementa el volumen total de poro, como ya se había mencionado en el Capítulo 3, el volumen total de poro, más del 90% corresponde a microporos, esto indica que la estructura microporosa favorece las interacciones entre los compuestos fenólicos debido a que estos permiten que la distancia entre el soluto y los sitios activos en la superficie del carbón activado se acorte incrementando así la posibilidad de interacciones entre estos y por lo tanto la intensidad de las interacciones

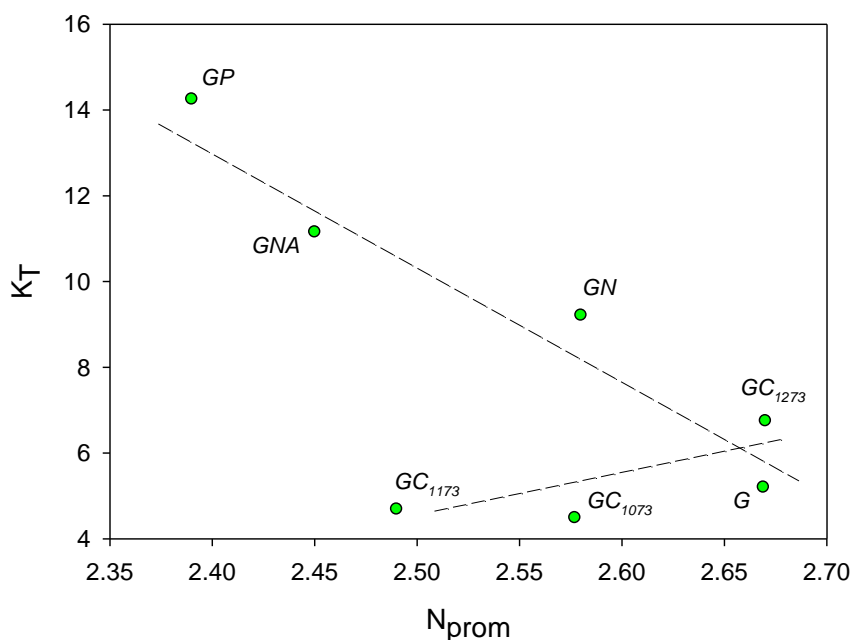
Figura 5.4. Relación entre el volumen total de poro V_T y la cantidad máxima adsorbida de 4-nitrofenol q_{mS}



En la Figura 5.5 se relacionan el promedio de capas aromáticas por apilamiento determinado a partir de los patrones de difracción de rayos X con el parámetro K_T del modelo de Toth; para la adsorción de fenol, en esta se pueden observar dos tendencias: una para las muestras funcionalizadas en la cual la intensidad de las interacciones incrementa con la disminución en el promedio de capas aromáticas por apilamiento y otra para las muestras carbonizadas en donde la energía característica de adsorción se incrementa con el aumento del número de capas aromáticas por apilamiento; en el primer caso, el comportamiento podría atribuirse a que el incremento de apilamientos incrementa el contenido de grupos oxigenados en los bordes de las capas gráficas, lo que dificultaría el acceso del fenol a los sitios de adsorción mientras que en el caso de las muestras carbonizadas, el incremento de las capas aromáticas puede favorecer las interacciones π -

π entre el anillo del fenol y de los demás compuestos fenólicos en estudio y las capas grafénicas que es uno de los mecanismos propuestos para la adsorción de fenol sobre carbones activados [9].

Figura 5.5. Relación entre el promedio de capas apiladas y el parámetro K_T



5.3 Evaluación de las interacciones entre los carbones activados y los-compuestos fenólicos en solución acuosa mediante la determinación de la entalpía de inmersión

Para estudiar la interacción de los compuestos fenólicos con los carbones activados se presenta la entalpía de inmersión de estos en soluciones de fenol entre 20 a 1000 mg.L⁻¹ utilizando una modificación al modelo de Langmuir propuesta por Kirk y colaboradores [56] que permite estudiar las interacciones específicas impulsadas entálpicamente y no específicas en donde la adsorción ocurre entre la superficie fundamental del carbón activado y las partes no polares de las moléculas mediante enlaces hidrofóbicos, sobre la superficie del carbón activado; los resultados obtenidos de la adsorción durante la experiencia calorimétrica se comparan con la adsorción obtenida hasta alcanzar el equilibrio.

El modelo modificado de Langmuir utilizado para la evaluación de los resultados de adsorción está dado por la siguiente ecuación

$$q_e = \frac{K'_1 K'_2 C_e}{1 + K_1 C_e} + K_{HB} \quad (5-1)$$

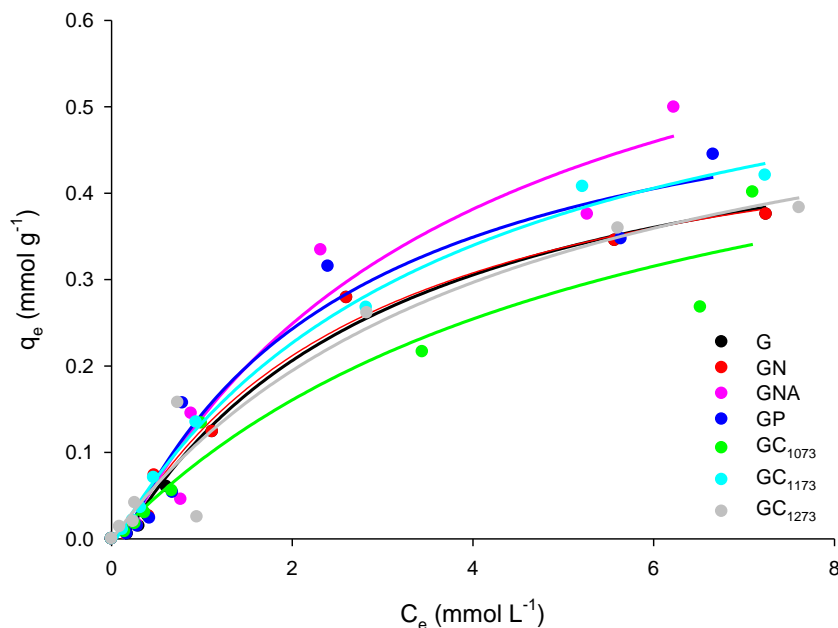
Donde q_e (mmol.g^{-1}) es la cantidad de fenol adsorbida en el equilibrio, C_e (mmol.L^{-1}), es la concentración final de fenol en la solución, K'_1 (L.mmol^{-1}) es una constante de afinidad que se relaciona a la cantidad de grupos polares en la superficie del carbón activado, K'_2 (mmol.g^{-1}) es la capacidad de adsorción del adsorbente por el soluto, y K_{HB} (mmol.g^{-1}) es una constante que permite determinar la adsorción no específica mediante enlaces hidrofóbicos entre las partes no polares del adsorbato y la superficie de carbón basal.

Durante la experiencia calorimétrica, la adsorción de fenol sobre los carbones activados se realizó por un periodo de 2 horas que corresponde al tiempo de una medición calorimétrica

Las isotermas de adsorción de fenol sobre los carbones activados obtenidas durante las determinaciones calorimétricas ajustadas al modelo de Langmuir modificado, se muestran en la

Figura 5.6; como se observa, la adsorción de fenol sobre los carbones activados durante las primeras dos horas del proceso de adsorción se asemeja a isotermas tipo L o Langmuir de acuerdo con la clasificación establecida por Giles para la adsorción sólido-líquido [106] que indicaría que no se presenta fuerte competencia del agua con el soluto por los sitios de adsorción y hay atracción entre las moléculas de adsorbato.

Figura 5.6. Isotermas de adsorción de fenol desde solución acuosa para el proceso de adsorción en el calorímetro.



¹Las líneas corresponden al ajuste de los datos al modelo de Langmuir modificado.

En la Tabla 5.6 se presentan los parámetros resultantes del ajuste de los datos de adsorción obtenidos durante la determinación calorimétrica al modelo modificado de Langmuir; se observa al comparar los valores de las constantes relacionadas con la capacidad de adsorción q_{mL} del modelo de Landmuir Tabla 5.1 y K'_2 del modelo de Langmuir modificado, que durante las dos horas de la determinación calorimétrica, el valor de adsorción más alto se obtiene para el carbón activado, GNA, y que la adsorción más baja se presenta para el carbón activado sometido a oxidación con ácido nítrico GN. Al final de cada proceso calorimétrico se determinó el pH de la solución de fenol para cada punto de la isoterma, encontrando un incremento entre 6.5 para la concentración de fenol de 20 mg.L⁻¹ hasta 7.6 para la solución de 1000 mg.L⁻¹ para la adsorción sobre la muestra GNA. Teniendo en cuenta el pH_{PZC} para el carbón activado de 7.41 y el valor de pK_a para el fenol de 9.95, durante la calorimetría, la superficie del carbón activado GNA se va desprotonando con el incremento de la concentración de fenol en la interface hasta quedar ligeramente negativa mientras que el fenol a estos valores de pH se encuentra protonado; esta condición permite que el nitrógeno de algunos grupos nitrogenados presentes en carbón activado, se comporten como una base de Bronsted-Lowry aceptando los protones

a partir del par de electrones no apareados que posee, tanto del agua como del fenol que en este caso se comportan como ácidos.

Tabla 5.6. Parámetros de ajuste al modelo de Langmuir modificado para la adsorción de fenol desde solución acuosa durante la calorimetría de 2 horas.

Muestra	Modelo Modificado de Langmuir			
	K'_1	K'_2	K_{HB}	R
	L·mmol ⁻¹	mmol·g ⁻¹	mmol·g ⁻¹	
G	0.336	0.578	-0.0263	0.993
GN	0.359	0.559	-0.0216	0.993
GNA	0.270	0.786	-0.0271	0.977
GP	0.400	0.621	-0.0332	0.976
GC ₁₀₇₃	0.183	0.606	-0.0018	0.967
GC ₁₁₇₃	0.273	0.668	-0.0096	0.997
GC ₁₂₇₃	0.229	0.623	-0.0010	0.967

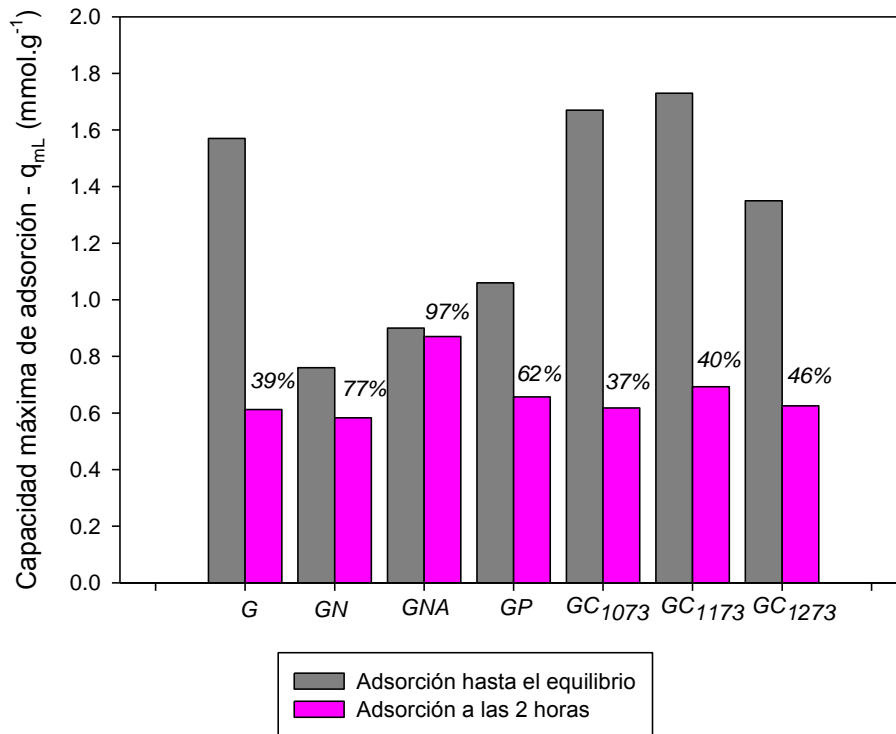
En la Tabla 5.6 se muestran también los valores de la constante K_{HB} del modelo de Kirk que representa las interacciones no específicas entre adsorbente y adsorbato para la cual los valores obtenidos son bajos y negativos, lo que podría asociarse a interacciones del fenol con el solvente o con otras moléculas de fenol e interacciones del agua con los grupos superficiales mediante puentes de hidrógeno que competirían con el fenol por los sitios activos sobre la superficie, con lo cual, la constante K_{HB} además de representar las interacciones no específicas entre el adsorbente y el adsorbato, podría también indicar la presencia de interacciones entre el soluto, entre el soluto y el solvente y entre el solvente y la superficie.

Los valores más negativos para K_{HB} se obtuvieron para los carbones que tienen mayor número de grupos oxigenados en la superficie, es decir, las muestras G, GN, GNA y GP mientras que los valores menos negativos se obtuvieron para las muestras carbonizadas GC₁₀₇₃, GC₁₁₇₃ y GC₁₂₇₃, estos resultados están de acuerdo con los obtenidos por Kirk y colaboradores, que muestran que la constante K_{HB} se incrementa en la medida en que la fracción de superficie descubierta de carbón lo hace [56].

Se observa que, las muestras que presentaron las capacidades de adsorción más altas son GC₁₁₇₃ > GC₁₀₇₃ > G > GC₁₂₇₃ como ya se había observado; y las menores capacidades de adsorción de fenol fueron GN < GNA < GP. La principal diferencia entre estos dos

grupos de carbones es que el primero corresponde a las muestras que fueron carbonizadas y al carbón de partida y que poseen una mayor porción de superficie gráfenica debido al proceso de carbonización, mientras que el segundo grupo corresponde a los carbones activados que fueron impregnados y que por lo tanto contienen un mayor número de grupos oxigenados en la superficie; estos resultados indican que la adsorción inicial es específica entre el soluto y los grupos oxigenados en la superficie mientras que las interacciones no específicas hidrofóbicas entre el soluto y la superficie de los carbones activados requiere de mayor tiempo.

Figura 5.7. Comparativo de la capacidad máxima de adsorción q_{mL} del modelo de Langmuir durante la determinación calorimétrica y hasta llegar al equilibrio.



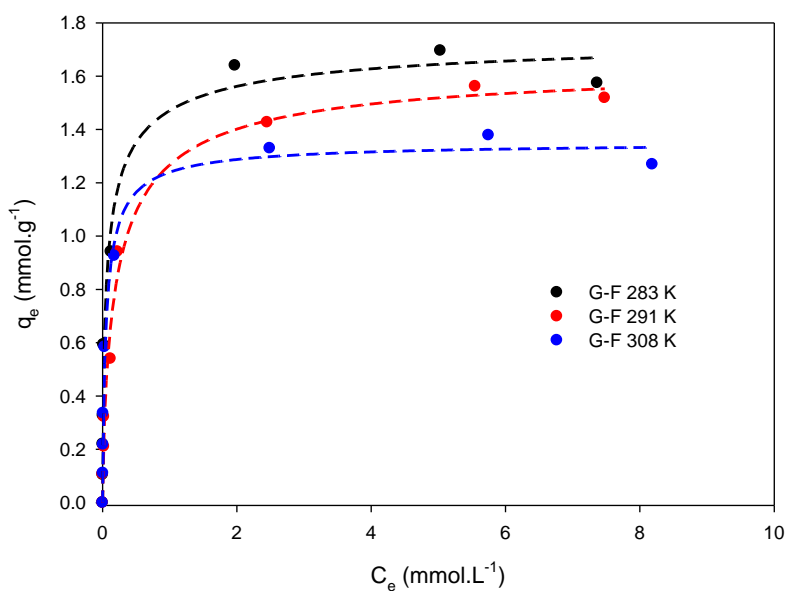
Según VanDer Kamp [107], los enlaces hidrofóbicos son procesos impulsados entrópicamente, y son el resultado de la pérdida de agua alrededor de las partes no polares de las moléculas de adsorbato mientras que la adsorción específica es un proceso impulsado entálpicamente.

Un resultado interesante que se observa en la Figura 5.7 al comparar las capacidades máximas de adsorción q_{mL} del modelo de Langmuir durante el proceso calorimétrico con

los valores obtenidos hasta el equilibrio, es que para la muestra GNA la adsorción en el calorímetro se llevó a cabo en un 97%, esto sugiere que la determinación del calor transferido mediante la calorimetría de inmersión para esta muestra corresponde casi a la totalidad de la energía producida durante todo el proceso de adsorción, indicando que la adsorción de fenol sobre el carbón GNA durante las dos primeras horas de adsorción se da por interacciones específicas y que estas se dan por vía entálpica como se observa en la Figura 5.7

5.4 Efecto de la temperatura sobre la capacidad de adsorción de los compuestos fenólicos.

Figura 5.8. Adsorción de fenol desde solución acuosa sobre carbón activado granular G a diferente temperatura¹.



¹ Las líneas corresponden al ajuste de los datos de adsorción al modelo de Sips.

En la Figura 5.8 se presentan las isothermas en solución acuosa obtenidas para la adsorción de fenol sobre el carbón activado de partida G a las tres temperaturas de trabajo ajustadas al modelo de Sips con el propósito de obtener la capacidad máxima de adsorción, la constante del proceso y el parámetro de heterogeneidad para dicho modelo. El comportamiento de las curvas es típico de las isothermas tipo L o Langmuir que de acuerdo con la clasificación establecida por Giles, [106] es aplicable a la adsorción gas-sólido y líquido-sólido, y que se presenta cuando las moléculas adsorbidas no se disponen

verticalmente y no existe fuerte competencia entre el agua y el fenol por los sitios de adsorción, también puede indicar que existe fuerte atracción entre las moléculas de fenol; además, se puede observar que la adsorción de fenol se ve favorecida con la disminución de la temperatura, este hecho es atribuible a que la adsorción de fenol sobre carbón activado es un proceso exotérmico y a que la entropía se ve desfavorecida con la disminución de la temperatura.

En la Tabla 5.7 se resumen los parámetros obtenidos para el modelo de Sips al que se ajustan los datos experimentales de adsorción del fenol sobre el carbón activado G a las temperaturas de trabajo.

Tabla 5.7. Parámetros del modelo de Sips para la adsorción de fenol sobre el carbón activado G.

Parámetros	q_{ms} (mmol.g ⁻¹)	n_s	K_s (L mmol ⁻¹)	R
283 K	1.75	1.548	12.87	0.993
291 K	1.50	1.269	5.68	0.993
308 K	1.28	1.082	4.79	0.996

En la Tabla 5.7 se puede observar que la adsorción de fenol sobre el carbón activado G se ajusta al modelo de Sips con coeficientes de correlación entre 0.993 y 0.996. Se puede observar también que la adsorción a distintas temperaturas modifica la capacidad máxima de adsorción q_{ms} en el orden 283 K > 291 K > 308 K; con respecto a la heterogeneidad del sistema dada por el parámetro n_s , los valores obtenidos están por encima de 1; indicando que la heterogeneidad energética del sistema adsorbente-adsorbato, disminuye con el incremento de la temperatura de adsorción, en cuanto a la constante K_s relacionada con a la favorabilidad del proceso se observa la dependencia de este parámetro con la temperatura de adsorción.

Para estudiar la dependencia de la temperatura a partir de las isothermas de adsorción a diferentes temperaturas, a partir de los parámetros K_s y n_s del modelo de Sips se utilizó la Ecuación (3-1) y los datos de adsorción a las tres temperaturas para determinar el parámetro Q encontrando un valor de 25739 J.mol⁻¹ como una medida del calor de adsorción, utilizando como temperatura de referencia 291 K; a partir de la ecuación (3-2)

para determinar la constante α y finalmente , la Ecuación (3-3) permite obtener el calor isostérico como una función de la concentración de equilibrio; los valores obtenidos para la adsorción de fenol.

Tabla 5.8. Calores isostéricos y entalpías de inmersión para la adsorción de fenol.

Fenol (mg.L ⁻¹)	- ΔH_{isost} (J.mol ⁻¹)	- ΔH_{inm} (J.mol ⁻¹)
20	42380	27.9
40	34871	23.1
60	30388	17.1
100	23971	16.1
200	18198	15.5
500	11166	15.0
800	9135	22.6
1000	8298	19.7

En la Tabla 6.6 se observan los valores obtenidos para el cálculo del calor isostérico a partir de las isothermas de adsorción de fenol a las tres temperaturas y además se presentan los valores obtenidos para las entalpías de inmersión del carbón activado G en las soluciones de fenol obtenidos a partir de la calorimetría de inmersión; cómo se puede observar, en ambos casos los valores obtenidos corresponden a procesos exotérmicos y de acuerdo con los valores que se observan para las entalpías de inmersión el proceso de adsorción produce energías del orden de 20 J.mol⁻¹ correspondientes a fisorciones y por lo tanto, a un proceso reversible; en cuanto a la diferencia en el orden de magnitud entre los calores isostéricos y los calores de inmersión esto puede atribuirse a que los últimos corresponden al resultado total de la energía producida en las interacciones adsorbente-adsorbato, adsorbente-solvente y adsorbente-solvente, mientras que el calor isostérico está asociado solo al proceso de adsorción; no obstante, los valores obtenidos por los dos métodos tienen la misma tendencia mostrando que en general disminuyen con el incremento en la concentración de fenol, lo que sugiere que la energía transferencia en forma de calor entre el adsorbente y el adsorbato disminuye a medida que la superficie del adsorbente se satura.

6. Capítulo 6. Estudios de adsorción en fase gas

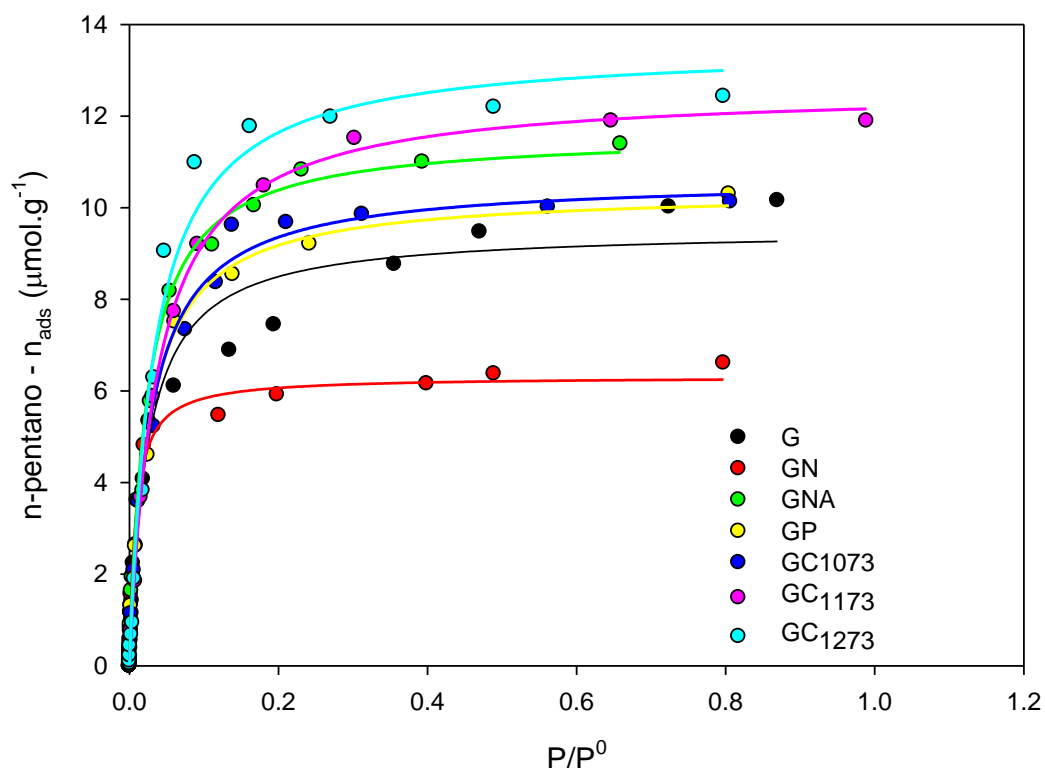
En este Capítulo se presentan los resultados de adsorción de los compuestos orgánicos volátiles n-pentano, n-hexano, n-heptano n-octano y n-nonano desde fase vapor, así como los resultados de la adsorción de CO₂ desde lecho fijo sobre los carbones activados analizando la influencia de los parámetros texturales sobre la capacidad de adsorción y el efecto de las características de los carbones sobre la velocidad de adsorción.

6.1 Adsorción de n-pentano, n-hexano, n-heptano n-octano y n-nonano sobre los carbones activados desde fase gaseosa.

En la Figura 6.1 se presentan las isothermas de adsorción de n-pentano sobre los carbones activados en estudio; aquí se puede observar que en todos los casos se obtienen isothermas cóncavas con respecto al eje de abscisas en donde a bajas presiones de equilibrio los valores de adsorción se incrementan rápidamente hasta llegar a un plato en donde el incremento en la cantidad adsorbida permanece casi constante con el aumento de la presión relativa; este comportamiento es el mismo obtenido en la adsorción de los compuestos fenólicos descrita en el Capítulo 5 y en la adsorción de N₂ y CO₂ en la caracterización de los carbones activados, lo cual sugiere que la adsorción de los hidrocarburos se realiza en los microporos formando una monocapa. Adicionalmente, se observa que la adsorción del n-pentano incrementa en el orden GN < G < GP < GC₁₀₇₃ < GNA < GC₁₁₇₃ < GC₁₂₇₃; como se mostró a partir de la caracterización de las muestras, los adsorbentes GN y GP que presentan bajas adsorciones de hidrocarburos, presentan pérdida en el contenido de microporos (Tabla 4.1), incrementos en los valores de acidez representado en su mayoría por grupos lactónicos (Tabla 4.2), incremento en la estructura

amorfa (Figura 4.7) y del número de capas aromáticas por apilamiento (Figura 4.8) como resultado de la destrucción de la estructura microporosa por oxidación con el HNO_3 y el H_3PO_4 respectivamente, mientras que los adsorbentes GC_{1073} , GNA, GC_{1173} y GC_{1273} presentan incrementos en los valores de radio de poro (Tabla 4.1), grupos básicos (Tabla 4.2), estructura apilada (Figura 4.8), cristalinidad representada en valores más altos de la relación I_D/I_G en los espectros Raman (Tabla 4.4), e incremento del contenido de carbono (Tabla 4.3) en el caso de los adsorbentes carbonizados GC_{1073} , GC_{1173} y GC_{1273} ; todas estas modificaciones como resultado de las carbonizaciones y el incremento en el contenido de nitrógeno de la muestra GNA..

Figura 6.1. Isotermas de adsorción de n-pentano sobre los carbones activados¹.



¹ Las líneas corresponden al ajuste de los datos de adsorción al modelo de Langmuir.

Teniendo en cuenta los valores de tamaño molecular de los hidrocarburos en estudio resumidos en la Tabla 1.2, se observa que presentan longitudes entre 6 y 12 Å y diámetro inferior a 2 Å por lo tanto, tienen más de una posibilidad de entrada hacia los microporos y

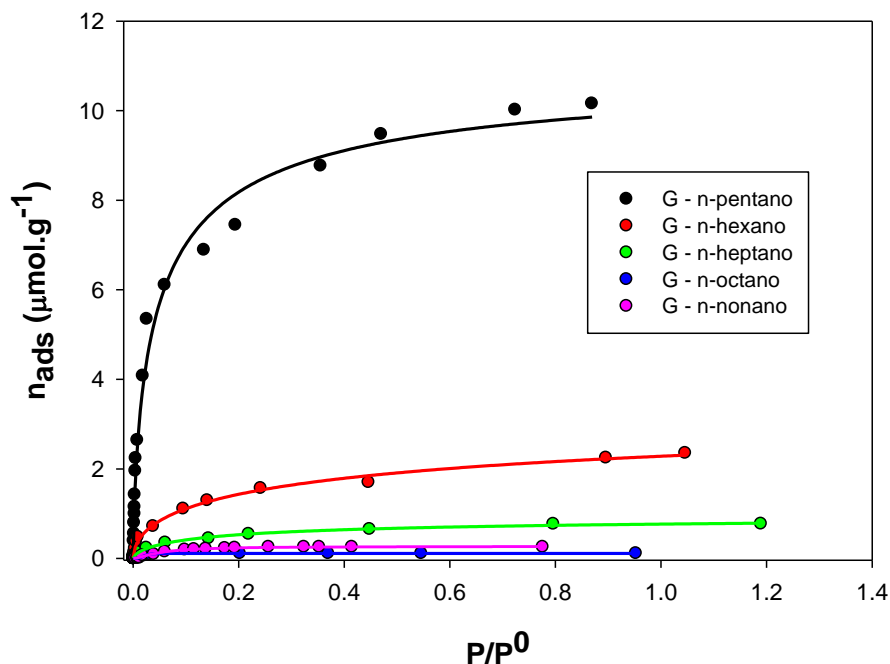
podrían adoptar distintas conformaciones debido a la rotación de los enlaces C-C de la cadena alifática; esta característica hace que no solo los materiales adsorbentes requieran una alta microporosidad sino que también es necesario que las vías de acceso hacia los microporos (macro y mesoporos) sean suficientes como en el caso de los adsorbentes GC₁₀₇₃, GC₁₁₇₃ y GC₁₂₇₃. En relación con el contenido de grupos básicos, estos generan dipolos permanentes sobre la superficie del carbón activado que frente a los hidrocarburos pueden inducir a un dipolo e incrementar las interacciones dipolo permanente-dipolo inducido de van der Waals aumentando así la interacción de los hidrocarburos con la superficie; este es el caso de las muestras carbonizadas que como ya se mencionó presentan los contenidos más altos en grupos básicos; en cuanto a la muestra GNA que también presenta un mayor contenido de grupos básicos que la muestra G el incremento en la adsorción es atribuible al aumento en el contenido de nitrógeno sobre la superficie en un 527% en relación con el carbón activado G (Tabla 4.3) con lo cual en este caso también se favorecen las interacciones de van der Waals entre los hidrocarburos y el par de electrones desapareados en el nitrógeno. Con respecto al incremento de la capacidad de adsorción de las muestras en relación con la estructura apilada, la estructura cristalina y el contenido de carbono, estas características podrían permitir el incremento de las interacciones dipolo inducido-dipolo inducido entre la superficie del carbón activado y la cadena carbonada de los hidrocarburos.

Con el fin de evaluar el comportamiento de un adsorbente frente a los diferentes adsorbatos, en la Figura 6.2 se presentan las isotermas de adsorción de los hidrocarburos sobre el carbón activado G, esta comparación permite ver la relación entre el incremento de la longitud de la cadena carbonada del hidrocarburo sobre su capacidad para ingresar a través de los macroporos y mesoporos hasta la estructura microporosa del carbón y adsorberse; como se observa, la cantidad adsorbida incrementa en el orden n-pentano > n-hexano > n-heptano > n-octano > n-nonano.

Como se puede observar en la Tabla 1.2 el incremento de un grupo $-CH_2-$ en la cadena carbonada del hidrocarburo, implica un incremento en la longitud de la cadena entre 1.25 y 1.27 Å esto, puede ocasionar taponamiento de las entradas hacia los microporos dependiendo de la forma como la molécula se oriente, y a medida que la longitud de la cadena se incrementa, también lo hace su capacidad para taponar las vías de acceso haciendo que la difusión hacia los microporos se dificulte; por lo tanto, la adsorción de

estos hidrocarburos además de estar relacionada con la microporosidad, estructura cristalina, apilamiento de las capas aromáticas, incremento en basicidad y el contenido de grupos nitrogenados en la superficie como ya se discutió, también depende de la forma como la molécula se orienta para ingresar hacia los microporos.

Figura 6.2. Adsorción de los hidrocarburos aromáticos sobre carbón activado G.



Con el fin de evaluar el efecto que tiene el incremento en la longitud de la cadena carbonada de los hidrocarburos, en la Figura 6.3 se presentan las isoterma para la adsorción del n-nonano que es el hidrocarburo con la cadena más larga de la serie sobre los carbones activados G, GN, GNA, GC₁₀₇₃ y GC₁₁₇₃ que tienen diferentes características de porosidad y química superficial; aquí se puede observar que la muestra GNA en la cual las interacciones tipo dipolo permanente-dipolo inducido entre el carbón activado y el hidrocarburo pueden ser mayores que en los demás adsorbentes debido al incremento en el contenido de grupos nitrogenados, presenta incremento en la cantidad adsorbida a presiones relativas altas en comparación con los otros carbones activados; esto puede sugerir que el incremento de las interacciones dipolo permanente-dipolo inducido podría

ocasionar el estiramiento de las cadenas hidrocarbonadas haciendo que el ingreso de estas hacia los microporos se facilite.

Figura 6.3. Isotermas para la adsorción de n-nonano sobre los carbones activados G, GN, GNA, GC₁₀₇₃ y GC₁₁₇₃.

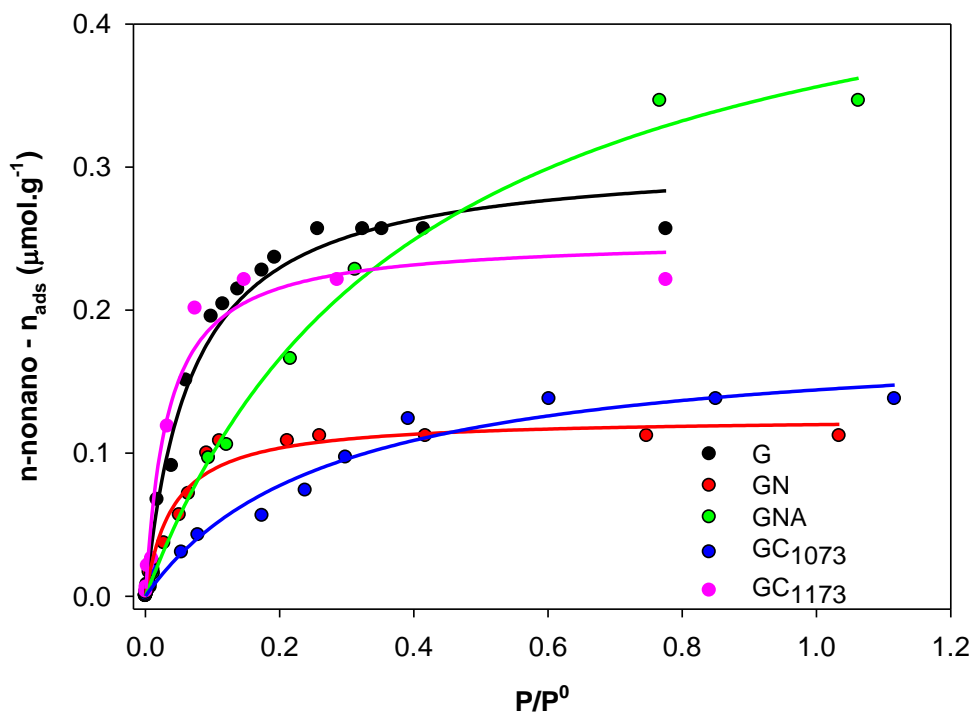


Tabla 6.1. Ajuste de las adsorciones de los solventes sobre los carbones activados al modelo de Freundlich.

Parámetro	n-pentano	n-hexano	n-heptano	n-octano	n-nonano
KF	9.75	2.46	0.65	0.16	0.16
($\text{mg}^{-1-(1/n)} \text{L}^{1/n}\text{g}^{-1}$)	19.67	2.65	1.12	0.42	0.43
nF	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
R	0.878	0.493	0.871	0.82	0.793
	0.929	9.975	0.982	0.988	0.989

Tabla 6.2. Ajuste de las adsorciones al modelo de Langmuir.

Parámetro	n-pentano	n-hexano	n-heptano	n-octano	n-nonano
q_{mL} (mmol.g ⁻¹)	13.523	2.41	1.34	0.52	0.50
	6.312	1.58	0.53	0.12	0.13
K_L (L.mmol ⁻¹)	27.36	7.47	3.38	3.21	2.50
	123.20	9.37	22.7	35.1	30.6
R	0.999	0.986	0.999	0.965	0.986
	0.991	0.992	0.991	0.972	0.998

La Tabla 6.1 muestra el ajuste de los resultados de adsorción de los solventes sobre los carbones activados al modelo de Freundlich y la Tabla 6.2 los respectivos ajustes al modelo de Langmuir. En el ajuste al modelo de Freundlich se observa que en todos los casos las adsorciones son procesos satisfactorios al presentar valores de n_F superiores a 1 y en cuanto al parámetro K_F relacionado con la capacidad de adsorción se observa como la cantidad adsorbida disminuye con el incremento de la cadena carbonada, este mismo comportamiento se evidencia al observar los valores del parámetro relacionado con la capacidad de adsorción en el modelo de Langmuir q_{mL} en donde se observa que en relación con la adsorción de n-pentano, la cantidad adsorbida de n-hexano disminuye entre 75 y 82%, la de n-heptano entre 90 y el 92% y las de n-octano y n-nonano entre el 96 y el 98%- Para todos los casos, las mayores adsorciones se obtuvieron sobre el carbón activado carbonizado GC₁₂₇₃ y los valores más bajos de adsorción corresponden al carbón oxidado con HNO₃ GN.

En relación con el parámetro energético del modelo de Langmuir K_L es de resaltar que los valores más altos corresponden a la adsorción sobre el carbón activado GN y los más bajos al adsorbente GC₁₂₇₃; este comportamiento puede estar asociado al incremento en las fuerzas de repulsión generadas por la presencia de grupos oxigenados en el carbón GN.

En la Tabla 6.3 se resumen los valores para la energía característica de adsorción determinada a partir del modelo de Dubinin-Radushkevich para los datos de adsorción de los solventes sobre los carbones activados. El parámetro E de Dubinin-Radushkevich permite evaluar la energía de adsorción característica de cada sistema adsorbente-adsorbato, aquí es posible observar que la energía característica disminuye con el incremento de la cadena carbonada tomando como referencia la interacción el carbón

activado con capacidad de adsorción más alta y el n-pentano en un 28% para el n-hexano, un 60% para el n-heptano y un 65% para el octano y el nonano; por otro lado, la interacción entre el carbón activado con capacidad de adsorción más baja y los solventes no hay cambio significativo en las interacciones con el incremento de la cadena carbonada; estos resultados indican que las interacciones dipolo inducido-dipolo inducido que se presentan preferentemente en la interacción del carbón activado GC₁₂₇₃ y los hidrocarburos debida a una mayor estructura gráfica y menor contenido de grupos oxigenados, se ve desfavorecida por el incremento en la cadena carbonada del hidrocarburo.

Tabla 6.3. Determinación de la energía característica de adsorción a partir de las isotermas en solventes.

Parámetro	n-pentano	n-hexano	n-heptano	n-octano	n-nonano
E (kJmol ⁻¹)	10.53	13.22	11.83	9.22	9.49
	38.36	27.55	15.28	13.31	13.34

6.2 Entalpías de inmersión de los carbones activados en los solventes orgánicos.

Tabla 6.4. Entalpías de inmersión de los carbones en los solventes orgánicos.

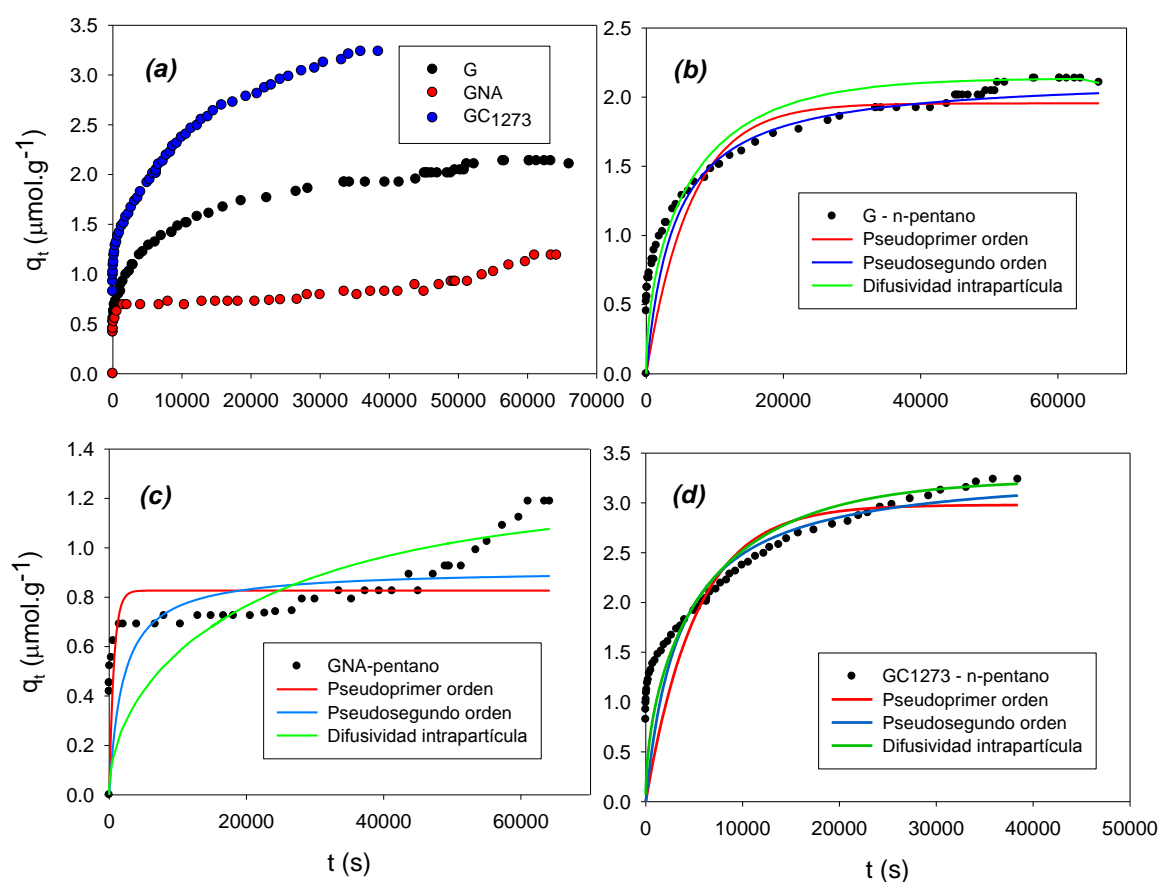
- ΔH _{inm} (J/g)	G	GN	GNA	GP	GC ₁₀₇₃	GC ₁₁₇₃	GC ₁₂₇₃
n-pentano	70.6	39.6	44.9	51.1	74.5	75.4	73.8
n-hexano	68.1	49.6	53.3	61.3	116	103	85.1
n-heptano	68.8	53.7	58.3	61.3	124	105	91.8
n-octano	86.1	58.4	60.9	70.9	151	92.7	70.1
n-nonano	88.2	45.2	53.1	80.2	110	111	99.9

En la Tabla 6.4 se presentan los valores obtenidos para las entalpías de inmersión de los carbones activados en los solventes orgánicos; en general se observa que la adsorción de los solventes sobre los carbones es exotérmica y que los valores obtenidos indican que los procesos corresponden a fisisorciones; adicionalmente, los valores más altos de entalpía se presentan para las muestras carbonizadas con menor cantidad de grupos oxigenados en la superficie y los más bajos para las muestras impregnadas; adicionalmente, en promedio los valores de entalpía se incrementan con el aumento en la cadena carbonada.

6.3 Análisis cinético.

En la Figura 6.4 se presentan los resultados obtenidos para el análisis cinético de la adsorción de pentano sobre los carbones activados G, GNA y GC₁₂₇₃ a partir de los modelos de pseudoprimer orden, pseudosegundo orden y la determinación del parámetro de difusividad intrapartícula obtenido a partir de la modificación del modelo de Vermulen.

Figura 6.4. Cinética de la adsorción de n-pentano sobre los carbones activados G, GNA y GC₁₂₇₃.¹



¹ Los datos cinéticos se ajustaron al modelo de pseudoprimer orden usando "Exponential Rise to Maximum, single 2 parameters" de Sigma Plot y al modelo de pseudosegundo orden con "Hyperbola Modified, hyperbola I" de Sigma Plot

En la Figura 6.4(a) se presenta la comparación entre la cantidad de n-pentano adsorbida en función del tiempo para los carbones activados G, GNA y GC₁₂₇₃, aquí se puede observar que la velocidad de adsorción del n-pentano sobre los carbones activados se

incrementa en el orden $GN < G < GC_{1273}$ y que el proceso de adsorción hasta el equilibrio se realiza en un tiempo aproximado de 17 horas. En relación con el ajuste de los datos de adsorción en función del tiempo a los modelos cinéticos, las Figura 6.4(b, c y d) muestran el ajuste de los datos de adsorción a los modelos de pseudoprimer orden, pseudo segundo orden y al modelo de Vermulen para los carbones G, GNA y GC_{1273} respectivamente. Un comportamiento interesante se observa en la adsorción del n-pentano sobre el carbón activado GNA al presentarse un incremento muy rápido en la adsorción durante los primeros segundos del proceso y posterior a esto, la adsorción en función del tiempo es muy baja y luego vuelve a aumentar, este comportamiento puede ser atribuible a la presencia de los grupos nitrogenados que como ya se mencionó pueden favorecer las interacciones dipolo permanente-dipolo inducido, en cuanto a los adsorbentes G y GC_{1273} , en ambos casos se observa un incremento gradual de la cantidad adsorbida con el tiempo lo cual sugiere un proceso de adsorción más homogéneo en donde priman las interacciones dipolo inducido-dipolo inducido.

Tabla 6.5. Parámetros para los modelos cinéticos de pseudoprimer, pseudosegundo orden y parámetro de difusividad de Vermulen para la adsorción de n-pentano sobre los carbones activados G, GNA y GC_{1273} .

Modelo		G	GNA	GC_{1273}
Pseudoprimer orden	q_e ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	1.96	0.83	2.98
	K_1 (s^{-1})	2.0E-04	1.5E-03	2.0E-04
	R	0.865	0.196	0.866
Pseudosegundo orden	q_e ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	2.50	1.00	3.33
	K_2 ($\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	8.0E-05	5.0E-04	9.0E-05
	R	0.946	0.487	0.932
Difusividad intrapartícula, D_p	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$	3.63E-14	1.13E-14	3.95E-14

En la Tabla 6.5 se resumen los parámetros obtenidos para el ajuste de los datos de adsorción en función del tiempo a los modelos cinéticos de pseudoprimer orden, pseudosegundo orden y difusividad de Vermulen; aquí se observa que el ajuste de los datos cinéticos al modelo de pseudoprimer orden para los adsorbentes G y GC_{1273} está por encima de 0.895 y para estas mismas muestras el ajuste al modelo de pseudosegundo orden está por encima de 0.932; en cuanto a los ajustes de la muestra GNA a los modelos

de pseudoprimer y pseudo segundo orden se observan bajos valores de correlación con los modelos: inferiores a 0.487.

El ajuste de la cinética de adsorción a los modelos de pseudoprimer y pseudosegundo orden ha sido utilizado como un indicativo de la homogeneidad o heterogeneidad de una superficie [108], es decir, un bajo ajuste de los datos experimentales a estos modelos, es un indicativo de una alta heterogeneidad de la superficie del adsorbente; teniendo en cuenta esto, los resultados indican que los adsorbentes G y GC₁₂₇₃ poseen superficies más homogéneas, es decir, que en promedio tienen un solo tipo de sitios de adsorción, lo cual es consistente con los resultados obtenidos a partir de las caracterizaciones y las adsorciones descritos con anterioridad; en cuanto al adsorbente GNA, se obtuvo una correlación de 0.196 al modelo de pseudoprimer orden y 0.487 al de pseudosegundo orden; esto sería un indicativo de la heterogeneidad superficial de esta muestra, es decir que posee diferentes sitios de adsorción, esto por efecto de los tratamientos de oxidación y aminación como se observó en la Figura 4.11 y como ya se ha evidenciado en el presente estudio. Con respecto a los valores encontrados para las capacidades de adsorción en el equilibrio obtenidas a partir de los modelos cinéticos, se observa que estos son menores al compararlos con los valores de capacidad máxima de adsorción, q_{nL} del modelo de Langmuir obtenidos de las isotermas de adsorción lo cual es consistente con los bajos ajustes de los datos cinéticos a estos modelos.

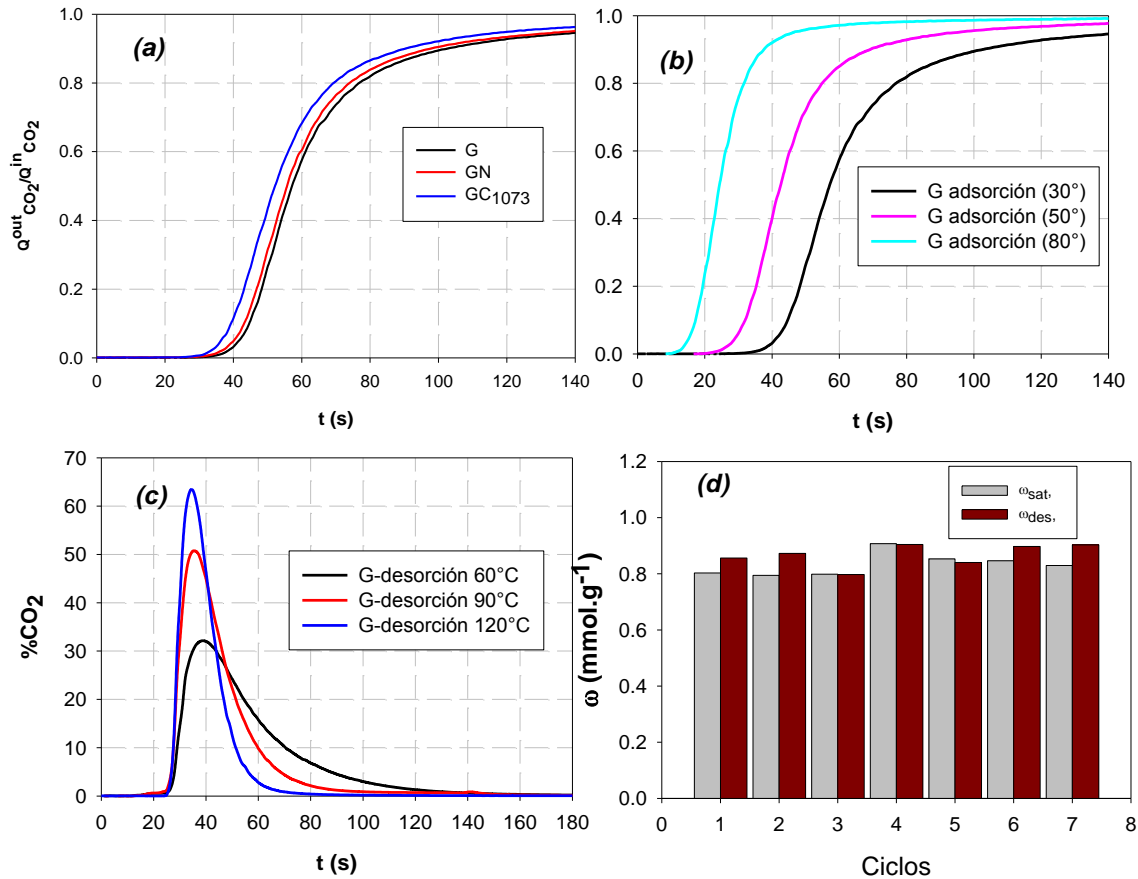
En relación con la difusividad del n-pentano a través de los adsorbentes analizados determinada a partir del modelo de difusividad de Vermulen, en la Tabla 6.5 se puede observar que la difusión del n-pentano en los adsorbentes se incrementa en el orden GNA < G < GC₁₂₇₃; esto indica que el tratamiento del carbón activado G con HNO₃ y posterior reflujo con NH₄OH, disminuye la difusión del n-pentano a través del carbón activado GNA en un 69% durante las primeras horas de adsorción, mientras que el tratamiento de carbonización a 1273 K del adsorbente G incrementa la difusión del n-pentano a través del adsorbente en un 32% que puede asociarse al incremento en el contenido de mesoporos, apilamiento de capas aromáticas y basicidad.

6.4 Adsorción de CO₂ en lecho fijo

Como resultado de la pasantía académica en la Universidad Federico II en Nápoles Italia, los carbones activados preparados en este trabajo se estudiaron en flujo dinámico de CO₂ a fin de establecer las interacciones superficiales (textural y química) con dicho gas de efecto invernadero.

6.4.1 Análisis cinético de la adsorción de CO₂.

Figura 6.5. Adsorción y desorción de CO₂¹.



¹ (a) Curvas de rotura para la adsorción de CO₂ sobre las muestras de carbón activado G, GN y GC₁₀₇₃, (b) curvas de rotura a 30, 50 80°C para la adsorción de CO₂ sobre carbón activado G, (c) ensayos de desorción para el carbón activado G a 60, 90 y 120°C, (d) ciclos de adsorción/desorción a 30°C.

En la Figura 6.5(a) se presentan las curvas de rotura a partir de la gráfica de la relación del caudal de entrada y salida de CO₂ de la columna de adsorción en función del tiempo

$Q_i^n(t)/Q^{out}$ obtenidas para la adsorción de CO_2 sobre las muestras de carbón activado G, GN y GC_{1073} ; aquí es posible observar la reducción en la capacidad de adsorción de los adsorbentes GN y GC_{1073} en relación con la muestra G evidenciada por un corrimiento monotonó de la curva de rotura hacia menores valores de tiempo; se ha reportado que la presencia de microporos y en especial de ultramicroporos con un diámetro inferior a 5Å juega un papel importante en la adsorción de CO_2 [53]. En la Tabla 4.1 es posible observar que el adsorbente G es el que presenta un menor radio de poro y mayor contenido de microporos en relación con las otras muestras estudiadas, por lo tanto, el resultado obtenido es consistente con un mayor contenido de microporos. Con respecto al adsorbente GN la disminución en la capacidad de adsorción de CO_2 puede estar relacionada con el incremento en el contenido de grupos oxigenados en el adsorbente GN y la disminución de la estructura microporosa alrededor de 4 y 10Å como se observó en la distribución de los microporos por el modelo QSDFT en la Figura 4.3; en cuanto al adsorbente GC_{1073} , la carbonización de la muestra G a 1073 K produjo incremento de la estructura microporosa alrededor de 4Å no obstante, como se mencionó a partir del análisis de la Figura 4.3, a la vez generó el incremento en el contenido de mesoporos y macroporos e incremento en el radio de poro; esta condición puede desfavorecer el transporte del CO_2 hacia los microporos al disminuir la interacción del CO_2 con la superficie.

6.4.2 Análisis termodinámico de la adsorción de CO_2

En relación con el efecto de la temperatura, en la Figura 6.5(b) se observan las curvas de rotura a 30, 50 y 80°C para el carbón activado G que muestra la máxima capacidad de adsorción de CO_2 en este estudio; aquí se puede observar una reducción en la capacidad de adsorción a medida que incrementa la temperatura; la adsorción de CO_2 a 50°C disminuye un 23% y a 80°C un 77% en relación con la adsorción obtenida para el adsorbente G a 30°C ; este comportamiento puede atribuirse al carácter exotérmico de la adsorción de CO_2 ; la mayor capacidad de adsorción de CO_2 a menor temperatura también sugiere que a bajas temperaturas la fisisorción juega un rol importante en la captura del CO_2 .

En la Tabla 6.6 se presentan los parámetros derivados para la capacidad de saturación de CO_2 (Q_{sat}) sobre los carbones activados así como los tiempos de saturación de los

adsorbentes t_{sat} obtenidos a partir de las curvas de rompimiento elaboradas a tres temperaturas: 30, 50 y 80°C.

Tabla 6.6. Parámetros para la adsorción de CO₂ sobre los carbones activados G, GN y GC₁₀₇₃ a diferentes temperaturas

Adsorbente	ω_{sat} (mol. Kg ⁻¹)			t_{sat} (s)		
	30°C	50°C	80°C	30°C	50°C	80°C
G	0.83	0.53	0.30	677	253	131
GN	0.75	0.50	0.30	585	249	120
GC ₁₀₇₃	0.69	0.34	0.27	502	233	94

En la Tabla 6.6 se puede observar la capacidad máxima de adsorción determinada a partir de la Ecuación (3-6) para un tiempo de saturación en el cual la relación $\frac{Q_{\text{CO}_2}^{\text{out}}(t)}{Q_{\text{CO}_2}^{\text{in}}}$ es 0.99 así como los tiempos de rotura para los tres adsorbentes a las tres temperaturas de trabajo. Como se observa, el incremento de temperatura de adsorción a 50°C produce una reducción en la capacidad de adsorción de CO₂ de 36% para el adsorbente G, 33% para el adsorbente GN y 51% para el adsorbente GC₁₀₇₃ y la adsorción a 80° reduce la capacidad de adsorción del adsorbente G un 64%, del adsorbente GN un 60% y del adsorbente GC₁₀₇₃ un 61%; estos resultados sugieren que la interacción del CO₂ con el adsorbente GN es mayor que con los adsorbentes G y GC₁₀₇₃ pues presenta el valor más bajo de pérdida de capacidad de adsorción con el incremento de la temperatura.

Con respecto a los tiempos de saturación que se muestran en la Tabla 6.6, como consideración general se observa que los incrementos de temperatura producen un corrimiento de los tiempos de saturación de la columna hacia valores más bajos lo cual sugiere que las temperaturas más altas de adsorción determinan una cinética de adsorción más rápida, esto puede asociarse con la reducción en la capacidad de adsorción con lo cual se ocuparán menos sitios activos y por lo tanto se presentan mayores velocidades de difusión.

6.4.3 Ciclos de adsorción/desorción sobre el carbón activado G

En las Figura 6.5 (c) se muestran los perfiles de concentración de CO₂ a la salida se ciclos de regeneración a 60, 90 y 120°C con un flujo de purga de N₂ de 0.425 L.min⁻¹. Los

resultados indican que, para las tres temperaturas, todos los perfiles de concentración alcanzan un máximo a tiempos de desorción relativamente bajos, lo que indica que la mayor parte del CO₂ adsorbido se desorbe rápidamente, adicionalmente, la curva de regeneración se vuelve más estrecha con el incremento de la temperatura de desorción lo cual indica que el incremento de temperatura favorece la cinética de desorción.

En las Figura 6.5 (d) se resumen los experimentos de adsorción/desorción y regeneración sobre el carbón activado G que fue el que presentó la mayor capacidad de adsorción de CO₂ entre los adsorbentes investigados; los ensayos de adsorción desorción se realizaron a 30°C durante 7 ciclos consecutivos como se observa en la Figura y la cantidad desorbida se determinó a partir de la Ecuación (3-8) para una corriente de CO₂ del 15%. Los resultados indican que la cantidad desorbida a lo largo de los ciclos es prácticamente constante en función del número de ciclos indicando que el adsorbente G puede regenerarse completamente y que el proceso de adsorción del CO₂ es completamente reversible lo cual indica que las interacciones entre el CO₂ y la superficie del carbón activado son débiles.

7. Capítulo 7. Conclusiones, recomendaciones y producción científica.

7.1 Conclusiones

El desarrollo de diferentes tecnologías y productos que incrementan el grado de contaminación tanto en aguas como en aire; como es el caso de los compuestos fenólicos y los hidrocarburos aromáticos volátiles; hace que necesario el estudio de materiales que se utilizan en tratamientos de descontaminación como el carbón activado. En este proyecto, se estudiaron los efectos de la modificación de la química superficial y la estructura porosa de un carbón activado producido a partir de cáscara de coco sobre los parámetros termodinámicos en la adsorción de compuestos fenólicos y VOCs. Los resultados obtenidos permiten mejorar el entendimiento en este campo como un aporte a la literatura científica disponible.

La adsorción de los compuestos fenólicos y los VOCs se llevó a cabo desde fase acuosa y fase gas respectivamente sobre carbones modificados con tratamientos de oxidación con ácido nítrico y ácido fosfórico, reflujo en solución de hidróxido de amonio y carbonización a tres temperaturas; los resultados obtenidos, mostraron que los tratamientos modifican tanto la química superficial como la estructura porosa del material de partida y también las interacciones entre la superficie del carbón activado y los diferentes compuestos orgánicos.

Las impregnaciones del carbón activado producido a partir de cáscara de coco a temperatura moderada de 291 K con agentes fuertemente oxidantes como el ácido nítrico y el ácido fosfórico, producen carbones activados con alto contenido de microporosos, los cuales contribuyen en más del 85% al volumen total de poro, y áreas BET de 469 y 863 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ además de bajo desarrollo de mesoporosidad.

La oxidación con ácido nítrico incrementó el contenido de los grupos ácidos en un 72% en especial: lactónicos y la impregnación con ácido fosfórico en un 4% representado en el

incremento de cadenas de polifosfatos. En ambos casos, el incremento de grupos funcionales sobre la superficie, aumenta la afinidad del carbón activado por el agua disminuyendo el factor hidrofóbico de los adsorbentes en 60% y 42% respectivamente.

La impregnación con ácido fosfórico tiene efecto en el desarrollo de estructura cristalina, e incrementa el entrecruzamiento de la estructura carbonosa a partir de la formación de cadenas de fosfatos enlazadas a la superficie del carbón activado.

La impregnación del carbón activado con soluciones concentradas de ácido nítrico y ácido fosfórico permite incrementar el contenido de grupos oxigenados con una mínima destrucción de la estructura porosa cuando la impregnación se realiza a 291 K.

La carbonización del carbón activado granular de cáscara de coco a temperaturas de 1073, 1173 y 1273 K produce carbones activados esencialmente microporosos con áreas BET entre 708 y 1113 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ e incremento en la estructura cristalina y disminución de la estructura amorfa, lo cual se evidencia en el aumento de la estructura apilada (fracción aromática) en un 60% de apilamientos de dos capas grafénicas, 25% de 3 capas, 5% de 4 capas y menos del 1% en apilamientos de más de 4 capas., además, disminución de la microporosidad en el caso de la carbonización a 1173 y 1273 K y aumento de esta en la carbonización a 1073 K, y en los tres casos, leve aumento de la mesoporosidad e incremento en el contenido de grupos básicos entre 63% y 175%. Adicionalmente, el cambio en la química superficial modificó la afinidad de los adsorbentes y el agua modificando el factor hidrofóbico entre 4.7 y 6.9.

La impregnación con hidróxido de amonio a 100°C del carbón activado preoxidado con ácido nítrico incrementa el contenido de grupos nitrogenados en 527% sobre la superficie del carbón activado y su hidrofiliidad en un 63%; además, produce un carbón activado altamente microporoso con área BET de 786 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ y con bajo contenido de mesoporos.

Los tratamientos realizados al carbón activado de cáscara de coco tanto de impregnación como de carbonización generaron pérdidas del material durante el proceso entre el 2% y el 5% lo que indica que los procesos además de que tienen un alto rendimiento en el proceso de adsorción, también en el proceso de producción.

La determinación de la energía característica de los microporos mediante el parámetro n del modelo de DA calculado a partir de las isothermas de adsorción de N_2 a 77 K indica que los tratamientos tanto de impregnación como de carbonización del carbón activado de cáscara de coco modificaron el potencial de adsorción de los microporos entre 22.2 y 27.7 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; y los resultados obtenidos para la distribución de los poros por el modelo QSDFT determinados también a partir de las isothermas de adsorción de N_2 a 77 K mostraron que los microporos obtenidos a partir de los tratamientos realizados no son de un solo tipo, sino que se distribuyen entre 3 y 14 Å: la mayor cantidad entre 3 y 7 Å y un menor porcentaje entre 10 y 20 Å; esta distribución se acompaña del incremento en el radio de poro; esto indica que los tratamientos producen microporosidad heterogénea.

El análisis de la adsorción de los compuestos fenólicos a partir de las isothermas de adsorción desde fase acuosa muestran que las modificaciones realizadas a la química superficial y a la estructura porosa del carbón activado de cáscara de coco, promueven las interacciones energéticamente heterogéneas entre los carbones activados y los compuestos fenol, 4-nitrofenol, 2,4-dinitrofenol y ácido pícrico y están relacionadas con la estructura específica del compuesto fenólico y la estructura específica del carbón activado.

En la interacción de los fenoles con los adsorbentes, la carbonización a 1173 K permitió obtener los valores más altos de adsorción para fenol, 4-nitrofenol y ácido pícrico, con capacidades de adsorción de 2.25, 2.91 y 1.40 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ respectivamente, calculados a partir del modelo de Sips, mientras que el carbón activado que se impregnó con ácido nítrico presenta las mejores capacidades de adsorción para 2,4-dinitrofenol de 0.66 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$.

En el caso de las carbonizaciones, el incremento de la superficie descubierta y de la fracción de estructura apilada, favorece las interacciones dispersivas π - π entre el plano basal del carbón activado y el anillo aromático del compuesto fenólico; en el caso de la interacción del 2,4-dinitrofenol y el carbón activado oxidado con ácido nítrico, el incremento de grupos carbonilo, favorece las interacciones electrostáticas de atracción repulsión, puentes de hidrógeno entre el 2,4-dinitrofenol y los grupos funcionales oxigenados sobre la superficie del carbón activado oxidado y la formación de complejos electrón-aceptor-donor entre los grupos carbonilo sobre la superficie del carbón activado y el anillo

aromático del carbón activado. Estos resultados son consistentes con los reportados en la literatura.

En relación con la influencia de los grupos nitrogenados, a partir de la comparación de la adsorción de fenol durante una experiencia calorimétrica y hasta el equilibrio, se encontró que estos incrementan las interacciones adsorbente-adsorbato por vía entálpica, mientras que la disminución de grupos funcionales sobre la superficie del carbón activado, incrementan las interacciones con el adsorbato por vía entrópica.

Se ha reportado que la adsorción de los compuestos fenólicos se relaciona con el pH de equilibrio de las soluciones; y en la presente investigación, a partir de la determinación del pH_{PZC} , los pHs de equilibrio y los valores de pK_a de los adsorbatos, se evidencia que en los casos en donde el $\text{pH} < \text{pK}_a$, la carga superficial del carbón activado no influencia la adsorción del compuesto fenólico, mientras que en los casos en que el $\text{pH} > \text{pK}_a$ el compuesto fenólico está disociado y la adsorción de su forma iónica depende de la carga de la superficie del adsorbato.

De manera general, se evidenció que la adsorción de los compuestos fenólicos está relacionada con el contenido de microporos, el contenido de grupos ácidos y básicos sobre la superficie del carbón activado y el pH de adsorción; además, a partir de los valores obtenidos para las entalpías de inmersión en las soluciones de adsorbato, se evidenció que las interacciones entre los adsorbentes y los compuestos fenólicos son de tipo Van der Waals y por lo tanto, son procesos reversibles.

Para la adsorción de los compuestos orgánicos volátiles n-pentano, n-hexano, n-heptano n-octano y n-nonano desde fase vapor, las capacidades más altas de adsorción se obtienen para la muestra carbonizada a 1273 K, GC_{1273} , con capacidades de adsorción entre $13.52 \text{ mmol.g}^{-1}$ para el n-pentano y 0.50 mmol.g^{-1} para el n-nonano, calculados a partir del modelo de Langmuir, mientras que el carbón activado que se impregnó con ácido nítrico GN, presentó las menores capacidades de adsorción entre 6.31 mmol.g^{-1} para el n-pentano y 0.13 mmol.g^{-1} para el n-nonano.

La adsorción de los compuestos orgánicos volátiles n-pentano, n-hexano, n-heptano n-octano y n-nonano desde fase vapor se ve favorecida por el aumento en la superficie basal

del carbón activado la cual es incrementada durante las carbonizaciones y el aumento en el radio de poro que permite el acercamiento de los hidrocarburos a los sitios activos de adsorción.

El acercamiento de los hidrocarburos a la superficie basal favorece las interacciones entre el hidrocarburo y la superficie del carbón activado por fuerzas dipolo inducido-dipolo inducido;

La adsorción se favorece con un alto contenido de microporos, la disminución de los grupos oxigenados sobre la superficie del carbón activado, el incremento de la estructura apilada, la cristalinidad y el contenido de carbono, y el incremento de los grupos básicos sobre el adsorbente; estas características fueron las que se incrementaron en la carbonización a 1273 K

La presencia de grupos básicos así como la presencia de grupos nitrogenados sobre la superficie del adsorbente incrementó los valores de energía característica de adsorción determinados mediante el modelo de DR aplicado a los datos de adsorción de los solventes, que puede asociarse al aumento en las interacciones dipolo permanente-dipolo inducido entre el adsorbente y el adsorbato;

La carbonización a 1273 K favorece la cinética de adsorción de los hidrocarburos debido al incremento en el radio del poro y grupos básicos que mejoran la difusividad intrapartícula de los hidrocarburos la cual se determinó a partir del modelo de Vermulen sobre los datos de adsorción; estas características facilitan el ingreso de las moléculas hacia los microporos, mediante el incremento de las interacciones dipolo permanente-dipolo inducido que favorecen ingreso vertical hacia los microporos, y por disminución de los taponamientos que hacen las moléculas de hidrocarburo en la entrada de los microporos.

En todos los casos, el incremento en la longitud de la cadena del hidrocarburo es inversamente proporcional a la cantidad de hidrocarburo adsorbida; de esta manera, en relación con la adsorción de n-pentano, la cantidad adsorbida de n-hexano disminuye entre 75 y 82%, la de n-heptano entre 90 y el 92% y las de n-octano y n-nonano entre el 96 y el 98%.

A partir de las entalpías de inmersión de los carbones activados en los diferentes hidrocarburos, se evidenció la presencia de grupos oxigenados sobre la superficie

incrementa las interacciones energéticas, no obstante, en todos los casos, las energías de adsorción están en el orden de la fisisorción, por lo tanto, los procesos son reversibles.

Los resultados de adsorción de CO₂ sobre los carbones activados, mostraron que la capacidad más alta de adsorción se obtiene para el carbón de partida, es decir el elaborado a partir de cáscara de coco sin ninguna modificación, para el que se obtuvo una capacidad de adsorción de 0.83 mol.kg⁻¹ que es el adsorbente que presenta una estructura microporosa más desarrollada inferior a 10 Å de las muestras estudiadas. Este resultado confirma que la adsorción de CO₂ se favorece por la presencia de estructura altamente microporosa como se ha reportado en otros estudios.

Los resultados de adsorción a 30, 50 y 80°C mostraron que los mayores valores para la capacidad de adsorción de CO₂ se obtienen a la temperatura de trabajo 30°C y la cantidad adsorbida disminuye con el incremento de temperatura, lo que sugiere que al ser la adsorción de CO₂ un proceso exotérmico, se ve favorecido por la disminución de la temperatura de adsorción del lecho.

A partir de los ensayos de purificación del material adsorbente se encontraron buenos resultados desde 60°C confirmando que las interacciones que se presentan entre el CO₂ y el adsorbente son fisisorción y que por lo tanto, esta es reversible

La evaluación del tiempo de saturación de la columna en función de la temperatura de adsorción, permite confirmar que el aumento de la temperatura produce incremento en la cinética del proceso de adsorción; adicionalmente, el proceso de adsorción se ve desfavorecido por el incremento de grupos oxigenados sobre la superficie del carbón activado o por el incremento de la mesoporosidad como en el caso de la muestra de adsorbente carbonizada a 1073 K. Por otro lado, el carbón activado producido a partir de cáscara de coco mostro una completa regenerabilidad bajo múltiples ciclos de adsorción y desorción a diferentes temperaturas.

Como una consideración general, los resultados obtenidos en este trabajo, aportan a futuras investigaciones en el entendimiento de las interacciones que se llevan a cabo en la adsorción de los compuestos los fenólicos y los VOCs frente a las modificaciones de la química superficial y la estructura porosa realizadas en este estudio al carbón activado producido a partir de cáscara de coco.

7.2 Recomendaciones

Evaluar las modificaciones realizadas frente a otros adsorbatos que afectan la calidad del medio ambiente y la salud y que se encuentran tanto en aguas residuales y superficiales como en la atmósfera.

Estudiar nuevas modificaciones al carbón activado que incluyan el incremento en la mesoporosidad o inclusión de estructuras aminadas o metales a fin de evaluarlas frente a la adsorción de los contaminantes en estudio.

Continuar fomentando la colaboración con grupos de investigación pertenecientes a diferentes campos de investigación (Ingeniería Química, Química Inorgánica y Orgánica) podría ser una estrategia importante para fomentar tanto el desarrollo de materiales aptos para la adsorción, como el entendimiento de los factores que gobiernan el proceso y de esta manera, acelerar su aplicabilidad en sistemas de tratamiento de contaminantes.

7.3 Producción científica

7.3.1 Publicaciones

A.M. Carvajal-Bernal, F. Gómez, L. Giraldo, J.C. Moreno-Piraján, A Study of the Interactions of Activated Carbon-Phenol in Aqueous Solution Using the Determination of Immersion Enthalpy. *Applied. Science*, 8. (2018), 843; doi:10.3390/app8060843

A.M. Carvajal-Bernal, F. Gómez, L. Giraldo, J.C. Moreno-Piraján, Adsorption of phenol and 2,4-dinitrophenol on activated carbons with surface modifications. *Microporous and Mesoporous Materials*, 209 (2015) 150-156. DOI: doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.01.052. ISSN: 1387-1811

A.M. Carvajal-Bernal, F. Gómez, L. Giraldo, J.C. Moreno-Piraján, Chemical Modification of Activated Carbons and its Effect on the adsorption of Phenolic Compounds. *Ingeniería Y Competitividad*, 17 (2015) 109 - 119 ISSN: 0123-3033.

A.M. Carvajal-Bernal, F. Gómez, L. Giraldo, J.C. Moreno-Piraján. Calorimetric evaluation of activated carbons modified for phenol and 2,4-dinitrophenol adsorption. *Adsorption* 22 (2016), 13 - 21, DOI: 10.1007/s10450-015-9725-1 ISSN: 1572-8757

A.M. Carvajal-Bernal, F. Gómez, L. Giraldo, J.C. Moreno-Piraján. Application of the Sips model to the calculation of maximum adsorption capacity and immersion enthalpy of phenol aqueous solutions on activated carbons, *European Journal of Chemistry*, .8 (2017).112 - 118, DOI: 10.5155 /eurjchem.8.2.112-118.1556 112-118, ISSN: 2153-2257

A.M. Carvajal-Bernal, F. Gómez, L. Giraldo, J.C. Moreno-Piraján, Estudio de la adsorción de 4-nitrofenol desde solución acuosa sobre un carbón activado con heteroátomos nitrogenados en la superficie. Aplicación del modelo de Sips, *Revista Colombiana de Química* 47 (2018). 27-33 ISSN 2357-3791.

A.M. Carvajal-Bernal, F. Gómez, L. Giraldo, J.C. Moreno-Piraján, Carbones Activados en la adsorción de fenoles presentes en aguas residuales, *Química E Industria*. 27 (2015). 14-17, ISSN: 0370-2871.

A.M. Carvajal-Bernal, F. Gómez, L. Giraldo, J.C. Moreno-Piraján, Carbones activados modificados con ácidos para la adsorción de fenoles-Memorias X Congreso Nacional y V Internacional de Ciencia y Tecnología del Carbón y Combustibles alternativos. 2015.

7.3.2 Participación en Congresos

Adsorption of n-pentane on activated carbons modified in its surfaces Tipo de producto: Póster y capítulo de memoria. 11th International Symposium on the Characterization of Porous Solids Tipo de evento: Congreso Ámbito: Internacional Realizado el: 2017-05-14, 2017-05-17 en Princeton - Avignon - Francia

Estudio de las interacciones carbón activado-fenol en solución mediante la determinación de la entalpía de inmersión Tipo de producto: Producción técnica - Presentación de trabajo - Ponencia III Workshop of adsorption, catalysis and porous materials Tipo de evento: Congreso Ámbito: Internacional Realizado el: 2016-08-29, 2016-08-31 en BOGOTÁ, D.C. - Universidad de los Andes

Calorimetric Evaluation of Activated Carbons Modified for the Adsorption of Phenolic Compounds Tipo de producto: Producción técnica - Presentación de trabajo – Ponencia Segundo Simposio Iberoamericano de Adsorción Tipo de evento: Simposio Ámbito: Internacional Realizado el: 2015-04-26, 2015-04-30 en CARTAGENA DE INDIAS - Hotel Almirante

Carbones Activados Modificados con Ácidos para la Adsorción de Fenoles Tipo de producto: Producción bibliográfica - Trabajos en eventos (Capítulos de memoria) – Completo y póster. X Congreso Nacional y V Internacional de Ciencia y Tecnología del Carbón y Combustibles alternativos Tipo de evento: Congreso Ámbito: Internacional Realizado el: 2015-08-18, 2015-08-20 en MEDELLÍN - Jardín Botánico

Adsorption of Phenol and 2,4-dinitrophenol on Activated Carbons Tipo de producto: Producción bibliográfica y póster 10th International Symposium on the Characterization of Porous Solids (COPS-X) Tipo de evento: Simposio Ámbito: Internacional Realizado el: 2014-05-11, 2014-05-14 en Granada España - Congress & Exhibition Centre

Bibliografía

Primary Sources

Uncategorized References

1. Subramanian, S.; Pande, G.; De Weireld, G.; Giraudon, J.-M.; Lamonier, J.-F.; Batra, V.S. Sugarcane bagasse fly ash as an attractive agro-industry source for voc removal on porous carbon. *Industrial Crops and Products* **2013**, *49*, 108-116.
2. Gil, R.R.; Ruiz, B.; Lozano, M.S.; Martín, M.J.; Fuente, E. Vocs removal by adsorption onto activated carbons from biocollagenic wastes of vegetable tanning. *Chemical Engineering Journal* **2014**, *245*, 80-88.
3. Durkee, J. *Cleaning with solvents: Science and technology*. William Andrew: 2013.
4. Marsh, H.; Reinoso, F.R. *Activated carbon*. Elsevier: 2006.
5. Molina-Sabio, M.; Rodríguez-Reinoso, F.; Caturla, F.; Selles, M. Development of porosity in combined phosphoric acid-carbon dioxide activation. *Carbon* **1996**, *34*, 457-462.
6. Marsh, H.; Rodríguez-Reinoso, F. Chapter 2 - activated carbon (origins). In *Activated carbon*, Elsevier Science Ltd: Oxford, 2006; pp 13-86.
7. Lazo-Cannata, J.C.; Nieto-Márquez, A.; Jacoby, A.; Paredes-Doig, A.L.; Romero, A.; Sun-Kou, M.R.; Valverde, J.L. Adsorption of phenol and nitrophenols by carbon nanospheres: Effect of ph and ionic strength. *Separation and Purification Technology* **2011**, *80*, 217-224.
8. Newcombe, G. Adsorption from aqueous solutions: Water purification. In *Adsorption by carbons*, Elsevier: 2008; pp 679-709.
9. Liu, Q.-S.; Zheng, T.; Wang, P.; Jiang, J.-P.; Li, N. Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers. *Chemical Engineering Journal* **2010**, *157*, 348-356.
10. Terzyk, A.P.; Wojsz, R.; Rychlicki, G.; Gauden, P.A. Fractal dimension of microporous carbon on the basis of polanyi-dubinin theory of adsorption. Dubinin-radushkevich adsorption isotherm equation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1996**, *119*, 175-181.
11. Húmpola, P.D.; Odetti, H.S.; E, F.A.; Vicente, J.L. Thermodynamic analysis of adsorption models of phenol in liquid phase on different activated carbons. *Journal of the Chilean Chemical Society* **2013**, *58*, 1541-1544.
12. Foo, K.; Hameed, B. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal* **2010**, *156*, 2-10.

13. Stoeckli, F.; Centeno, T.A. On the determination of surface areas in activated carbons. *Carbon* **2005**, *43*, 1184-1190.
14. Moreno, J.C.; Giraldo, L. Determinación de la entalpía de inmersión de carbones activados en disoluciones acuosas de fenol y 4-nitrofenol. *Afinidad* **2010**, *67*.
15. Nieszporek, K.; Drach, M.; Podkościelny, P. Theoretical studies of hydrocarbon homologous series adsorption on activated carbons: Adsorption equilibria and calorimetry. *Separation and Purification Technology* **2009**, *69*, 174-184.
16. Stoeckli, F.; Lavanchy, A. The adsorption of water by active carbons, in relation to their chemical and structural properties. *Carbon* **2000**, *38*, 475-477.
17. Stoeckli, F.; Guillot, A.; Hugi-Cleary, D.; Slasli, A.M. Pore size distributions of active carbons assessed by different techniques. *Carbon* **2000**, *38*, 938-941.
18. Moreno-Castilla, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon* **2004**, *42*, 83-94.
19. Vargas Delgado, D.P. Preparación, caracterización y funcionalización de materiales carbonosos para la adsorción de co₂. Universidad Nacional de Colombia, 2013.
20. Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A.V.; Olivier, J.P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K.S. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (iupac technical report). *Pure and Applied Chemistry* **2015**, *87*, 1051-1069.
21. Bandosz, T.J. *Activated carbon surfaces in environmental remediation*. Academic press: 2006; Vol. 7.
22. Dąbrowski, A. Adsorption—from theory to practice. *Advances in colloid and interface science* **2001**, *93*, 135-224.
23. Denoyel, R.; Rouquerol, F.; Rouquerol, J. Chapter twelve - porous texture and surface characterization from liquid-solid interactions: Immersion calorimetry and adsorption from solution. In *Adsorption by carbons*, Bottani, E.J.; Tascón, J.M.D., Eds. Elsevier: Amsterdam, 2008; pp 273-300.
24. Carvajal-Bernal, A.M.; Granados, F.A.G.; Gutiérrez, L.G.; Piraján, J.C.M. Estudio de la adsorción de 4-nitrofenol desde solución acuosa sobre un carbón activado con heteroátomos nitrogenados en la superficie. Aplicación del modelo de sips. *Revista Colombiana de Química* **2018**, *47*, 27-33.
25. Liu, B.; Li, Y.; Gai, X.; Yang, R.; Mao, J.; Shan, S. Exceptional adsorption of phenol and p-nitrophenol from water on carbon materials prepared via hydrothermal carbonization of corncob residues. *BioResources* **2016**, *11*, 7566-7579.

26. Kumar, A.; Kumar, S.; Kumar, S.; Gupta, D.V. Adsorption of phenol and 4-nitrophenol on granular activated carbon in basal salt medium: Equilibrium and kinetics. *Journal of hazardous materials* **2007**, *147*, 155-166.
27. Luo, Z.; Gao, M.; Yang, S.; Yang, Q. Adsorption of phenols on reduced-charge montmorillonites modified by bispyridinium dibromides: Mechanism, kinetics and thermodynamics studies. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2015**, *482*, 222-230.
28. Mangun, C.L.; Daley, M.A.; Braatz, R.D.; Economy, J. Effect of pore size on adsorption of hydrocarbons in phenolic-based activated carbon fibers. *Carbon* **1998**, *36*, 123-129.
29. Ioannou, Z.; Simitzis, J. Adsorption kinetics of phenol and 3-nitrophenol from aqueous solutions on conventional and novel carbons. *Journal of hazardous materials* **2009**, *171*, 954-964.
30. Fierro, V.; Torné-Fernández, V.; Montané, D.; Celzard, A. Adsorption of phenol onto activated carbons having different textural and surface properties. *Microporous and mesoporous materials* **2008**, *111*, 276-284.
31. Álvarez-Torrellas, S.; Martín-Martínez, M.; Gomes, H.; Ovejero, G.; García, J. Enhancement of p-nitrophenol adsorption capacity through a 2-thermal-based treatment of activated carbons. *Applied Surface Science* **2017**, *414*, 424-434.
32. Dąbrowski, A.; Podkościelny, P.; Hubicki, Z.; Barczak, M. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon—a critical review. *Chemosphere* **2005**, *58*, 1049-1070.
33. Carvajal-Bernal, A.M.; Gómez, F.; Giraldo, L.; Moreno-Piraján, J.C. Adsorption of phenol and 2,4-dinitrophenol on activated carbons with surface modifications. *Microporous and Mesoporous Materials* **2015**, *209*, 150-156.
34. Racovita, S.; Vlad, C.D.; Radu, C.D.; Vasiliu, S.; Plesca, I.; Branisteanu, D.E.; Sandu, I.C.A. Equilibrium and kinetics studies of 4-nitrophenol adsorption onto porous crosslinked beads. *MATERIALE PLASTICE* **2016**, *53*, 434-439.
35. Pham, T.-H.; Lee, B.-K.; Kim, J. Improved adsorption properties of a nano zeolite adsorbent toward toxic nitrophenols. *Process Safety and Environmental Protection* **2016**, *104, Part A*, 314-322.
36. Matus, C.; Camú, E.; Villarroel, M.; Ojeda, J.; Baeza, P. Study of the removal of 4-nitrophenol from aqueous media by adsorption on different materials. *Journal of the Chilean Chemical Society* **2016**, *61*, 2832-2836.
37. Dhorabe, P.T.; Lataye, D.H.; Ingole, R.S. Removal of 4-nitrophenol from aqueous solution by adsorption onto activated carbon prepared from acacia glauca sawdust. *Water Science and Technology* **2016**, *73*, 955-966.

38. Anisuzzaman, S.M.; Bono, A.; Krishnaiah, D.; Tan, Y.Z. A study on dynamic simulation of phenol adsorption in activated carbon packed bed column. *Journal of King Saud University - Engineering Sciences* **2016**, *28*, 47-55.
39. Abdel-Ghani, N.; Rawash, E.; El-Chaghaby, G. Equilibrium and kinetic study for the adsorption of p-nitrophenol from wastewater using olive cake based activated carbon. *Global Journal of Environmental Science and Management* **2016**, *2*, 11-18.
40. Canter, L.W. *Manual de evaluación de impacto ambiental*. 1 ed.; Universidad de Oklahoma, 2000.
41. Wu, J.; Zhang, L.; Long, C.; Zhang, Q. Adsorption characteristics of pentane, hexane, and heptane: Comparison of hydrophobic hypercrosslinked polymeric adsorbent with activated carbon. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2012**, *57*, 3426-3433.
42. von Kienle, H.; Kunze, N.; Mertens, D.H. The use of activated carbon in the removal of voc's. In *Studies in environmental science*, S. Vigneron, J.H.; Chaouki, J., Eds. Elsevier: 1994; Vol. Volume 61, pp 321-329.
43. Lillo-Ródenas, M.A.; Cazorla-Amorós, D.; Linares-Solano, A. Behaviour of activated carbons with different pore size distributions and surface oxygen groups for benzene and toluene adsorption at low concentrations. *Carbon* **2005**, *43*, 1758-1767.
44. Mitchell, L.A.; Schindler, B.J.; Das, G.; dos Ramos, M.C.; McCabe, C.; Cummings, P.T.; LeVan, M.D. Prediction of n-alkane adsorption on activated carbon using the saft-fmt-dft approach. *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119*, 1457-1463.
45. Taraba, B.; Zelenka, T. Study of micropores accessibility in coals and activated carbon using immersion heats with c1-c4 alkanols. *J Therm Anal Calorim* **2016**, 1-8.
46. Zhang, L.; Qian, G.; Liu, Z.; Cui, Q.; Wang, H.; Yao, H. Adsorption and separation properties of n-pentane/isopentane on zif-8. *Separation and Purification Technology* **2015**, *156*, Part 2, 472-479.
47. Balsamo, M.; Budinova, T.; Erto, A.; Lancia, A.; Petrova, B.; Petrov, N.; Tsyntsarski, B. Co 2 adsorption onto synthetic activated carbon: Kinetic, thermodynamic and regeneration studies. *Separation and Purification Technology* **2013**, *116*, 214-221.
48. Chiang, Y.-C.; Juang, R.-S. Surface modifications of carbonaceous materials for carbon dioxide adsorption: A review. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **2017**, *71*, 214-234.
49. Vargas, D.; Balsamo, M.; Giraldo, L.; Erto, A.; Lancia, A.; Moreno-Piraján, J. Equilibrium and dynamic co2 adsorption on activated carbon honeycomb

- monoliths. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2015**, *55*, 7898-7905.
50. Querejeta, N.; Plaza, M.G.; Rubiera, F.; Pevida, C.; Avery, T.; Tennisson, S.R. Carbon monoliths in adsorption-based post-combustion CO₂ capture. *Energy Procedia* **2017**, *114*, 2341-2352.
 51. Olajire, A.A. Synthesis of bare and functionalized porous adsorbent materials for CO₂ capture. *Greenhouse Gases: Science and Technology* **2017**, *7*, 399-459.
 52. Hosseini, S.; Marahel, E.; Bayesti, I.; Abbasi, A.; Chuah Abdullah, L.; Choong, T.S.Y. CO₂ adsorption on modified carbon coated monolith: Effect of surface modification by using alkaline solutions. *Applied Surface Science* **2015**, *324*, 569-575.
 53. Marco, B. Removal of CO₂ from flue-gas by innovative functionalized sorbents. *Universita degli studi di Napoli Federico II*, 2013.
 54. Carballo, L. Introducción a la catálisis heterogénea. *Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá: ed. Unidad de Publicaciones* **2002**.
 55. Roque-Malherbe, R. *Adsorción física de gases*. Ediciones ENPES: 1987.
 56. Aburub, A.; Wurster, D.E. Phenobarbital interactions with derivatized activated carbon surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science* **2006**, *296*, 79-85.
 57. Petit, C.; Peterson, G.W.; Mahle, J.; Bandosz, T.J. The effect of oxidation on the surface chemistry of sulfur-containing carbons and their arsine adsorption capacity. *Carbon* **2010**, *48*, 1779-1787.
 58. Montes-Morán, M.A.; Suárez, D.; Menéndez, J.A.; Fuente, E. On the nature of basic sites on carbon surfaces: An overview. *Carbon* **2004**, *42*, 1219-1225.
 59. Radovic, L.R.; Moreno-Castilla, C.; Rivera-Utrilla, J. Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions. *Chemistry and physics of carbon* **2001**, 227-406.
 60. Gokce, Y.; Aktas, Z. Nitric acid modification of activated carbon produced from waste tea and adsorption of methylene blue and phenol. *Applied Surface Science* **2014**, *313*, 352-359.
 61. Jansen, R.; Van Bekkum, H. Amination and ammoxidation of activated carbons. *Carbon* **1994**, *32*, 1507-1516.
 62. Yang, G.; Chen, H.; Qin, H.; Feng, Y. Amination of activated carbon for enhancing phenol adsorption: Effect of nitrogen-containing functional groups. *Applied Surface Science* **2014**, *293*, 299-305.
 63. Shafeeyan, M.S.; Daud, W.M.A.W.; Houshmand, A.; Shamiri, A. A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2010**, *89*, 143-151.

64. Húmpola, P.D. Estudio de la adsorción de compuestos biorrefractarios en soluciones acuosas. 2013.
65. Rouquerol, J.; Rouquerol, F.; Llewellyn, P.; Maurin, G.; Sing, K.S. *Adsorption by powders and porous solids: Principles, methodology and applications*. Academic press: 2013.
66. Brunauer, S.; Emmett, P.H.; Teller, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American chemical society* **1938**, *60*, 309-319.
67. Thommes, M.; Cychosz, K.A.; Neimark, A.V. Chapter 4 - advanced physical adsorption characterization of nanoporous carbons. In *Novel carbon adsorbents*, Tascón, J.M.D., Ed. Elsevier: Oxford, 2012; pp 107-145.
68. Do, D.D. *Adsorption analysis: Equilibria and kinetics*. World Scientific: 1998; Vol. 2.
69. Dubinin, M.M. Fundamentals of the theory of adsorption in micropores of carbon adsorbents: Characteristics of their adsorption properties and microporous structures. *Carbon* **1989**, *27*, 457-467.
70. Dubinin, M.; Radushkevich, L. Equation of the characteristic curve of activated charcoal. *Chem. Zentr* **1947**, *1*, 875.
71. Silvestre-Albero, J.; Silvestre-Albero, A.; Rodríguez-Reinoso, F.; Thommes, M. Physical characterization of activated carbons with narrow microporosity by nitrogen (77.4k), carbon dioxide (273k) and argon (87.3k) adsorption in combination with immersion calorimetry. *Carbon* **2012**, *50*, 3128-3133.
72. Neimark, A.V.; Lin, Y.; Ravikovitch, P.I.; Thommes, M. Quenched solid density functional theory and pore size analysis of micro-mesoporous carbons. *Carbon* **2009**, *47*, 1617-1628.
73. Mourão, P.A.M.; Carrott, P.J.M.; Ribeiro Carrott, M.M.L. Application of different equations to adsorption isotherms of phenolic compounds on activated carbons prepared from cork. *Carbon* **2006**, *44*, 2422-2429.
74. Hamdaoui, O.; Naffrechoux, E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon: Part i. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. *Journal of Hazardous Materials* **2007**, *147*, 381-394.
75. Sips, R. On the structure of a catalyst surface. li. *The Journal of Chemical Physics* **1950**, *18*, 1024-1026.
76. Sips, R. On the structure of a catalyst surface. *The Journal of Chemical Physics* **1948**, *16*, 490-495.
77. Hamdaoui, O.; Naffrechoux, E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon: Part ii. Models with more than two parameters. *Journal of Hazardous Materials* **2007**, *147*, 401-411.
78. Wu, F.-C.; Wu, P.-H.; Tseng, R.-L.; Juang, R.-S. Use of refuse-derived fuel waste for the adsorption of 4-chlorophenol and dyes from aqueous solution:

- Equilibrium and kinetics. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **2014**, *45*, 2628-2639.
79. Stoeckli, F.; Centeno, T.A. On the characterization of microporous carbons by immersion calorimetry alone. *Carbon* **1997**, *35*, 1097-1100.
 80. Sing, K.S.W. 10 - adsorption by active carbons. In *Adsorption by powders and porous solids (second edition)*, Maurin, F.R.R.S.W.S.L., Ed. Academic Press: Oxford, 2014; pp 321-391.
 81. Giraldo, L.; Moreno-Piraján, J.C. Study of adsorption of phenol on activated carbons obtained from eggshells. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2014**, *106*, 41-47.
 82. Azizian, S. Kinetic models of sorption: A theoretical analysis. *Journal of Colloid and Interface Science* **2004**, *276*, 47-52.
 83. Balsamo, M.; Montagnaro, F. Fractal-like vermeulen kinetic equation for the description of diffusion-controlled adsorption dynamics. *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119*, 8781-8785.
 84. Sing, K.S.W.; Rouquerol, F.; Llewellyn, P.; Rouquerol, J. 9 - assessment of microporosity. In *Adsorption by powders and porous solids (second edition)*, Maurin, F.R.R.S.W.S.L., Ed. Academic Press: Oxford, 2014; pp 303-320.
 85. Iwashita, N.; Park, C.R.; Fujimoto, H.; Shiraishi, M.; Inagaki, M. Specification for a standard procedure of x-ray diffraction measurements on carbon materials. *Carbon* **2004**, *42*, 701-714.
 86. Yoshizawa, N.; Maruyama, K.; Yamada, Y.; Zielinska-Blajet, M. Xrd evaluation of co 2 activation process of coal-and coconut shell-based carbons. *Fuel* **2000**, *79*, 1461-1466.
 87. Cromer, D.T.; Mann, J.B. X-ray scattering factors computed from numerical hartree-fock wave functions. *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography* **1968**, *24*, 321-324.
 88. Sharma, A.; Kyotani, T.; Tomita, A. Comparison of structural parameters of pf carbon from xrd and hrtem techniques. *Carbon* **2000**, *38*, 1977-1984.
 89. Ruland, W. X-ray studies on the carbonization and graphitization of acenaphthylene and bifluorenyl. *Carbon* **1965**, *2*, 365-378.
 90. Hirsch, P.B. X-ray scattering from coals. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **1954**, *226*, 143-169.
 91. Shiraishi, M.; Kobayashi, K. An x-ray study of coal tar pitch. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1973**, *46*, 2575-2578.
 92. Luna, D.; González, A.; Gordon, M.; Martín, N. Obtención de carbón activado a partir de la cáscara de coco. *ContactoS* **2007**, *64*, 39-48.
 93. Boehm, H.P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon* **1994**, *32*, 759-769.

94. Boehm, H.P. Surface oxides on carbon and their analysis: A critical assessment. *Carbon* **2002**, *40*, 145-149.
95. Noh, J.S.; Schwarz, J.A. Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration. *Journal of Colloid and Interface Science* **1989**, *130*, 157-164.
96. Noh, J.S.; Schwarz, J.A. Effect of hno₃ treatment on the surface acidity of activated carbons. *Carbon* **1990**, *28*, 675-682.
97. Carvajal-Bernal, A.M.; Gomez-Granados, F.; Giraldo, L.; Moreno-Pirajan, J.C. Application of the sips model to the calculation of maximum adsorption capacity and immersion enthalpy of phenol aqueous solutions on activated carbons. *2017* **2017**, *8*, 112 - 118.
98. Martín-Martínez, J.M. *Adsorción física de gases y vapores por carbones*. Universidad de Alicante. Secretariado de Publicaciones.
99. Boehm, H.-P. Chapter thirteen - surface chemical characterization of carbons from adsorption studies. In *Adsorption by carbons*, Bottani, E.J.; Tascón, J.M.D., Eds. Elsevier: Amsterdam, 2008; pp 301-327.
100. Sands, D.E. *Introducción a la cristalografía*. Reverté: 1993.
101. Lazzarini, A.; Piovano, A.; Pellegrini, R.; Leofanti, G.; Agostini, G.; Rudić, S.; Chierotti, M.; Gobetto, R.; Battiato, A.; Spoto, G. A comprehensive approach to investigate the structural and surface properties of activated carbons and related pd-based catalysts. *Catalysis Science & Technology* **2016**, *6*, 4910-4922.
102. Shimodaira, N.; Masui, A. Raman spectroscopic investigations of activated carbon materials. *Journal of Applied Physics* **2002**, *92*, 902-909.
103. Roh, J.-S. Structural study of the activated carbon fiber using laser raman spectroscopy. *Carbon letters* **2008**, *9*, 127-130.
104. Cuesta, A.; Dhamelincourt, P.; Laureyns, J.; Martinez-Alonso, A.; Tascón, J.D. Raman microprobe studies on carbon materials. *Carbon* **1994**, *32*, 1523-1532.
105. Stoeckli, F.; Hugi-Cleary, D.; Centeno, T.A. The characterisation of solids by adsorption and immersion techniques and by afm/stm. *Journal of the European Ceramic Society* **1998**, *18*, 1177-1185.
106. Giles, C.H.; MacEwan, T.H.; Nakhwa, S.N.; Smith, D. 786. Studies in adsorption. Part xi. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1960**, 3973-3993.
107. VanDer Kamp, K.A.; Qiang, D.; Aburub, A.; Wurster, D.E. Modified langmuir-like model for modeling the adsorption from aqueous solutions by activated carbons. *Langmuir* **2005**, *21*, 217-224.

108. Azizian, S. A novel and simple method for finding the heterogeneity of adsorbents on the basis of adsorption kinetic data. *Journal of Colloid and Interface Science* **2006**, 302, 76-81.