



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Estudio de la preparación de carbones activados funcionales a partir de biomasa

Diana Carolina Bernal Urrego

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

2017

Estudio de la preparación de carbones activados funcionales a partir de biomasa

Diana Carolina Bernal Urrego

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

Directora:

Química, Dra Yazmin Yaneth Agamez Pertuz

Línea de Investigación:

Materiales y Energía

Grupo de Investigación:

Laboratorio de Investigación en Combustibles y Energía (LICE)

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ciencias, Departamento de Química

Bogotá, Colombia

2017

Dedicatoria

A mis ángeles porque aunque su partida dejó un gran vacío, sus recuerdos y enseñanzas se han convertido en el combustible de cada día.

Agradecimientos

Al buen y misericordioso Dios porque acentúa mis pasos en la adversidad y reconforta mi alma en la tristeza, reconociendo que no hay fuerza más poderosa que su presencia.

A la profesora Yazmin Agamez por su comprensión, acompañamiento, orientación y dirección en la elaboración de este trabajo.

A las personas que conforman el Laboratorio de Investigación en Combustibles y Energía y en especial al profesor Jesús Díaz por ser un ejemplo de ser humano y profesional.

A mi familia porque me permitieron reconocer la esencia de la vida y los retos que están dentro de ella.

A quienes hoy se consolidan como mi familia de corazón porque sin restricción alguna abrieron las puertas de su hogar, enseñándome que la valía se encuentra en la humildad del ser.

A las generaciones e integrantes del LSS por su apoyo, compañía y ayuda incondicional. Hoy comprendo que no puede existir un lugar más perfecto que este.

A mis compañeros, en especial a Ángela porque su presencia permitió que el proceso fuera un poco más ligero... más llevadero.

Al departamento de Química y a la Universidad Nacional de Colombia por permitirme crecer profesionalmente.

Resumen

Durante las últimas décadas ha surgido la necesidad de establecer procesos industriales y de carácter tecnológico, que contribuyan con la preservación de recursos naturales y optimización respecto al uso de desechos orgánicos. Así, el uso de sólidos de bajo costo como materia prima en la preparación de los carbones activados ha marcado un sendero hacia el aprovechamiento de este tipo de materiales.

De esta manera, es importante generar estudios respecto al gran número de investigaciones en las que se reportan metodologías y procedimientos para la preparación y caracterización de Carbones Activados (CA) a partir de biomasa proveniente de elementos agrícolas, constituida como materia prima de bajo valor económico y a la cual se pretende dar mayor valor agregado.

Cabe resaltar que el CA, se constituye en un material potencial para uso ambiental, considerando su extensa capacidad de adsorción otorgada por propiedades respecto a su textura y química superficial, de acuerdo con esto, dicho material se convierte en una superficie potencial para la extracción de metales pesados de fuentes hídricas altamente contaminadas.

Con base en lo anterior, el desarrollo del presente proyecto se orienta a la recopilación, organización y análisis de los diferentes mecanismos utilizados para la obtención y caracterización de materiales carbonosos, con lo que se hace posible tener una visión general y conocimiento sobre el estado actual de la temática propuesta y las características inherentes a cada proceso y biomasa seleccionada.

Palabras clave: Carbón Activado, biomasa, procesos de activación, técnicas de caracterización, adsorción, tratamiento de aguas.

Abstract

During the last decades, there has been a need to establish industrial and technological processes that contribute to the preservation of natural resources and optimization of the use of organic waste. Thus, the use of low cost solids as raw material in the preparation of activated carbon has marked a path towards the use of this type of materials.

Thus, it is important to generate studies regarding the large number of investigations that report methodologies and procedures for the preparation and characterization of Activated Carbon (CA) from biomass from agricultural elements, constituted as raw material of low economic value and which are intended to give greater added value.

It should be noted that the CA is constituted as a potential material for environmental use, considering its extensive adsorption capacity granted by properties with respect to its texture and surface chemistry, accordingly, this material becomes a potential surface for the extraction of Heavy metals from highly contaminated water sources. Based on the above, the development of this project is oriented to the collection, organization and analysis of the different mechanisms used to obtain and characterize carbonaceous materials, making it possible to have an overview and knowledge about the current state of the proposed theme and the characteristics inherent to each process and selected biomass.

Keywords: Activated carbon, biomass, activation processes, characterization techniques, adsorption, water treatment.

Contenido

	Pág.
Resumen	VIII
Lista de figuras	XIII
Lista de tablas	XIV
Introducción	1
1. Capítulo 1 Generalidades del carbón activado	5
1.1 Aspectos históricos.....	5
1.2 Estructura de los carbones activados	6
1.2.1 Procesos de Adsorción	7
1.3 Tipos de carbón activado	9
1.4 Materias Primas.....	12
1.5 Técnicas de activación del carbón	18
1.5.1 Activación Física.....	19
1.5.2 Activación Química.....	27
2. Capítulo 2. Técnicas de caracterización del Carbón Activado.	37
2.1 Caracterización Textural	38
2.1.1 Isotermas de adsorción	38
2.1.2 Microscopía Electrónica de Barrido	45
2.2 Caracterización Química	47
2.2.1 Titulaciones Boehm	51
2.2.2 Espectroscopía Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR)	53
2.2.3 Punto de Carga Cero (pH_{pcc}).....	56
2.3 Caracterización Calorimétrica	60
2.3.1 Calorimetría de inmersión	60

3. Capítulo 3. Aplicaciones del carbón activado	65
3.1 Aplicaciones generales del carbón activado.....	65
3.2 Aplicación del carbón activado en tratamientos de aguas	67
3.3 Tratamiento de Aguas Residuales Industriales	69
4. Conclusiones y recomendaciones	77
4.1 Conclusiones	77
4.2 Recomendaciones.....	79
Bibliografía	81

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1-1: Representación de un carbón Activado, según Oberlin [11].....	6
Figura 1-2: Carbón Activado en polvo (CAP).....	10
Figura 1-3: (a) Carbon Activado Granular Troceado. (b) Carbon Activado Granular Conformado	11
Figura 1-4: (a) Microfotografía de Fibras de Carbón Activado (b) Tela de Carbón Activado	11
Figura 1-5: Principales componentes de la pared celular de biomasa Lignocelulósica...	15
Figura 1-6: Estructura Química de lignina [65].....	16
Figura 1-7: Estructura Química de celulosa [66].....	17
Figura 1-8: Estructura química de Hemicelulosa [68].....	17
Figura 1-9: Etapas fundamentales de una activación física	19
Figura 1-10: Etapas fundamentales de una activación química:.....	28
Figura 1-11: Secuencia de reacciones de activación de materiales lignocelulósicos con ácido fosfórico.....	33
Figura 2-1: Diferentes técnicas de caracterización textural, química y calorimétrica para carbones activados	37
Figura 2-2: Tipos de Isotermas de Adsorción	40
Figura 2-3: Principales grupos funcionales del carbón activado	48
Figura 2-4. Representación del par electrónico libre de compuestos nitrogenados presentes en la superficie de carbones activados	50
Figura 2-5: Procedimiento experimental de Titulaciones Boehm	52
Figura 2-6: Método Experimental para la determinación de pH _{pcc} en carbones activados	57
Figura 2-7: Procedimiento para la determinación de Entalpías de Inmersión	62
Figura 3-1: A. Modelo de columna de tratamiento de agua. B. Sistema de lavado de la superficie del lecho de CA.....	68

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1-1: Diferencias entre adsorción Física y Química [13]–[15]	8
Tabla 1-2: Grupo de precursores empleados para la obtención de carbones activados .	12
Tabla 1-3: Efecto de la temperatura de carbonización sobre rendimientos y composición del carbonizado.....	22
Tabla 1-4: Reacciones de gasificación [73] (ΔH_f calculado a condiciones estándares) ...	23
Tabla 2-1: Planteamientos de modelos teóricos para el análisis de isothermas de adsorción obtenidas experimentalmente.....	41
Tabla 2-2: Bandas características de los carbones activados obtenidos por FTIR [2][55][59][91][110]	53
Tabla 2-3: Algunas vibraciones en el FTIR generadas por los agentes activantes [32][43][46][59][66]	54
Tabla 2-4: Valores de pH _{pcc} seleccionados de diferentes muestras de carbon activado	58
Tabla 3-1: Campos y procedimientos de aplicación del carbón activado [26][49][121][134]	66
Tabla 3-2: Implicaciones negativas de algunos metales pesados [136][137]	70
Tabla 3-3: capacidad de remoción de metales pesados para diferentes muestras de carbón activado.....	72

Introducción

Los Carbones Activados (CA) son productos derivados de materiales carbonosos con estructura porosa desarrollada y elevada área superficial, que son sometidos a la reacción con gases, o adición de productos químicos, antes, durante o después de la carbonización con el fin de aumentar sus propiedades de adsorción[1] de esta manera, el carbón activado debe presentar una serie de características que le proporcione termoestabilidad, alto rendimiento, alta capacidad adsorbente, gran superficie específica y la estructura de poros bien desarrollado [2].

De acuerdo con las anteriores propiedades, el carbón activado se convierte en un material potencial que encuentra aplicaciones en diferentes campos, dentro de los que se destacan: retención de contaminantes orgánicos e inorgánicos, tratamientos de aguas, procesos de decoloración y purificación, procesos de minería, controladores de emisiones gaseosas, en la industria farmacéutica, entre otras [3].

Cabe resaltar que la versatilidad del carbón activado, se atribuye además a la posibilidad que presenta para ser reutilizado, efectuar tratamientos que respeten el medio ambiente y costos relativamente bajos para su obtención y caracterización, con esto, dichas características y eficiencia del material se encuentran fuertemente ligadas a las fuentes de materia prima de las que precede, por lo que se hace necesario considerar criterios específicos para la selección de la misma [4]:

- ✓ Abundancia y bajo Costo
- ✓ Dureza
- ✓ Estructura inherente de poros
- ✓ Alto contenido de Carbono
- ✓ Bajo contenido de Materia Inorgánica
- ✓ Alto rendimiento en masa durante el proceso de carbonización
- ✓ Índices bajos de degradación durante su almacenamiento

Sobre la base de dichas consideraciones, se establece un interés específico en el estudio de residuos de materia orgánica (o biomasa) como fuentes de preparación, que permita disminuir consumo de fuentes combustibles como el carbón mineral o coque de petróleo, generar un aprovechamiento de recursos y favorecer aspectos de carácter económico.

De esta manera, es importante generar estudios respecto al gran número de investigaciones en las que se reportan metodologías y procedimientos para la preparación de Carbones Activados (CA) funcionales a partir de biomasa proveniente de elementos agrícolas, constituida como materia prima de bajo valor económico y a la cual se pretende dar mayor valor agregado.

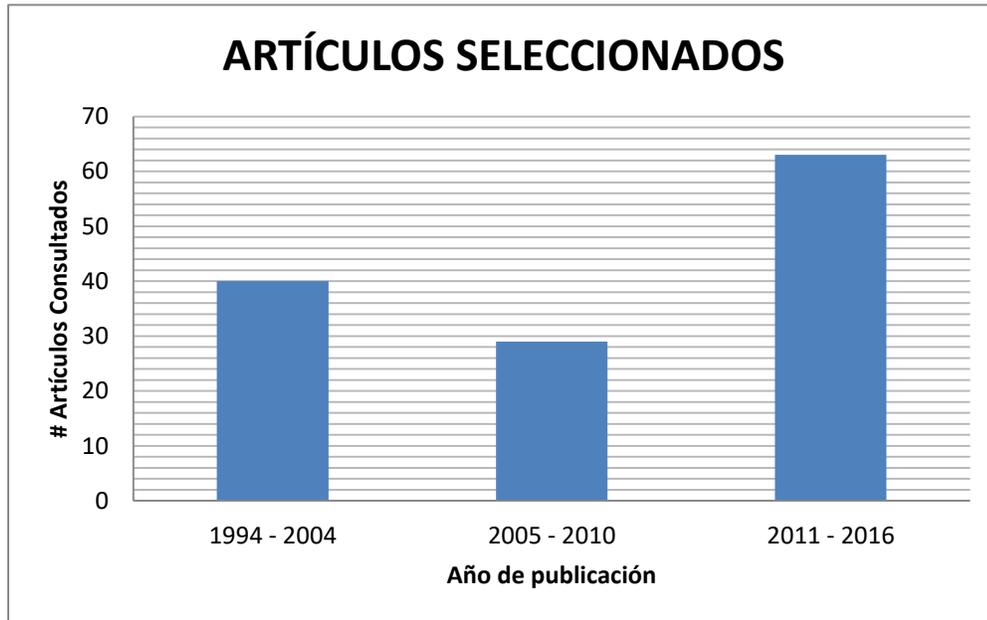
De acuerdo con lo anterior, el desarrollo del presente proyecto se orienta a la recopilación, organización y análisis de los diferentes mecanismos utilizados para la obtención de materiales carbonosos (CA), con lo que se hace posible tener una perspectiva general y conocimiento sobre el estado actual de la temática propuesta y las características inherentes a cada proceso y biomasa seleccionada.

Para la elaboración de la revisión bibliográfica se lleva a cabo una serie de etapas que involucran estrategias de búsqueda tales como:

1. Definición de pregunta
2. Elección de la fuente documental: base de datos
3. Ejecución de la búsqueda
4. Selección de documentos
5. Recuperación de documentos primarios
6. Análisis y selección de los documentos recuperados

De acuerdo con lo anterior, en la presente revisión bibliográfica se incluye los principales conceptos y factores involucrados en procesos de preparación, caracterización y aplicación del carbón activado dividido en tres capítulos, respectivamente. Las bases de datos seleccionadas fueron ScienceDirect y American Chemical Society (ACS) respectivamente, especificando un total de artículos consultados y analizados equivalente a 132, publicados en años comprendidos entre 1994 y 2016 como se indica en la Ilustración 1-1.

Ilustración 1-1: Numero de artículos seleccionados para la revisión Bibliográfica



Cabe resaltar que metodológicamente se hace una delimitación de los aspectos a analizar incluyendo como patrones de búsqueda:

1. Preparation and characterization of activated carbon
2. Surface modification of activated carbon

Finalmente, se establecen filtros de consulta dentro de las bases de datos, asociados a términos específicos descritos de la siguiente manera: Adsorption, reaction, sample, surface, carbon, activate

1. Capítulo 1 Generalidades del carbón activado

1.1 Aspectos históricos

No es posible datar el momento en el que la humanidad utiliza por primera vez el carbón activado, sin embargo el inicio de las diversas investigaciones está influenciado quizá por los usos primitivos en diferentes culturas y civilizaciones, de esta manera se hallan prácticas medicinales en la antigua Grecia a partir de carbones vegetales [5] , por otro lado, antiguos hindúes lo emplean para filtrar aguas, técnica que más tarde se traslada a la construcción de barriles de maderas parcialmente carbonizadas para el almacenamiento de dicho fluido y cuya necesidad se centra en extensos viajes transoceánicos propios de la época [6], por último, egipcios fundamentan las utilidades de materiales carbonosos como antisépticos [7].

En este sentido, el avance respecto al estudio del carbón activado inicia con la primera aplicación industrial, la cual tiene lugar en 1794 siendo utilizado como agente decolorante en los procesos de purificación del azúcar [8], con base en esto, R. Von Ostrejko en su patente (Chemical Activation of wood using CaCl_2 . British patent 14,224 y Thermal Activation of Wood with Steam . USA patent 739,104) a inicios del siglo XX incluye los fundamentos para la preparación de este tipo de materiales a partir de dos métodos en los que describe, la carbonización de sustancias lignocelulósicas impregnadas en cloruros metálicos para el primer mecanismo y un segundo procedimiento que implica activación con CO_2 y vapor de agua a altas temperaturas [9], lo que en la actualidad ha evolucionado como procesos de activación química y física, respectivamente.

De esta manera, el reconocimiento de la patente respecto a los procedimientos de preparación de Carbón Activado y la influencia de aspectos socio-culturales, trajeron como consecuencia desarrollos de carácter científico y tecnológico enfocados a la

elaboración de máscaras en cuya estructura se incluían filtros que permitieran la adsorción y protección contra agentes químicos, principalmente gases, ampliamente empleados en las tiendas durante la Primera Guerra mundial [8]; en este momento se establece de manera fehaciente, el inicio de la multiplicidad de utilidades del carbón activado en la industria como consecuencia de las diversas propiedades que hacen de este material un potencial aplicable en procedimientos eficaces y de bajo costo, dichos procedimientos pueden estar en la depuración de gases y aguas, capacidad de remoción de colorantes, olores y sabores, extracción de metales, clarificación de jarabe de azúcar, industria farmacéutica, purificación de glicerina, control de contaminantes atmosféricos, elaboración de filtros, tratamiento y potabilización de agua, entre otros.

1.2 Estructura de los carbones activados

El carbón activado es un material carbonoso no grafitizable, con una porosidad representada por la **Figura 1-1**, la cual está asociada a láminas de grafeno que hacen pliegues a través de los cuales se generan orificios o canales de diferentes tamaños. Este material contiene una estructura que presenta un orden bidimensional de los átomos de carbono dispuestos en láminas planas (de forma hexagonal), pero no halla ningún orden cristalográfico medible en la tercera dimensión, con la excepción de un apilamiento más o menos paralelo de las dichas láminas, estos materiales son preparados siguiendo tratamientos térmicos, que conllevan a la carbonización de precursores orgánicos, principalmente de origen vegetal y la posterior activación puede ser efectuada con gases oxidantes o por adición de diferentes productos químicos y cuya finalidad se basa en el incremento de redes porosas [10].

Figura 1-1: Representación de un carbón Activado, según Oberlin [11]



De acuerdo con el tamaño, la porosidad de los carbones se pueden clasificar según la IUPAC en:

- ✓ Microporos: descritos como aquellos poros cuyo diámetro es igual o inferior a 2 nm, por lo que puede favorecer la retención de moléculas pequeñas, generalmente con menor volatilidad que el agua, dentro de las que se encuentran los sabores, olores, solventes, entre otros
- ✓ Mesoporos: canales que definen anchuras que oscilan entre 2 nm y 50 nm, siendo útiles para la adsorción de moléculas con tamaños intermedios.
- ✓ Macroporos: definidos como poros con tamaños que superan los 50 nm, por lo que resultan apropiados en procedimientos de cloración, retención de sustancias húmicas generadas a partir de la descomposición de materia orgánica [8].

La obtención de micro y/o mesoporos confiere al material una gran área superficial y capacidad de retención de sustancias mediante un proceso de adsorción.

1.2.1 Procesos de Adsorción

El término adsorción se encuentra referido a procesos de acumulación de ciertas sustancias sobre determinada superficie, el cual involucra dos componentes específicos denominados: adsorbato, definido como el material que se adhiere, generalmente hallado en fases líquida y/o gaseosa y adsorbente sobre el cual se genera dicha adhesión[12].

Así, la adsorción se encuentra asociado a fuerzas de interacción presentes en la superficie del sólido, las cuales reducen la energía potencial de una molécula adsorbida. De acuerdo, con la naturaleza de estas interacciones, se puede generar dos tipos de adsorción: Física o fisorción y química o quimisorción.

Adsorción física o fisorción.

Se da por interacciones débiles y generalmente no específicas, en las que predominan fuerzas de dispersión- repulsión (tipo Van der Waals) y complementadas por diversas contribuciones electrostáticas tales como: polarización, campos dipolo e interacciones cuadrupolo – cuadrupolo, entre otras [13]. Considerando que tienen un carácter no

específico, es posible efectuar la adhesión de adsorbatos formando monocapas o multicapas, con una alta tendencia a alcanzar el equilibrio rápidamente en los componentes y desarrollar procesos reversibles [14].

Adsorción química

Este tipo de adsorción involucra interacciones más fuertes y específicas, generadas por un grado de intercambio o transferencia electrónica como las producidas en enlaces químicos, en este sentido, es un proceso más lento respecto a la fisisorción, lo que puede estar relacionado con una mayor energía de activación requerida para el proceso y que a su vez tenga una característica irreversible [13], [14] . De igual manera, la naturaleza específica de sus interacciones produce de manera exclusiva monocapas.

Algunos criterios que diferencian los dos fenómenos mencionados son indicados en la tabla **Tabla 1-1**.

Tabla 1-1: Diferencias entre adsorción Física y Química [13]–[15]

CRITERIO	ADSORCIÓN FÍSICA	ADSORCIÓN QUÍMICA
Tipo de adsorbente	Todos los solidos	Algunos solidos
Tipo de adsorbato	Todos los gases por debajo del punto crítico.	Algunos gases químicamente activos.
Calor de adsorción	Bajo	Alto
Tipo de Interacciones	No específicas (Tipo Van der Waals y London), no incluye transferencia electrónica.	Específicas (enlaces químicos), se genera transferencia de electrones para la formación de enlaces
Velocidad de adsorción	Muy rápida	Lenta
Energía de activación	Muy bajas	Altas
Tipo de cubrimiento	Puede ser monocapa o multicapa	Monocapa únicamente
Temperatura de adsorción	Relativamente bajas	Elevados rangos
Reversibilidad del proceso	Reversible	Irreversible
Importancia	Determinación de Área	Determinación de

	Superficial Total y Distribución del tamaño de Poros	concentración superficial, velocidades de adsorción y desorción, predicción de centris activos y fundamentación de la cinética de reacciones superficiales.
--	--	--

De acuerdo con dichos preceptos, es importante considerar que estos fenómenos de adsorción dependen en alto grado de otro tipo de propiedad referida a la química superficial del adsorbente, la cual le confiere en este caso a los carbones activados selectividad y especificidad por determinados adsorbatos [16], permitiendo su aplicación en diversas áreas y necesidades.

1.3 Tipos de carbón activado

De acuerdo con la IUPAC, los carbones activados se pueden encontrar principalmente clasificados en dos grupos, obedeciendo a la forma y tamaño de partículas, lo cuales son:

- Carbon Activado en Polvo (CAP): se define como aquel carbon conformado por partículas con un tamaño promedio entre 1 y 100 μ m, lo que le proporciona aspectos similares a la harina como se observa en la Figura 1-2 y el cual es preparado a partir de técnicas de molienda y tamización, evidentemente sus principales campos de aplicación se generan en sistemas líquidos (no es posible sobre tratamientos de gases) en los que puede ser separado por decantación y filtración [17]. Aunque sus partículas contemplan tamaños tan pequeños, es importante mencionar que dicha característica no se relaciona con la cantidad de microporos presentes en su estructura [18].

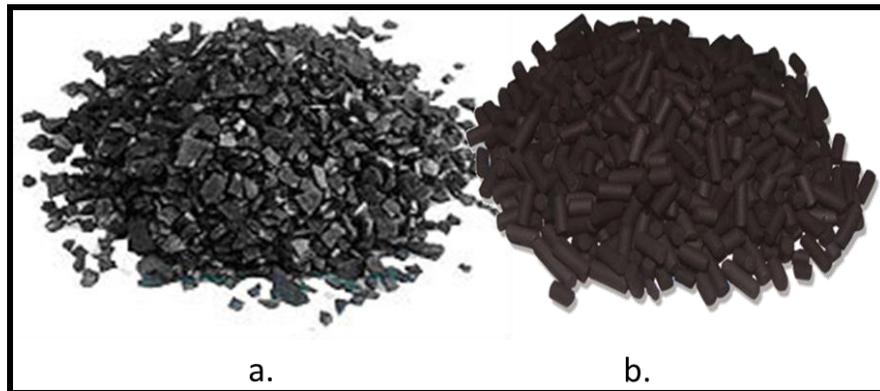
Figura 1-2: Carbón Activado en polvo (CAP)



Dentro de las ventajas que se enmarcan en este tipo de carbón (CAP) se encuentra la mayor velocidad de operación que pueden proporcionar, de igual manera, las dificultades que puede generar está asociada a la mayor caída de presión sobre el sistema en el que se halla.

- Carbon Activado Granular (CAG): material que presenta partículas o granos separados de carácter monolítico, cuyos tamaños promedio de diámetro son mayores a 100 μm pero tamaños inferiores a aproximadamente 1 cm. A su vez, en los CAG se pueden encontrar dos clases, como se indica en la **Figura 1-3**: 1) carbón activado troceado, los cuales carecen de forma y son producidos utilizando técnicas de molienda, tamización y clasificación de briquetas 2) carbón activado conformado, cuya característica se centra en la diversidad de formas específicas que puede adquirir (cilindros, discos, esférica, entre otras), este tipo de carbon puede ser preparado mediante técnicas de peletización o por extrusión de carbón en polvo mezclado con distintos tipos de aglomerantes como brea, alquitranes y glucosa [19].

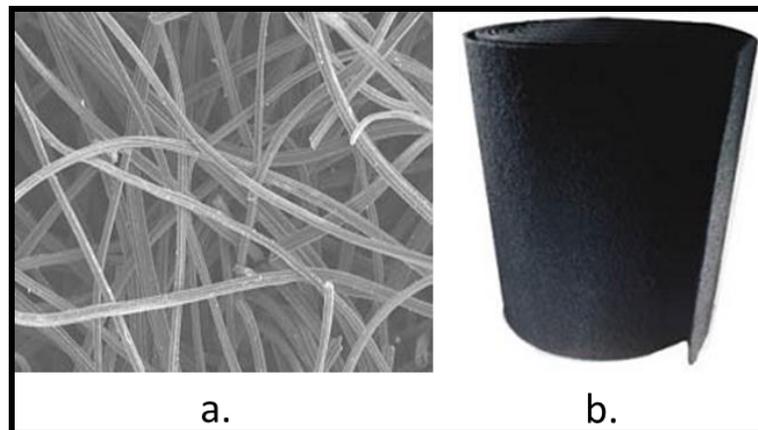
Figura 1-3: (a) Carbon Activado Granular Troceado. (b) Carbon Activado Granular Conformado



Cabe mencionar que, este último tipo de carbon demuestra ventajas sobre otros materiales considerando que causan una menor caída de presión, mayor resistencia a abrasión y dureza, no obstante, sus desventajas están orientados a los elevados costo de producción, generados por los diversos pasos intermediarios involucrado en el procedimiento [17].

A pesar de que las principales aplicaciones se dan sobre carbones en polvo y granulares, también se pueden preparar fibras y telas de carbón como se observa en la Figura 1-4, mediante control estricto de la etapa de carbonización [1] y con ello un incremento sobre los costos finales de producción.

Figura 1-4: (a) Microfotografía de Fibras de Carbón Activado (b) Tela de Carbón Activado



1.4 Materias Primas

La preparación de carbones activados a través de la historia se ha generado a partir de diferentes materiales o precursores, cuyo principio general se basa en materia que presenta altos contenidos de carbono en su estructura [19], sin embargo, es necesario tener en cuenta una serie de factores que permitan la obtención de productos que sean termoestables, reutilizables, con alta estabilidad fisicoquímica, resistencia mecánica, entre otros [20].

Los principales grupos de materias prima que han sido investigadas para la obtención de dichos carbones activados se describen en la **Tabla 1-2**: Grupo de precursores empleados para la obtención de carbones activados, cabe mencionar que la eficiencia y rendimiento del producto depende de diversas condiciones de operación como se analiza más adelante, no obstante, los criterios de selección del precursor se basan en características tales como: materias abundantes, de bajo costo, altos contenidos de carbono, bajos índices de cenizas y/o materia inorgánica, superficies duras, bajos niveles de degradación durante pretratamientos, carbonización, activación y almacenamiento, que a su vez incluyan cierto grado de porosidad y capacidad adsorbente [4], [17].

Tabla 1-2: Grupo de precursores empleados para la obtención de carbones activados

GRUPO DE MATERIAL PRECURSOR	MATERIA PRIMA ESPECÍFICA	REFERENCIAS
Derivados de carbón	Lignito, hulla, antracita, carbón bituminoso, carbon sub-bituminoso, coque	[21][22][23][24][25][26] [27]
Residuos lignocelulósicos	Residuos de oliva, nuez, maderas, cascara de coco, cascarilla de arroz, almendra, bagazo, huesos de albaricoque, huesos de cereza, bambú, café, guadua, maíz, piña, naranja, Jatropha, semillas de eucalipto, Ramulus mori, cuesco de palma, residuos de sauce, hojas de	[3], [4], [9], [10], [12], [28]–[59]

	césped	
Residuos poliméricos (plásticos)	Neumáticos, caucho, fibras sintéticas.	[60][61]

Dentro de los precursores primitivos empleados para la preparación de carbones con propiedades adsorbentes, se especifican primordialmente los residuos de madera parcialmente quemados, aunque tiempo más tarde, con las primeras patentes respecto a las metodologías de producción de carbones activados y requerimientos sociales, surge la necesidad de promover estudios respecto a nuevos materiales de partida que exhiban propiedades óptimas referidas a la cantidad de átomos de carbono en su estructura [18], de allí que los derivados del carbón se contemplaran como agentes potenciales para procesos industriales y a nivel de laboratorio.

En este sentido, como lo afirman Goyes et al. 2013 y Sarmiento et al. 2004, el carbon mineral es una alternativa que muestra ventajas respecto al rendimiento, características superficiales, texturales y químicas de los carbones activados preparados, las cuales son comparables con aquellos comercializados, cabe mencionar que dichas propiedades mejoran con procesos de activación química respecto a las físicas [24], [27].

Por otro lado, se han analizado carbones activados obtenidos a partir de carbon bituminoso mediante un método de activación química utilizando diferentes reactivos y condiciones de operación, exaltando una mayor porosidad para los tratamientos con bases [25]. Es importante reconocer que los carbones bituminosos tienen un porcentaje relativamente alto de carbón fijo que según la *American Society for Testing and Materials (ASTMD-388-777)* se encuentra entre 45 – 86% y un bajo contenido en materia volátil respecto a otro tipo de carbones, cualidades que lo convertirían en una potencial materia prima, sin embargo sus propiedades coquizables conllevan a que no sea de amplia selección o que sea necesario implementar tratamientos previos que mitiguen estas características [8].

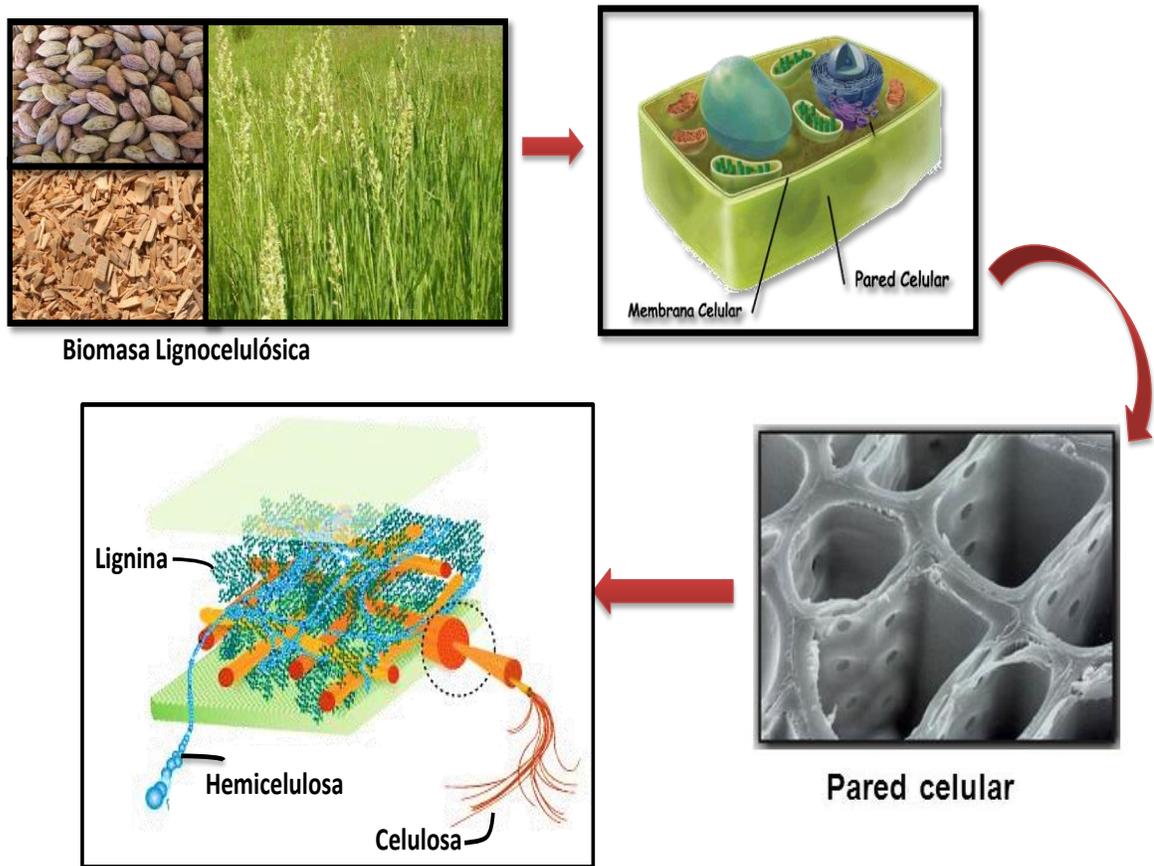
En este sentido, estudios orientados hacia estas fuentes de carbón son justificados por la funcionalidad que puede ser otorgado a los mismos, de esta manera, no sólo se reduce a la extracción y comercialización, sino que se busca dar un valor y uso agregado respecto

a la elaboración de productos útiles en diversos campos industriales, como es el caso de los carbones activados [27], la dificultad respecto al uso de este tipo de precursores se centra en aspectos ambientales, lo anterior tomando en consideración que los derivados de carbón son recursos naturales no renovables, empleado durante largos periodos como una de las principales fuentes de energía y posiblemente una de las principales alternativas frente a necesidades de generaciones futuras, por ello se hace necesario establecer técnicas de preservación y cuidado de dichos recursos y por ende investigar nuevas fuentes de materias prima.

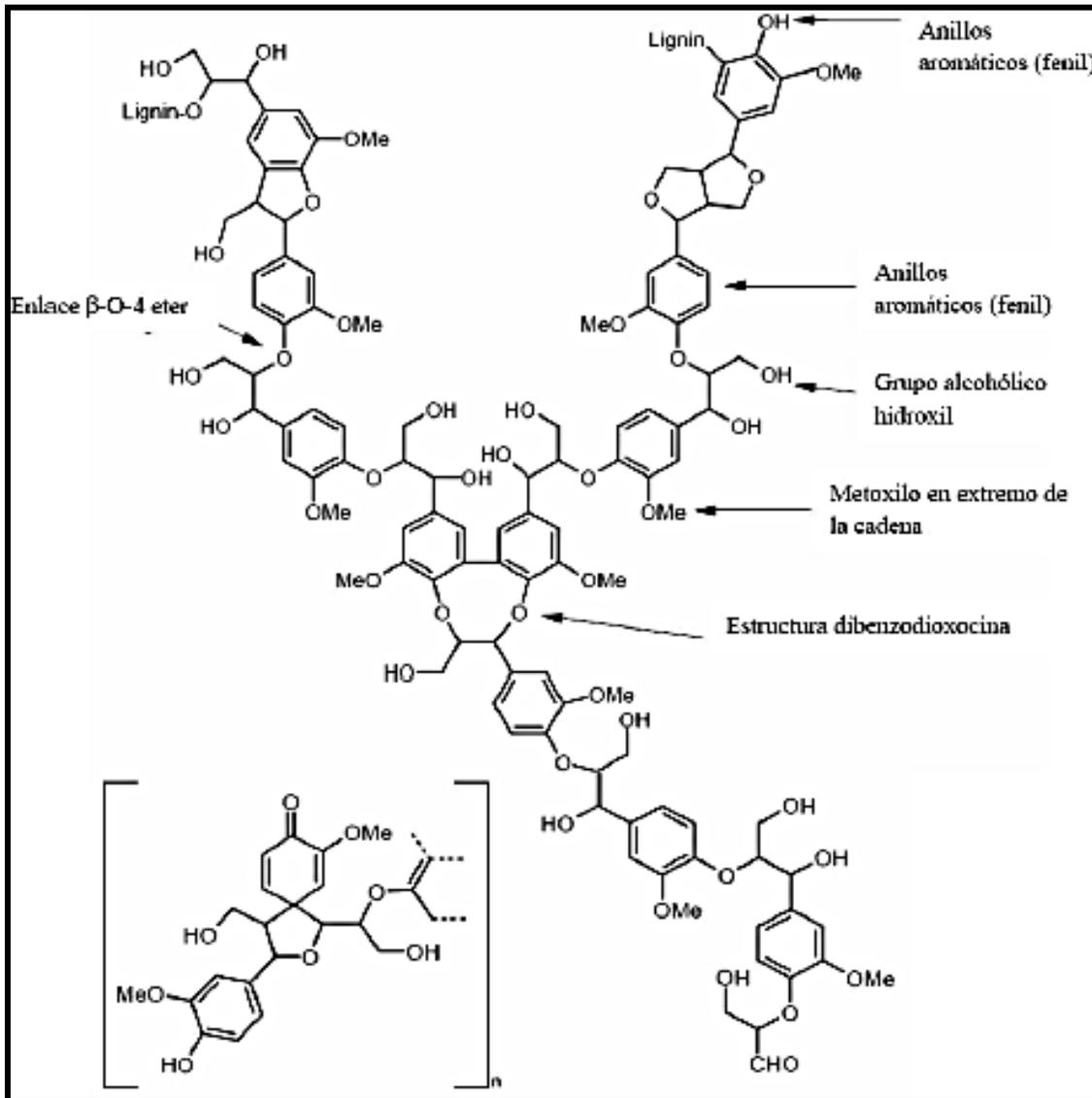
Los residuos poliméricos han generado otro grupo de materiales que adoptan interés para diversos investigadores [60], [62], de esta manera se desea disminuir los impactos a nivel ambiental que puedan ser generados por una extensa acumulación de desechos y tiempos de degradación demasiado amplios. No obstante, dentro de las desventajas halladas en el procedimiento se puede encontrar un desarrollo de porosidad y áreas superficiales más bajas debido a que algunos de los materiales pueden pasar por un estado fluido o pseudo-fluido durante el procedimiento, lo que conlleva a una posterior resolidificación en la que se generan estructuras con un mayor grado de organización y arreglo espacial de los átomos, inhibiendo el desarrollo de poros y aproximando morfologías gráficas no deseadas en la producción de carbones activados [18].

Por los anteriores planteamientos, los residuos lignocelulósicos se convierten en una excelente alternativa desde diferentes perspectivas, en primera medida por su abundancia, siendo desechos generados por diversos sectores industriales, agrícolas, municipios y residencias, en segunda instancia, se concibe como una oportunidad de mitigar problemas ambientales y salud generados por la acumulación y mal manejo de este tipo de residuos, finalmente favorece la ejecución de procedimientos de bajo costo y eficientes que pueden ser consecuencia de su carácter renovable, biodegradabilidad de sus derivados y sus posibilidades de reciclaje [63].

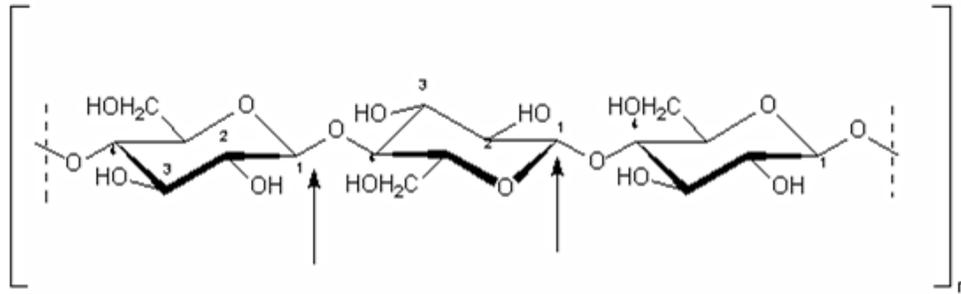
Dentro de las características es importante resaltar, que si bien, son materias que pueden contener menores porcentajes de carbono fijo respecto a antracitas u otros derivados de carbón [20], sus considerables contenidos de carbono son atribuidos a las estructuras poliméricas presentes en la pared celular de estos vegetales, las cuales son denominadas lignina, celulosa y hemicelulosa (**Figura 1-5**).

Figura 1-5: Principales componentes de la pared celular de biomasa Lignocelulósica

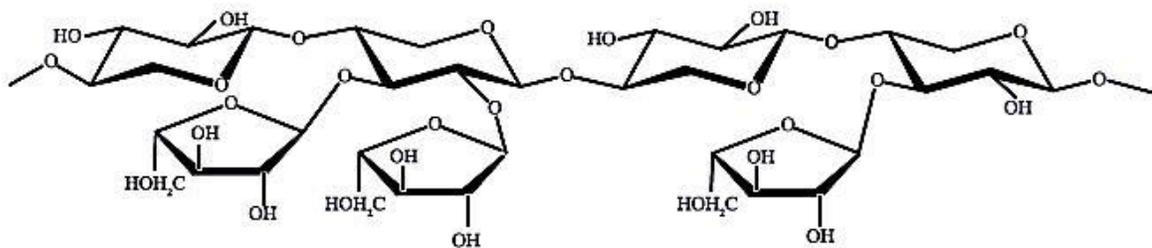
A nivel general, la lignina tiene las siguientes características estructurales: polímero vegetal construido a base de unidades de fenilpropanoides derivadas de alcoholes p-Cumárico (4-hidroxicinámico), coniferílico (4-hidroxi-3-metoxicinámico) y sinápico (4-hidroxi-3,5-dimetoxicinámico), presentan la mayor parte de los grupos metoxilo contenidos en el residuo, resistentes a la hidrólisis ácida y fácilmente oxidables (**Figura 1-6**) [63], [64].

Figura 1-6: Estructura Química de lignina [65]

Lo que respecta a la estructura de la celulosa adquiere una forma lineal o fibrosa, formada por la unión de moléculas de β -glucosa, cada una de ellas unidas por enlaces β -1,4-glucosídico, como se observa en la **Figura 1-7**. Dentro de las características destacadas, se encuentra la posibilidad de formar múltiples puentes de hidrogeno entre los grupos $-OH$ que mantiene agrupadas largas cadenas que a su vez se tuercen para dar origen a estructuras similares a cuerdas, que son rodeadas por lignina para proporcionar rigidez a la pared celular [64].

Figura 1-7: Estructura Química de celulosa [66]

Por último, la hemicelulosa un polisacárido no celulósico conformado por unidades de pentosas (L - arabinosa L -arabinopiranososa L- arabinofuranosa, D - xilosa D - xilopiranososa D – xilofuranosa), hexosas (D -(+) – glucosa, D-(+)- glucopiranososa, D-(+)-glucopiranososa, D(+)-galactosa, D-(+)-galactopiranososa, D-(+)-manosa, D(+)-manopiranososa) y en la mayoría de casos ácidos urónicos (4-O-metilglucurónico, D-galacturónico y D-glucurónico), los azúcares se encuentran unidos por enlaces β - 1,4 y en algunos casos pueden tener enlaces de tipo β - 1,3 (ver **Figura 1-8**) [63], [67] .

Figura 1-8: Estructura química de Hemicelulosa [68]

Aunque no existe un factor específico que permita establecer la relación entre la composición de una materia prima y su disposición para la fabricación de CA, la correlación entre O/C, puede proporcionar información respecto a los rendimientos en fracciones de masa de los carbonizados, de esta forma, para biomásas lignocelulósicas las relaciones O/C pueden tener valores mayores respecto a los derivados de carbón (ver estructuras moleculares de los principales componentes), lo que indica a nivel general rendimientos presuntamente más bajos, lo que se encuentra ligado a menores contenidos de átomos de carbono [4].

Aunque exista la posibilidad de rendimientos menores, las ventajas que ofrece el uso de biomasa lignocelulósicas se asocian a la ejecución de procedimientos económicos y adicionalmente a los potenciales de adsorción que proporcionan estos materiales, lo que es causado por un óptimo desarrollo de porosidad (y su distribución) y áreas superficiales específicas comparables con materiales carbonosos comerciales comunes, que a su vez se debe a los mayores porcentajes de materia volátil presentes en sus estructuras, permitiendo un amplio grado de difusión y ensanchamiento de espacios [28].

Igualmente, los procesos de oxidación de las estructuras moleculares de los principales componentes de los residuos lignocelulósicos favorece la obtención de superficies químicas en los carbones activados con alta heterogeneidad (mayoritariamente grupos oxigenados), proporcionándoles una alta capacidad adsorbente sobre diversos grupos de adsorbatos [16].

1.5 Técnicas de activación del carbón

Hasta este punto se han especificado un conjunto de propiedades y características relacionadas con la naturaleza y comportamiento del carbón activado respecto a diferentes tipos de adsorbatos, en esta medida, dichas propiedades se encuentran directamente relacionadas con las técnicas y procesos efectuados para su preparación y/o activación.

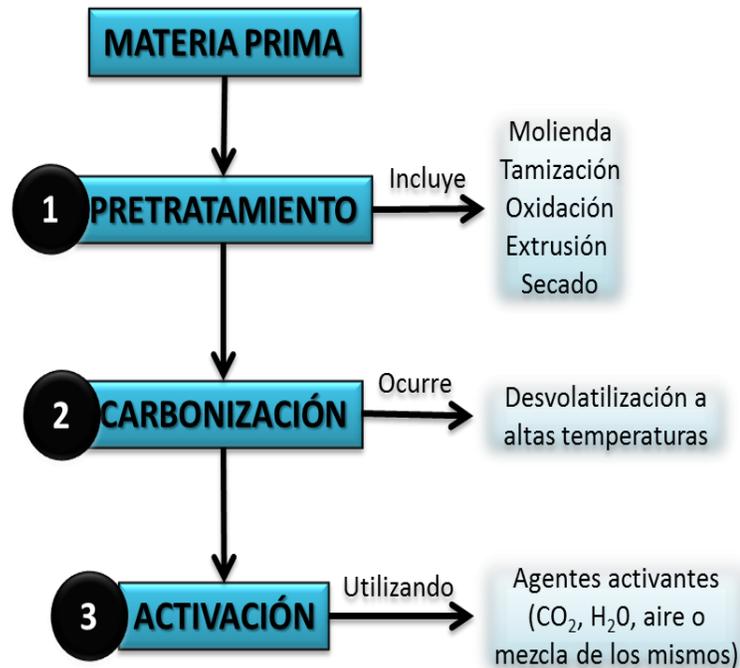
Si bien, el uso de carbones parcialmente quemados fue una de las primeras técnicas empíricas halladas para preparar materiales carbonosos con cualidades adsorbentes, con el desarrollo de la ciencia e investigaciones generadas hasta principios del siglo XX, R.v.Ostrejko logra patentar dos metodologías orientadas a la preparación de carbones activados [17], cuyos principios generales se conservan hasta la actualidad, sin embargo su diversidad de estudio se basa en la variación de condiciones como: precursores, temperaturas y tiempos de carbonización, agentes activantes, entre otras.

De esta manera, se plantea la preparación de carbones activados por dos procedimientos denominados así: activación física o térmica y activación química.

1.5.1 Activación Física

Este tipo de activación se basa en mecanismos de reacción existentes entre un agente activante y el material precursor, para lograr dichas interacciones, la materia prima se somete a tres etapas generales, que se resumen en la **Figura 1-9**:

Figura 1-9: Etapas fundamentales de una activación física



Como se observa en la Figura 1-9, inicialmente la materia prima se somete a una **fase de pretratamiento**, cuyo objetivo se basa en optimizar características de dicho precursor, las cuales se encuentran asociadas al tamaño de partícula, resistencia mecánica, escisión y posterior eliminación de estructuras no deseadas, que favorezcan la producción de superficies de mayor calidad.

De esta manera, se establecen procesos de molienda y tamización, que permitan reducir el tamaño de partícula, favoreciendo la difusión del agente activante y por tanto el desarrollo de una mejor porosidad en el carbón activado resultante [2], [24], [41], [49], [57], [69]. En algunos casos, se lleva a cabo una oxidación previa, primordialmente sobre precursores coquizables con el fin de mitigar dicha propiedad, por otro lado, cuando se

hace necesaria la producción de carbones activados con formas específicas (discos, cilindros) se efectúa una peletización o extrusión del precursor mezclado con diferentes tipos de aglomerantes. Finalmente, el secado contribuye a la eliminación de sustancias volátiles, mediante transferencia energética para evaporar humedad de la superficie o transferirla desde el interior hasta las capas externas.

Posterior a pretratamientos, se realiza la carbonización y activación propiamente, cabe resaltar que la activación física se puede efectuar de manera directa, sí dichos procesos se efectúan secuencialmente en el mismo reactor generando una única etapa o por el contrario, se puede llevar a cabo en dos fases, para lo que inicialmente el material precursor es sometido a carbonización en un equipo específico y seguidamente se extrae a otro reactor para iniciar la gasificación con los agentes activantes [51].

Con el fin de evaluar la influencia de dichos tipos de activación sobre la calidad de producto obtenido, Gergova & Eser [40] preparan dos carbones activados a partir de huesos de albaricoque en una y dos etapas empleando como agente activante vapor de agua, para lo que concluyen que los procedimientos de activación directa son preferibles a aquellos de dos etapas, debido a que los primeros requieren menores temperaturas y por ende menor energía dentro del procedimiento para alcanzar un buen desarrollo de porosidad y área superficial, proporcionando mayores rendimientos de los carbones, menor inversión, procesos más rápidos y como consecuencia una reducción en los costos globales de la producción[31] [70].

▪ **Carbonización del precursor**

La fase de carbonización se refiere a un proceso de degradación térmica de la materia prima en ausencia de aire [4], que implica la remoción, deshidratación y/o desvolatilización controlada de especies no carbonosas (como es el caso de átomos de Hidrógeno y oxígeno) generando gases como CO_2 , CO , CH_4 y H_2 , dicha remoción se da siguiendo mecanismos de pirolisis del precursor, ocasionando un incremento de la cantidad de carbono fijo sobre el carbonizado, cabe resaltar que estos átomos de carbono se organizan de manera irregular dando lugar a estructuras microcristalinas con una serie de espacios, que pueden ser ocupados o bloqueados por residuos de la descomposición pirolítica y a su vez simultáneamente se presenta contracción

volumétrica de partículas [12]. Como resultado de esto, el material obtenido presenta una estructura porosa rudimentaria y a su vez baja capacidad de adsorción, por lo que es indispensable una posterior activación [8].

Las temperaturas utilizadas en la carbonización pueden oscilar en un rango entre 300 y 850°C, sí bien, diversas investigaciones reconocen la carbonización como un proceso indispensable en la obtención de materiales carbonosos con altos rendimientos respecto a la fracción de masa del carbonizado [2], [4], [24], [35], [71], pocos estudios consideran o establecen influencia alguna entre las condiciones de esta etapa, tales como velocidad de calentamiento, temperatura final y tiempo de carbonización sobre el desarrollo de la estructura porosa del producto final obtenido a partir de diferentes tipos de materia prima.

No obstante, de una u otra forma dichas variables pueden llegar a tener cierta relación con la capacidad adsorbente de los carbones activados como lo describe W. Zhang et al [72] en su estudio respecto a la comparación de área superficial y cantidad de grupos funcionales orgánicos desarrollados en diferentes carbones obtenidos por pirolisis de lodos a diversas condiciones de Temperatura y tiempo de carbonización respectivamente (300°C 2h, 400°C 1h, 400°C 2h, 500°C 1h, 500°C 2h, 600°C 1h, 600°C 2h), indicando que las condiciones óptimas para obtener un carbonizado con mejores características se hallan a los 400°C con un tiempo determinado equivalente a 2 h.

En este sentido, el efecto de la carbonización sobre los porcentajes de carbono fijo, materia volátil y rendimientos en masa de los carbonizados producidos en general se cualifican en la **Tabla 1-3**, especificando que a temperaturas bajas de carbonización es posible obtener los mayores rendimientos debido a que se describen un mínimo de pérdida de masa, sin embargo su baja calidad puede estar asociada a los altos contenidos de alquitranes y conservación de materia volátil, lo que conlleva a un bajo porcentaje de carbono fijo, inhibiendo la producción de estructuras porosas y por ende una baja capacidad de adsorción [71].

Por el contrario, en rangos de temperatura de carbonización altos, se hallan grandes porcentajes de carbono fijo y poca materia volátil en la estructura resultante, pero la dificultad en los mismos, se basa en el bajo rendimiento respecto a masa que genera.

De acuerdo con los reportes dados en la literatura, existen dificultades en pautar condiciones óptimas específicas para efectuar pirolisis, ya que esto depende de las

características físicas y químicas del precursor, no obstante, se puede afirmar que temperaturas adecuadas se encuentran entre 400 y 500°C ya que ofrece un equilibrio entre las propiedades químicas y porcentajes de rendimiento del carbonizado resultante y que finalmente serán mejorados sometiendo a gasificaciones parciales con gases oxidantes, conocido como fase de activación [24].

Tabla 1-3: Efecto de la temperatura de carbonización sobre rendimientos y composición del carbonizado

Temperatura de carbonización (°C)	Análisis químico del carbonizado		Rendimiento de carbonizado sobre masa seca (0% de humedad)
	% carbono fijo	% material volátil	
300 - < 400	Bajo	Alto	Alto
400 – 500	Medio	Medio	Medio
> 600	Alto	Bajo	Bajo

▪ Activación Térmica del carbonizado

Como se indica anteriormente, la activación es un proceso que se puede llevar a cabo de manera independiente a la carbonización o puede efectuarse de manera secuencial dentro del mismo reactor, su importancia radica en la generación de poros o en el incremento del volumen de espacios ya existentes en materiales carbonosos, proporcionando áreas superficiales mayores y por ende la disposición de diversos sitios para establecer adsorción de sustancias [17], para esto se lleva a cabo un fenómeno de gasificación parcial del carbonizado con agentes oxidantes a temperaturas entre los 700 y 1000°C.

La fase de activación o proceso de gasificación parcial determina el grado de conversión del carbonizado, para lo que es necesario considerar un conjunto de variables tales como: temperatura de activación, concentración del gas de reacción, velocidad de flujo del agente activante y tiempo de permanencia del material a la temperatura de gasificación [4], [55].

Así, los agentes de gasificación que pueden ser utilizados son: oxígeno, aire [4], [17], vapor de agua [2], [57], CO₂ [12], [35] o la mezcla entre ellos, los cuales presentan reacciones químicas tanto con el carbonizado (heterogéneas) como con los productos volátiles (homogéneas), descritas en la **Tabla 1-4**

Tabla 1-4: Reacciones de gasificación [73] (ΔH_r calculado a condiciones estándares)

Tipo de reacción		Fórmula	Proceso	ΔH_r kJ/mol
Heterogéneas	Oxidación	$R_1 C + O_2 \rightarrow CO_2$	Combustión	-394
		$R_2 C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO$	Combustión parcial	-111
	Gasificación	$R_3 C + CO_2 \rightarrow 2CO$	Reacción de Boudouard	+172
		$R_4 C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	Reacción con vapor de agua	+131
		$R_5 C + 2H_2 \rightarrow CH_4$	Hidrogenación	-75
Homogéneas	Oxidación	$R_6 2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$	Oxidación de CO	-566
		$R_7 CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$	Metanización	-206
		$R_8 2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$	Oxidación de Hidrógeno	-484
		$R_9 CH_4 + \frac{3}{2} O_2 \rightarrow CO + 2H_2O$	Oxidación de metano	-520
	Gasificación	$R_{10} CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	Reacciones con vapor de agua	-41
		$R_{11} CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$		+206

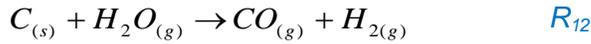
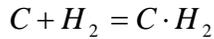
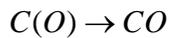
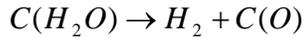
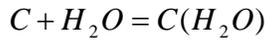
El vapor de agua y el dióxido de carbono son los agentes oxidantes más empleados a nivel de laboratorio e industria [70], debido al carácter endotérmico que exhiben sus reacciones $R_3 - R_4$, estableciendo un control sobre la remoción o quemado de los átomos de carbono del carbonizado eliminándolos como monóxido de carbono, lo que promueve un procedimiento selectivo y el ensanchamiento o desarrollo pertinente de poros en la estructura [18].

Por el contrario, el uso de oxígeno y aire favorecen condiciones de mayor reactividad y naturaleza exotérmica como se observa en $R_1 - R_2$, lo que ocasiona reacciones preferentemente sobre la superficie de las partículas, produciendo un quemado externo excesivo y como consecuencia exista un bajo nivel respecto al desarrollo de estructuras microporosas, por otro lado, la energía liberada dificulta el control de variables que generen especificidad al procedimiento.

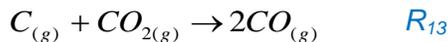
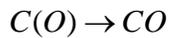
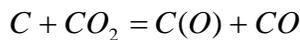
No obstante, las metodologías asociadas a la obtención de carbones activados dentro del laboratorio con activadores como el aire (u oxígeno) pueden ser utilizadas estableciendo parámetros específicos de operación como lo describen Dai, X & Antal, M en su trabajo, quienes proponen el uso de un reactor cuyos patrones tecnológicos permiten producir materiales carbonosos a partir de la cáscara de nuez de macadamia con altos rendimientos y propiedades texturales adecuadas y que pueden ser trasladados a la producción con precursores de diversas características y propiedades, para ello el aparato contiene un sistema de premezcla, que permite el flujo de aire y Helio, siendo este último, un agente inerte que tiene como objetivo mitigar los aumentos de temperatura que son generados en las diferentes fases y mejorar la transferencia de energía, fenómenos adicionalmente controlados por la presencia de reguladores de presión, válvula de micromedición y medidores de flujo de energía. Así mismo, contiene un lecho con calentadores (internos y externos), para mantener condiciones de un sistema isotérmico y mejorar condiciones de homogenización, finalmente existe una sección de muestreo de producto que se compone de un sistema de refrigeración (de agua), puertos de infrarrojos, analizador y medidor de gas [36].

Es indispensable resaltar, que la selección del agente oxidante depende de un conjunto de variables, tales como: propiedades físico-químicas de la materia prima, tipo de producto que se desea obtener, campo de aplicación, entre otras. Sin embargo los resultados obtenidos en algunas investigaciones evidencian que el vapor de agua es preferido en los procedimientos efectuados a nivel industrial, lo que se asocia a bajo costo, técnicas de dosificación relativamente sencillas y mayor reactividad respecto al dióxido de carbono (parámetro establecido por equipos de termogravimetría) [4].

En la activación generada tanto por el vapor de agua como el dióxido de carbono, siguen un mecanismo de reacción general que involucra en primera medida la adsorción de los gases en la superficie del material obtenido en la carbonización, oxidación de átomos de carbono de la superficie, descomposición y separación de especies químicas intermediarias y finalmente la formación de producto. El mecanismo de reacción del vapor de agua con átomos de carbono puede ser planteado de la siguiente manera [2]:



Del mismo modo, el posible mecanismo de reacción para el caso del dióxido de carbono es [17]:



Las ecuaciones R_{12} y R_{13} representan las reacciones globales de los procesos de gasificación con vapor de agua y anhídrido carbónico, respectivamente, en las cuales se evidencian sistemas heterogéneos, en los que se involucran transporte de reactivos y productos desde la corriente gaseosa hacia la muestra (sólido) y fenómenos difusivos que permiten un ensanchamiento de poros y desarrollo de nuevos espacios.

Siguiendo los postulados de los mecanismos de reacción y metodologías experimentales, es válido afirmar que aspectos texturales, relacionadas con el desarrollo del volumen de microporosidad no implica diferencias significativas entre la activación con vapor de agua y CO_2 , no obstante, las variaciones que pueden ser halladas [33] están relacionadas con los efectos de inhibición causados por la formación H_2 para la reacción $C-H_2O$ y CO para la reacción de $C-CO_2$, los cuales remueven complejos de oxígeno de la superficie del carbón $C(O)$, y consecuentemente, los sitios activos que estarían en capacidad de adsorber dicho átomos de oxígeno se encuentran bloqueados por los productos mencionados [74].

Otro fenómeno que genera diferencias en la activación entre el $H_2O_{(g)}$ y CO_2 es la capacidad de difusión de estos gases, preservando un coeficiente de difusión considerablemente mayor para el CO_2 que para el H_2O , pues a pesar de contar con una mayor masa molecular, la velocidad de reacción de este primer agente es menor y por

ende que se atribuya una mayor uniformidad al sistema y a su vez un mayor coeficiente de difusión [74].

Considerando los anteriores postulados, el desarrollo de porosidad depende del agente activante empleado; para lo que generalmente se acepta que la activación con vapor de agua genera una mayor cantidad de meso y macroporosidad, en tanto que la activación con CO₂ produce un mayor desarrollo de microporosidad [12].

Estos preceptos permiten explicar de forma general la posibilidad de formar estructuras microporosas con mayor probabilidad en activaciones con CO₂, pero no implica un comportamiento global, como lo analiza Rambabu, N., et al. 2014, quienes proponen que la estructura porosa obtenida por residuos de canola mediante activación con CO₂ tiene propiedades menos óptimas, debido a que la gasificación ocurre en las paredes del carbonizado cerrando los poros antes de que el agente difunda en los poros más internos [55].

Cabe mencionar que las propiedades texturales, superficiales, morfológicas y/o químicas adquiridas dentro de la fase de activación, no sólo depende de la selección del agente oxidante, sino adicionalmente, es necesario considerar la influencia del tiempo y temperatura de activación [2], [29], [38], [41], [60], [61].

▪ **Temperatura y tiempo de activación**

Los procesos de activación pueden estar en rangos de temperatura comprendidos entre 700 y 1000°C, sin embargo, los rendimientos y propiedades asociadas al carbón activado pueden ser alteradas conforme se incremente dicha variable [4] como lo muestra J. Kong et al, 2013 en sus estudios, a partir de los cuales es posible proponer que un sistema sometido a bajas temperaturas no contiene la energía necesaria para activar los procesos químicos implicados en la gasificación parcial de los carbonizados, lo que conlleva a menores áreas superficiales y volumen de microporosidad bajos, asimismo, exhibe un mayor rendimiento respecto a la fracción de masa obtenida de producto [2][43].

En contraste, temperaturas cercanas a 800°C la velocidad de reacción asciende, lo que mejora la oxidación de átomos de carbono y la difusión externa e interna de las partículas

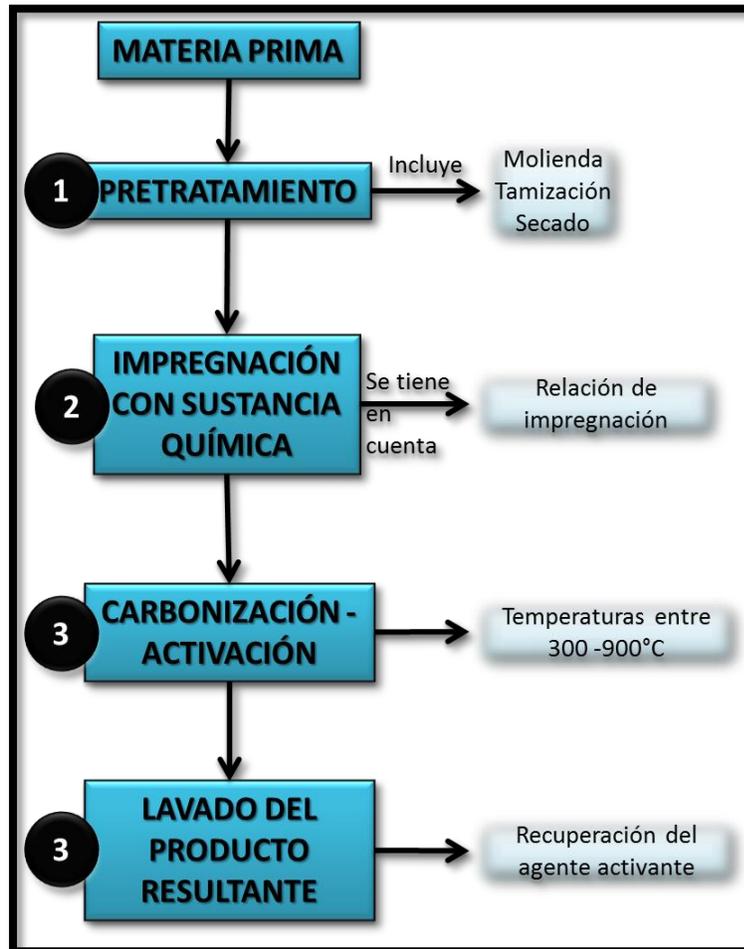
es favorecida, desarrollando una gran cantidad de microporos y por otro lado una disminución del rendimiento del material carbonoso [49].

Para temperaturas superiores a 800°C, la tendencia de formación de microporos desciende, y es inmediatamente incrementada la cantidad de mesoporos y macroporos desarrollados y a su vez disminuye el área superficial específica e incrementa el área superficial externa, este fenómeno puede ser explicado desde aspectos energéticos, debido a que una energía alta genera oxidaciones principalmente de átomos de carbono externos, bloqueando el acceso o difusión de partículas a nivel interno, o aspectos cinéticos, ya que el aumento de temperatura preserva una relación directamente proporcional con la velocidad de reacción, lo que implica sistemas de menor uniformidad y por ende menor grado activación [74].

El efecto generado por el tiempo de activación presenta un comportamiento similar al dado por la temperatura, aumentando el área superficial específica (S_{BET}) a valores máximos conforme se amplía el periodo, lo que puede ser explicado por la transformación selectiva de átomos de carbono de carácter aleatorio a carbono orgánico total y consecuentemente apertura de microporos en la estructura. De igual manera, un tiempo muy amplio de activación puede consumir los microporos formados para dar origen a una superficie meso-macroporosa, por lo tanto la superficie específica del preparado sea menor y rendimientos más bajos debido a la pérdida excesiva de carbono [2].

1.5.2 Activación Química

Una segunda metodología empleada a nivel de laboratorio y/o industria es denominada activación química, la cual consiste en deshidratar la materia prima mediante sustancias químicas a una temperatura que puede oscilar entre los 300 y 900°C [8]. El proceso involucra ciertas etapas como se describe en la **Figura 1-10: Etapas fundamentales de una activación química:Figura 1-10.**

Figura 1-10: Etapas fundamentales de una activación química:

La activación química es un procedimiento que involucra la mezcla o impregnación del material precursor con un reactivo químico previo a la fase de carbonización, el cual tiene como finalidad degradar los componentes de la materia prima que a su vez conlleva a un proceso continuo de deshidratación, inhibiendo o reduciendo la formación de alquitranes y materia volátil, que puedan bloquear los poros de la superficie [18].

Con el objetivo de obtener materiales carbonosos con alto efecto adsorbente, altas áreas superficiales específicas, un adecuado desarrollo y distribución de poro, se han efectuado diversos estudios respecto a las variables que puedan influir sobre la capacidad adsorbente, rendimientos respecto a fracciones de masa y las áreas superficiales del producto final [2], [10], [25], [35], [39], [40], [44].

Dentro del conjunto de condiciones que se tienen en cuenta en la metodología por activación química se encuentran: relación de impregnación, tipos de agentes activantes, temperaturas de activación y tiempos de activación.

▪ **Relación de impregnación**

La relación existente entre la masa del agente químico activante y la masa del precursor en base seca (masa activante/masa de materia prima) [9], se considera un factor influyente sobre las características y/o propiedades del producto final, estudios realizados por Kılıç, Apaydın-Varol & Pütün 2012, muestran que los valores de áreas superficiales específicas (S_{BET}) son favorecidos al incrementar cierto grado los coeficientes de impregnación, de este modo, relaciones bajas de agente químico no tienen influencia sobre la contracción o naturaleza compacta innata del precursor, dificultando la difusión del agente hacia el interior de las partículas.

Al incrementar la cantidad de agente activante, proporcionalmente aumenta la capacidad de difusión del mismo sobre la estructura del precursor, el cual en etapas posteriores de carbonización permitirá un proceso de deshidratación mayor y eliminación de materia volátil y alquitranes proporcionando un elevado número de microporos y con esto evidenciar áreas superficiales específicas más grandes [18], [44].

Kong et al. 2013, logra demostrar en su trabajo que cantidades muy extensas de agente activante dentro del proceso de impregnación también resulta adverso sobre el procedimiento, debido a que genera una disminución sobre el valor final de área superficial específica y a su vez un incremento sobre el área de superficie externa, lo que es consecuencia de un deterioro de microporos para dar lugar a la formación de mesoporos y macroporos [2] Adicionalmente, la posibilidad de un exceso de reactivos sobre la materia pueden bloquear espacios internos y promover cambios químicos primordialmente sobre la superficie más externa.

Lo que se refiere a los rendimientos relacionados con las fracciones de masa de carbones activados obtenidos, la disminución de sus valores respecto al incremento de la cantidad de reactivo químico, está asociado a la masa de alquitranes y materia volátil que se libera dentro de la carbonización, en este sentido existirá un mayor desprendimiento de masa considerando que la máxima cantidad de agente químico tiende a degradar estructuras precursoras y deshidratarlas [9].

Con base en dichos planteamientos, la selección de la relación de impregnación deberá ser ajustada de acuerdo con las necesidades respecto al campo de aplicación del carbon activado y por ende del tipo de porosidad que se desea desarrollar.

▪ Tipos de Agentes Activantes

Otra variable a analizar dentro de los procesos de preparación de materiales por activación química, se encuentra la selección del tipo de agente activante a utilizar, para ello, la literatura reporta un amplio grupo de reactivos dentro de los cuales se especifican en mayor medida, cloruro de zinc (ZnCl_2) [25], [35], [44], [45], [48], [75]–[77], ácido fosfórico (H_3PO_4) [10], [23], [25]–[27], [32], [39], [41], [42], [44], [45], [54], [58], [59], [76], [78]–[80], hidróxido de potasio (KOH) [25], [28], [43], [49], [55], [57], [76], [80]–[83], hidróxido de sodio (NaOH) [10], [44], carbonato de potasio (K_2CO_3) [44][51] y en menor cantidad, ácido pirofosfórico ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$) [2], cloruro de magnesio (MgCl_2), cloruro de calcio (CaCl_2) [12] y fosfato ácido de diamonio $[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$ [46], [84].

El estudio comparativo entre diferentes tipos de agentes activantes han determinado la eficiencia del ZnCl_2 , KOH, K_2CO_3 y H_3PO_4 en el desarrollo de propiedades superficiales de los productos finales respecto a los demás reactivos [25][49][44], es importante mencionar que dichas características no son exclusivamente dependientes de la naturaleza química del compuesto, sino se deben considerar otras variables de operación, como es el caso de la Temperatura.

Con base en lo anterior, los trabajos desarrollados dentro del campo experimental permiten especificar los diferentes mecanismos orientados por los tipos de interacciones químicas generadas entre el reactivo y el material de partida. Para ello se abordan los siguientes preceptos:

1. Un parámetro que orienta la interacción, está asociado al carácter ácido (H_3PO_4 y ZnCl_2) o básico (KOH y K_2CO_3) del reactivo activante, de este modo, aquellos compuestos que por definición de Lewis son aceptores de electrones [85] tendrán mayor tendencia a interactuar con aquellos materiales con altos contenidos de grupos funcionales oxigenados y a su vez se convierten en catalizadores de reacciones de deshidratación y deshidrogenación generadas durante el proceso de carbonización, resultando métodos de aromatización y desarrollo de estructuras porosas [25].

Por el contrario, aquellas especies químicas donadoras de electrones, tienen una mayor tendencia a interactuar con estructuras que tienen altos contenidos de átomos de carbono, comportándose como catalizador en reacciones de deshidrogenación y oxidación, promoviendo la reducción o inhibición de la formación de alquitranes y el desarrollo de porosidad [17].

La selección del agente químico, depende del tipo de precursor empleado, así por ejemplo, las biomásas lignocelulósicas (grupos funcionales oxigenados) exhibirán una porosidad más elevada, al establecer la activación con compuestos de naturaleza ácida. Por el contrario, derivados de carbón presentarán áreas superficiales específicas mayores con agentes básicos.

2. Para el caso de los agentes ácidos utilizados en la producción de carbones activados a partir de residuos lignocelulósicos, se han reportado mejores resultados para las metodologías efectuadas con cloruro de zinc, respecto a aquellas con ácido fosfórico, sin embargo, en la actualidad, la preferencia se encuentra inclinada a los procedimientos orientados al uso de este último, teniendo en cuenta el menor impacto (perjudicial) a nivel ambiental que pueden generar dicho compuesto o los subproductos hallados durante el proceso [44].

Desde este punto de vista, se especifican criterios generales del mecanismo efectuado dentro de la activación con ácido fosfórico, los cuales también resultan aplicables a un procedimiento desarrollado con cloruro de Zinc [17].

Aparentemente, el conjunto de reacciones involucradas en el mecanismo, inician con ataques a las cadenas de hemicelulosa y lignina, lo que se atribuye a su menor grado de organización en sus estructuras comparado con las cadenas cristalinas de celulosa y a su vez a una baja tendencia a ser hidrolizada y/o degradada [86]. No obstante, se generan efectos térmicos para hidrolizar enlaces glicosídicos para el caso de la hemicelulosa y celulosa y para enlaces de tipo aril éter propios de la lignina [87].

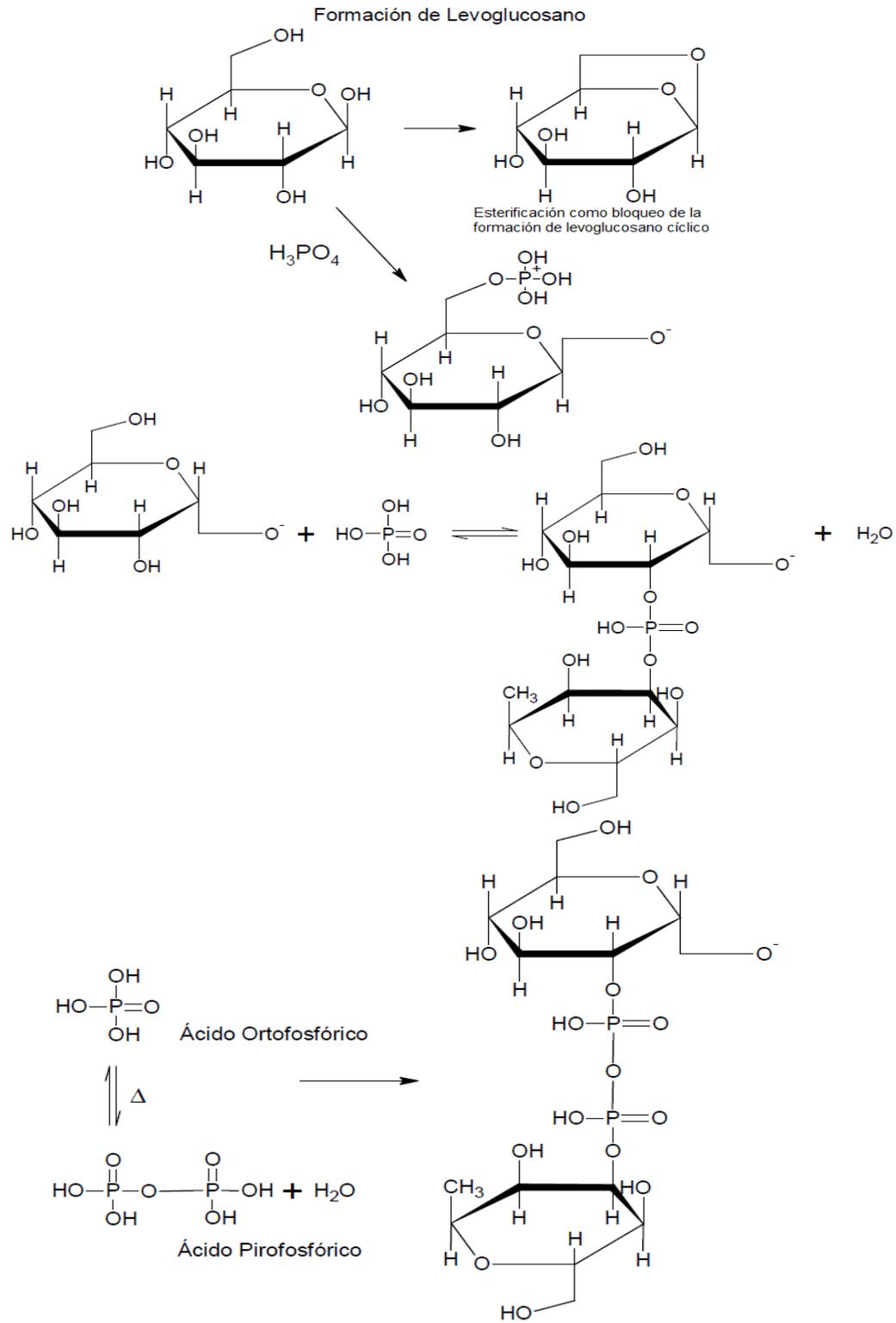
Como se mencionaba en apartados anteriores, el ácido fosfórico puede funcionar como un catalizador ácido que promueve el rompimiento y formación de enlaces cruzados a

través de procesos tales como ciclación y condensación y por otro lado, favorece la formación de puentes de fosfato y polifosfato que conectan y reticulan fragmentos de biopolímeros, lo que conlleva a una dilatación y formación de poros accesibles, que para el caso de polímeros amorfos serán principalmente microporos, mientras que la activación de celulosa cristalina produce una mezcla de tamaños de poro [17].

Dentro de estos procesos de activación existe una fuerte influencia de la temperatura de carbonización, diversos carbones activados pueden mostrar un alto rendimiento a temperaturas relativamente bajas como consecuencia del alto grado de reticulación y unión de materia volátil [25], [44], [88], sin embargo, un incremento a temperaturas cercanas a los 600°C, disminuye drásticamente dichos rendimientos, considerando que se lleva a cabo la degradación de los derivados polifosfóricos (H_3PO_4 , $H_4P_2O_7$, $H_5P_3O_{10}$) formados durante las reacciones de condensación [25].

Estas generalidades se evidencian en la Figura 1-11

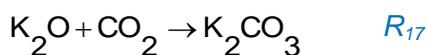
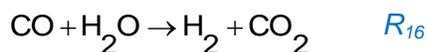
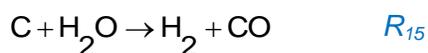
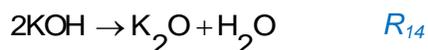
Figura 1-11: Secuencia de reacciones de activación de materiales lignocelulósicos con ácido fosfórico



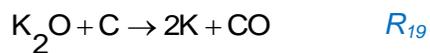
Dentro de este criterio de agentes ácidos, Kong et al. 2013, en sus trabajos analiza los procesos de activación a partir del ácido pirofosfórico, cuyo mecanismo puede asemejarse al del ácido fosfórico, y dentro del cual los autores afirman que este reactivo puede tener un uso potencial ya que describe diferentes funciones dentro del proceso como (1) agente deshidratante; (2) especie que ocupa un cierto espacio; y (3) permite fortalecer estructura.

Al igual que el ácido fosfórico, al incrementar la temperatura, el ácido pirofosfórico también puede reaccionar con la materia formado pirofosfato o metafosfato, que pueden formar enlaces y promover el desarrollo de porosidad [2].

1. Lo que respecta a los agentes de activación con naturaleza básica, son mayormente recomendados para la producciones de carbones activados provenientes de materiales con altos contenidos de carbono, durante varias décadas se generó un principal interés por la acción del KOH, debido a que promueve la formación de materiales carbonosos con áreas superficiales extremas, para lo que diferentes autores asocian el producto a un conjunto de transformaciones químicas implicadas [25], [76], [81] descritas a continuación:



A manera general, la activación con KOH involucra inicialmente deshidratación del agente activante, lo que se traduce en una pérdida considerable de masa del material y la formación de K_2O dejado en el carbón como producto final (R_{14}). De otro modo, se evidencia una liberación de H_2 , lo que resulta de sustituciones de grupos $-\text{H}$ por $-\text{OK}$ durante las interacciones activante y átomos de carbono [25], a su vez genera una organización de las unidades estructurales dando origen a cristales pseudo-grafíticos que posteriormente son modificados al incrementar temperaturas en un orden de los 700°C , en la que se forma potasio metálico como se expresa en R_{18} y R_{19}



Dicho metal es localizado e intercalado en las capas de los cristales, forzando la desintegración de las mismas y reorganización, con la posterior eliminación de potasio y sus derivados, se preserva la nueva disposición espacial de las estructuras, creando una alta microporosidad interna [17].

Aunque, el hidróxido de potasio promueve la formación de materiales con alta porosidad, las limitaciones respecto a su uso se enfocan en los elevados costos de este tipo de activación, posibles dificultades de manipulación, lavado y recuperación del agente y densidades aparentes bajas [57].

La necesidad de materiales y reactivos que promuevan metodologías altamente eficientes y económicamente rentables, conlleva a explorar sustancias que promuevan mecanismos de reacción comparables con el hidróxido de potasio, de esta manera, se han generado investigaciones respecto al comportamiento del carbonato de potasio K_2CO_3 , mostrando resultados óptimos.

Por último, dentro del grupo de compuestos de carácter básico de mayor estudio se halla el hidróxido de sodio, no obstante el uso del mismo puede estar restringido por los valores de área superficial bajos sobre el material final, fenómeno que ha sido explicado mediante procesos de deformación generados en el material precursor dificultando el desarrollo de porosidad en la estructura [44].

2. Capítulo 2. Técnicas de caracterización del Carbón Activado.

La caracterización de los carbones activados debe ser constituida como una de las herramientas más importantes en la investigación y preparación de dichos materiales, debido a que permite conocer propiedades asociadas a la morfología, estructura, composición, entre otras, favoreciendo a su vez la explicación de mecanismos de adsorción [70] y finalmente la posibilidad de proporcionar campos de aplicación de manera específica [89].

En este sentido, la implementación de técnicas de caracterización ha sido ampliada y optimizada, de tal modo, que en la actualidad se halla un conjunto variado de las mismas, las cuales se enumeran en la **Figura 2-1**.

Figura 2-1: Diferentes técnicas de caracterización textural, química y calorimétrica para carbones activados

TIPOS DE CARACTERIZACIÓN	CARACTERIZACIÓN TEXTURAL	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Isotermas de Adsorción ▪ Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) ▪ Porosimetría de Mercurio ▪ Picnometría de Helio
	CARACTERIZACIÓN QUÍMICA	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Titulaciones Boehm ▪ Punto de Carga Cero (pHpcc) ▪ Espectroscopía Infrarroja (FT-IR) ▪ Difracción de Rayos X (XRD) ▪ Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos X (XPS) ▪ Potenciometría ▪ Fluorescencia de Rayos X
	CARACTERIZACIÓN CALORIMÉTRICA	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Calorimetría de Inmersión

Aunque existe un amplio conjunto de técnicas de caracterización dentro del estudio de sólidos en general y carbón activado en particular, a continuación se presenta una descripción sintética de un número reducido de las mismas y cuya selección es acorde con su uso mayoritario en algunas investigaciones desarrolladas en las últimas dos décadas.

Cabe resaltar que la selección de la(s) técnica(s) a utilizar dentro de un estudio depende de las propiedades que se requieren analizar del material carbonoso, principalmente con el fin de atribuir una utilidad al mismo, de este manera, cada procedimiento cuenta con unas ventajas, desventajas y variables que pueden contribuir con dicha elección, siendo importante complementarlas entre sí, para efectuar resultados adecuados.

2.1 Caracterización Textural

Como se mencionaba anteriormente, la caracterización textural se considera una de las etapas fundamentales en la evaluación y definición del campo de aplicación de un carbón activado, lo cual se encuentra altamente relacionado con los fenómenos de adsorción inherentes al desarrollo de poros en estos materiales dentro de los procesos de activación tanto física como química, por tal razón, se lleva a cabo el análisis de parámetros tales como: área superficial, volumen, tamaño y distribución de tamaño de poros[70][90], morfología de la superficie[22], naturaleza de las fases [91] y densidad real [92].

2.1.1 Isotermas de adsorción

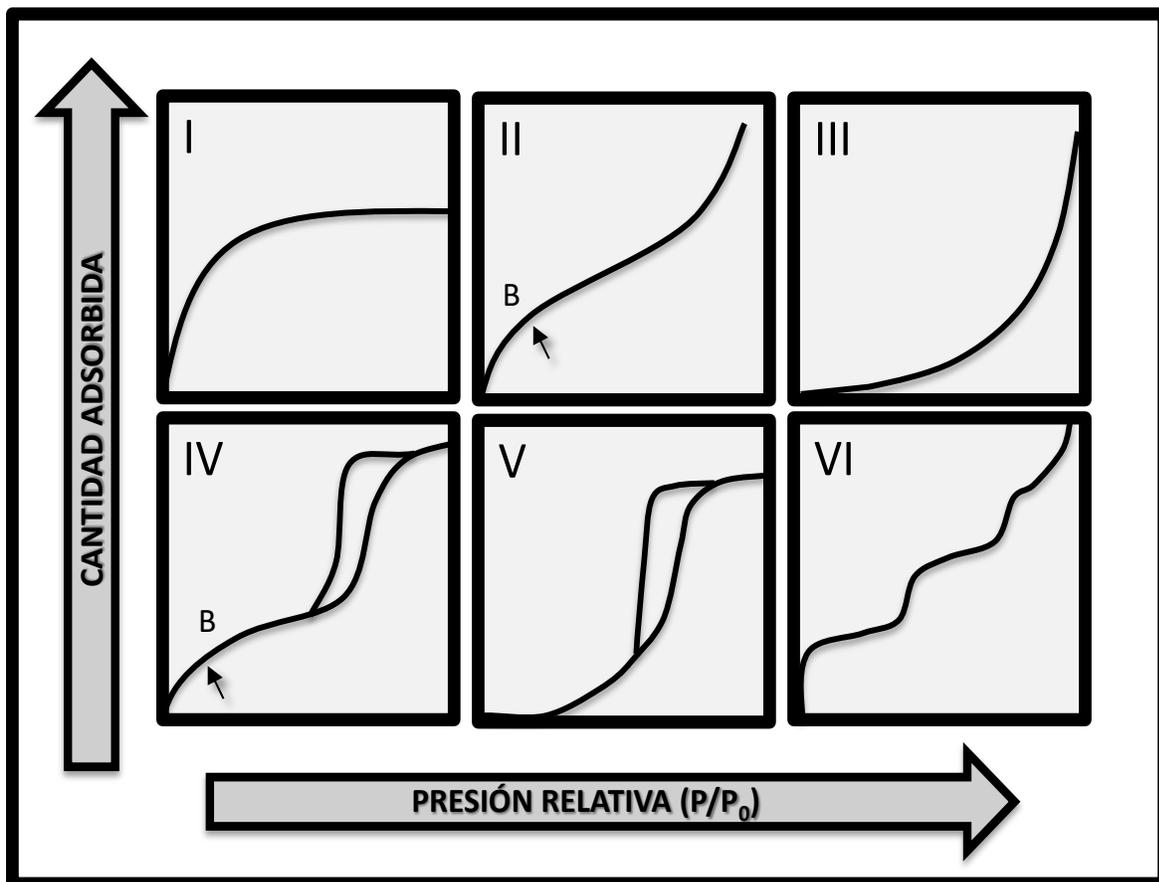
Los estudios y medidas de adsorción son ampliamente empleados para la caracterización de carbones activados, por lo que las isotermas se convierten en una herramienta de alto poder para dicho fin. De esta manera, una isoterma de adsorción resulta de la relación matemática existente entre la cantidad de gas adsorbido por un sólido y distintas presiones relativas del gas a temperatura constante [93], cabe resaltar que dependiendo de la superficie, porosidad e interacciones entre el adsorbato y el adsorbente, se pueden identificar diferentes formas, las cuales, de acuerdo con la IUPAC, en la actualidad pueden ser agrupadas en seis tipos de isotermas[94] como se observa en la Figura 2-2 y cuyo comportamiento permite establecer parámetros y análisis cualitativo para cada una, descrito así:

- Tipo I : también denominada isoterma tipo Langmuir que adquiere una forma cóncava orientada al eje P/P_0 [94], suele presentarse en aquellos procesos que involucran: llenado de microporos a presiones relativas bajas[89] y sólidos de superficie externa relativamente pequeñas. Lo que respecta al perfil de la figura, se encuentra una meseta que se origina por una adsorción en monocapa o hasta completar el llenado de volumen de poros disponible (microporos). Finalmente, este tipo de representación gráfica ha sido ampliamente hallada en el estudio de la preparación de carbones activados a partir de diversos precursores y tipos de activación [46], [54], [60], [62], [77], [79], [91], [95].
- Tipo II: Esta gráfica resulta de procesos de adsorción en el que se involucran sólidos macroporosos o no porosos y cuya figura se asocia a la fisisorción en monocapa y multicapa, teniendo en cuenta dicho fenómeno, se especifica la marcación de un punto B, que permite indicar el llenado completo de la monocapa y el inicio de la adsorción en multicapa[94].
- Tipo III: Esta representación tiene forma convexa al eje P/P_0 , en la que su curvatura carece del punto B a pesar de representar un proceso de adsorción multicapa[15], por lo que es posible afirmar que la constante de equilibrio del llenado de la monocapa es igual a las siguientes y surge como consecuencia de bajas interacciones adsorbato- adsorbente, presentando una afinidad igual o ligeramente mayor entre las partículas del adsorbato que respecto a la superficie del sólido[12].
- Tipo IV: Dentro de sus rasgo más importante, se encuentra la representación inicial de procesos de adsorción en monocapa y multicapa guardando similitud en su comportamiento con una isoterma tipo II (razón por la que se marca el punto B)[12], posteriormente a presiones relativas medias empieza la condensación capilar que tiene cabida en sólidos mesoporosos [4][15] y finalmente se observa un ciclo de histéresis que se obtiene por la diferencia generada en los procesos de adsorción y desorción.
- Tipo V: Dentro del grupo, esta clase de isoterma es poco común en procedimientos y/o análisis experimentales, suele asemejar su estructura con un

tipo III, evidenciando así bajas afinidades entre el adsorbato y el adsorbente [94], además presenta un ciclo de histéresis que responde a los mecanismos de llenado y vaciado de los poros.

- Tipo VI: Este tipo de isoterma es más reciente respecto a las demás representaciones y cuya aparición es de baja probabilidad sobre sistemas experimentales, no obstante se han encontrado en procesos de adsorción multicapa de gases nobles sobre superficies altamente homogéneas, dando una forma escalonada que corresponde a la adsorción de cada capa en determinados rangos de presión relativa.

Figura 2-2: Tipos de Isotermas de Adsorción



Teniendo en cuenta que las isotermas tipo IV y V presentan ciclos de histéresis, es importante mencionar que diversos estudios han orientado sus objetivos a la explicación

de las diferentes formas y propiedades halladas en este fenómeno, por lo que la IUPAC ha establecido una clasificación específica[94], sin embargo en el presente documento no se establece un interés especial en dichas figuras debido a que este tipo de isothermas no son modelos comunes dentro de las características de los carbones activados.

▪ **Análisis de Isothermas de adsorción**

Parámetros como el área superficial y volumen de poros son ejemplos de aspectos que pueden ser determinados mediante la correlación y análisis de datos de isothermas obtenidas a partir de procedimientos experimentales, no obstante, el ajuste de dichos resultados se realiza teniendo en cuenta postulados teóricos que han sido agrupados en diversos modelos. Cabe resaltar que la aplicación de los mismos en diferentes sistemas dependerá directamente de las variables y limitaciones que puedan ser presentados entre la teoría y la práctica, por lo tanto no es posible predeterminedar un modelo que explique el proceso de adsorción en su totalidad.

A continuación se describen los planteamientos de los modelos teóricos a nivel general.

Tabla 2-1: Planteamientos de modelos teóricos para el análisis de isothermas de adsorción obtenidas experimentalmente

MODELO	FUNDAMENTACIÓN Y/O SUPUESTOS	EXPRESIÓN MATEMÁTICA
FREUNDLICH	Fue el primer modelo planteado (1906) y establece la correlación de sistemas multicapas heterogéneos que presentan sitios de adsorción no idénticos [70] como consecuencia de la variación de la energía (calor de adsorción) entre estos[46]. En este sentido, se genera un decrecimiento exponencial de la energía libre de adsorción en la medida que incrementa el cubrimiento de la superficie.	$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}}$ Donde, q_e es la concentración del adsorbato en el equilibrio. C_e es equivalente a la concentración de equilibrio del adsorbato en solución. K_F corresponde a la constante Freundlich. Finalmente $\frac{1}{n}$ es el factor de heterogeneidad.
LANGMUIR	Planteado en 1916 y tiene cumplimiento para sistemas homogéneos con un numero finito de sitios de adsorción idénticos y/o energéticamente uniformes en los	$q_e = q_{max} \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$ Donde q_{max} expresa la capacidad máxima de adsorción monocapa.

	que se adsorbe una sola molécula por cada centro activo[46], cabe mencionar que el proceso de adsorción finaliza al alcanzar la saturación de la superficie estableciendo un cubrimiento en monocapa [96] y en el que no existen interacciones entre las moléculas del adsorbato[89].	C_e es la concentración de equilibrio del adsorbato. K_L corresponde a la constante Langmuir.
BET	Su nombre se atribuye a sus investigadores Brunauer, Emmet y Teller quienes en 1938 plantean un modelo que amplía los postulados de Langmuir a sistemas que tienen adsorción en componentes monocapa y multicapas[97] en los que se establecen principalmente interacciones de Van Der Waals entre el adsorbato y superficies homogéneas o energéticamente uniformes, cuyos calores de adsorción para la segunda y subsiguientes capas son idénticos entre sí y que a su vez coinciden con el calor latente de condensación [98]. Finalmente su linealidad se halla limitada en un rango de presiones relativas equivalentes a 0.05 y 0.35.	$q_e = \frac{q_{\max} B C_{eq}}{C_s - C_{eq}} \left[1 + (B - 1) \frac{C_{eq}}{C_s} \right]$ donde q_e es la cantidad del adsorbato en el equilibrio q_{\max} es la adsorción máxima por unidad de masa del adsorbente, C_e corresponde a la concentración en el equilibrio C_s equivale a la concentración de saturación del soluto, y B es la constante relacionada con la energía de interacción con la superficie.
TEMKIN	Los postulados de este tipo de isoterma son planteados aproximadamente en 1940, la cual a diferencia de Freundlich, supone un decrecimiento de la energía de adsorción (calor de adsorción) de forma lineal –no logarítmica- respecto al aumento de cubrimiento de la superficie, cabe resaltar que dicho precepto halla su cumplimiento en rangos por fuera de concentraciones muy bajas o altas[99] [100].	$q = \frac{RT}{b_{Te}} \ln(a_{Te} C_e)$ En la que b_{Te} corresponde a la constante de Temkin relacionado con la entalpia de adsorción a_{Te} es equivalente a la constante de la isoterma de Temkin R Constante de los gases T es la Temperatura absoluta.

<p>LANGMUIR-FREUNDLICH</p>	<p>También conocido como el modelo de Sips o modelo Extendido de Freundlich, el cual surge en 1948 con el fin de ajustar ciertas limitaciones generadas en los planteamientos tanto de Langmuir como de Freundlich, siendo aplicable a sistemas heterogéneos[101] en los que la cantidad adsorbida tiene un límite finito en concentraciones o presiones suficientemente altas[98]. Finalmente este modelo asume que una molécula de adsorbato puede ocupar más de un sitio activo de la superficie[70].</p>	$q_e = q_{\max} \frac{(K_{LF} C_e)^{n_{LF}}}{1 + (K_{LF} C_e)^{n_{LF}}}$ <p>donde q_e es la cantidad adsorbida de soluto por unidad de masa del adsorbente, q_{\max} es la adsorción máxima por unidad de masa del adsorbente, C_e corresponde a la concentración en el equilibrio K_{LF} es la constante de la isoterma deducida a partir de la ecuación de Van't Hoff, y n_{LF} corresponde al factor de heterogeneidad del sistema.</p>
<p>BJH</p>	<p>Modelo propuesto por Barrett, Joyner, and Halenda en 1951 se basa en la ecuación de Kelvin, desarrollándose bajo cierto conjunto de supuestos tales como:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. el proceso de adsorción se da en multicapa con condensación capilar 2. Adsorbente con poros rígidos y bien definidos, cuya forma es cilíndrica de extremo abierto. Asimismo, aquellos poros de radios iguales se comportan de manera idéntica frente a las variaciones de la presión relativa. 3. El ángulo de contacto es cero, por lo que la curvatura del menisco generado depende de la forma del poro. 4. El llenado o vaciado de un poro es independiente de su ubicación dentro de la superficie [97][93]. 	<p>Teniendo en cuenta que el modelo se basa en la ecuación de Kelvin, a continuación se representa su expresión matemática y respectivas variables:</p> $r_k = \frac{-2\sigma v_l}{RT \ln\left(\frac{p}{p_0}\right)}$ <p>Donde;</p> <p>r_k corresponde al radio de Kelvin v_l es el volumen molar del líquido condensado y σ equivale a la tensión superficial del líquido condensado.</p>
<p>DUBININ-RADUSKEVICH</p>	<p>Es considerado un modelo empírico y tiene como finalidad inicial explicar mecanismos de llenado de microporos dentro de las que se destacan superficies de origen carbonoso y zeolitas[102]. Su análisis se basa en los planteamientos propuestos en la teoría de potencial de Polanyi, por</p>	$q_e = q_D \exp(-B_D \varepsilon_D^2)$ <p>Donde q_D y B_D obedecen a constantes del modelo de Dubinin-Raduskevich y ε_D simboliza el potencial de</p>

	<p>lo que es posible caracterizar las interacciones involucradas entre el adsorbato y un adsorbente[103]. Por último es importante resaltar que se aplica sobre sistemas heterogéneos con un distribución Gaussiana cuyo éxito radica en altas cantidades de soluto y en rango de concentraciones intermedias [99].</p>	Polanyi.
REDLICH – PETERSON	<p>Este modelo sugerido por Redlich y Peterson aproximadamente en 1959 sugiere una isoterma de tres parámetros en la que se establece una combinación de los planteamientos de Langmuir y Freundlich (ver expresión matemática)[104]. Sus postulados son aplicados generalmente sobre sistemas heterogéneos (no obstante pueden hallarse estudios sobre sistemas homogéneos)[99] sin contemplar el comportamiento ideal de adsorción monocapa [98][105].</p>	$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + \alpha_{RP} C_e^\beta}$ <p>Donde K_{RP} y α_{RP} son Constantes de la isoterma Redlich – Peterson, β corresponde a un exponente que puede tener valores entre 0 y 1. Este se constituye en un parámetro importante para establecer el comportamiento de la isoterma, debido a que un $\beta=1$ obedecerá al comportamiento propuesto por Langmuir, el exponente $\beta=0$ será igual a la Ley de Henry y finalmente cumplirá con Freundlich cuando K_{RP} y $\alpha_{RP} \ll 1$, $b=1$.</p>
TOTH	<p>Es un modelo empírico desarrollado con el fin de mejorar los planteamientos y/o limitaciones de los modelos de Langmuir y Freundlich, esta isoterma permite estudiar sistemas heterogéneos que presentan una distribución de energía cuasi- Gaussiana con una asimetría hacia la izquierda (o negativa), por lo que es posible afirmar que la mayoría de los sitios tienen menor energía de adsorción que el valor medio[99][100][106].</p>	$q = \frac{q_{max} b_T C_e}{\left[1 + (b_T C_e)^{1/n_T}\right]^{n_T}}$ <p>En la que se define b_T como la constante del modelo de Toth n_T es el exponente de la isoterma de Toth, generalmente toma valores inferiores a la unidad, no obstante cuando este parámetro es equivalente a 1 el comportamiento de la isoterma obedece a los planteamientos de la ecuación de Langmuir.</p>

Si bien en la Tabla 2-1 se especifican los supuestos teóricos de diferentes modelos desarrollados principalmente en la primera mitad del siglo XX para el análisis de isotermas de adsorción, es necesario considerar que dentro de la caracterización textural de carbones activados reportada en la literatura, se ha reducido el uso de los mismos como se describe a continuación:

- ✓ **AREA SUPERFICIAL:** la determinación de este parámetro sigue asociada mayoritariamente al método BET a pesar de los múltiples cuestionamientos respecto a las limitaciones del modelo (relacionadas con la uniformidad energética, interacciones únicamente verticales, rangos de concentración, entre otras), lo que se puede fundamentar en la naturaleza y posibilidad de deducción matemática de la ecuación [97][107], aunque es necesario resaltar que dicha deducción no implica la validez del método. Adicionalmente, se destaca la aplicación de este modelo “simplificado” como un referente para el desarrollo y aplicación de otros métodos, específicamente aquellos orientados al estudio de la microporosidad (siendo una característica no contemplada en postulados propios y originales de Brunauer, Emmett, Teller), ya que el estudio de un grupo de carbones activados permitió observar que la representación BET en primera instancia podía extender su linealidad a presiones relativas menores a 0.05 y además halla una desviación de dicha linealidad a presiones igualmente inferiores a 0.35.

- ✓ **DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PORO:** El cálculo de esta característica se efectúa tradicionalmente (de acuerdo con la literatura) a partir de la aplicación de dos modelos: Dubinin- Raduskevich y BJH; su selección se encuentra relacionada con el estudio de microporosidad y mesoporosidad respectivamente y las cuales son propias de carbones activados [2][32][35][91][108]. Es importante reconocer que existe una amplia relación complementaria entre ellas, no obstante los errores dentro de los datos se hacen ineludibles considerando las limitaciones propias de los métodos teóricos.

2.1.2 Microscopía Electrónica de Barrido

La Microscopía Electrónica de Barrido (también denominada SEM por sus siglas en inglés *Scanning Electronic Microscopy*) es una técnica implementada en diversos campos, dentro de los que se indica las ciencias de los materiales en general y el estudio de propiedades del carbón Activado en particular, proporcionando información específica respecto a la morfología de la superficie [48][77][91][109].

Para la obtención de microfotografías SEM en diferentes investigaciones, las superficies de las muestras solidas se someten a un barrido mediante un rastreo programado con un haz de electrones de energía elevada, muy fino, intenso y estable utilizando un conjunto de bobinas deflectoras[15], dicho rastreo sigue un mecanismo general que puede ser dividido en tres pasos hasta alcanzar las señales deseadas, como se describe a continuación:

1. Rastreo de manera horizontal o en línea recta (en dirección x) sobre la muestra
2. el haz de electrones retorna a su posición inicial
3. finalmente, este haz es desplazado de manera perpendicular a la superficie (dirección y).

Cabe resaltar que estableciendo el proceso repetidamente hasta lograr un barrido de la muestra total, se originan diferentes tipos de señales que a su vez son generadas de la interacción del haz de electrones retrodispersados, secundarios o Auger con la superficie para ser enviadas a un sistema computarizado en el que se convierten en imágenes para su posterior análisis de la morfología, topografía y microanálisis cualitativo y cuantitativo[110].

El uso de esta técnica en diferentes investigaciones en la preparación y caracterización de carbon activado a partir de varios precursores ha permitido hallar resultados y conclusiones tales como:

- La obtención de estos materiales carbonosos mediante un procedimiento de activación química favorece la formación de superficies con texturas más lisas y con mayor grado de heterogeneidad o irregularidad respecto a aquellos carbones activados físicamente, lo que permite definir claramente a partir de las microfotografías estructuras más porosas como consecuencia de las interacciones existentes entre agente activante tiempos de carbonización, grados

de impregnación, concentración, temperatura, y otras variables involucradas según sea el mecanismo de activación seleccionado. Por el contrario, procedimientos físicos incluyen imágenes de superficies relativamente más rugosas y homogéneas con un bajo grado de porosidad [51][77].

- Las imágenes obtenidas por SEM permiten establecer características respecto a la morfología y macroporosidad de la superficie externa de los carbones activados hallando diversas formas de cavidades, canales o grietas; sin embargo no es posible efectuar análisis relacionados con aspectos de distribución, tamaño, volumen y estructuras que contemplan meso y microporosidad [77][89][91]. Por lo que es necesario complementar estos resultados con otras técnicas analíticas como las que se describen en el presente trabajo.
- La estructuras de diversos carbones activados obtenidos de manera experimental con múltiples precursores y variables, asemejan su morfología a dos grandes grupos, aquellos similares a formas de panales (planos hexagonales que carecen de orden cristalográfico tridimensional) o los que guardan apariencia con esponjas[2][44][76][77]. No obstante, sus propiedades son estudiadas a partir de otras técnicas de caracterización que permiten especificar las cualidades y aspectos de selección para el uso específico de un carbón activado.

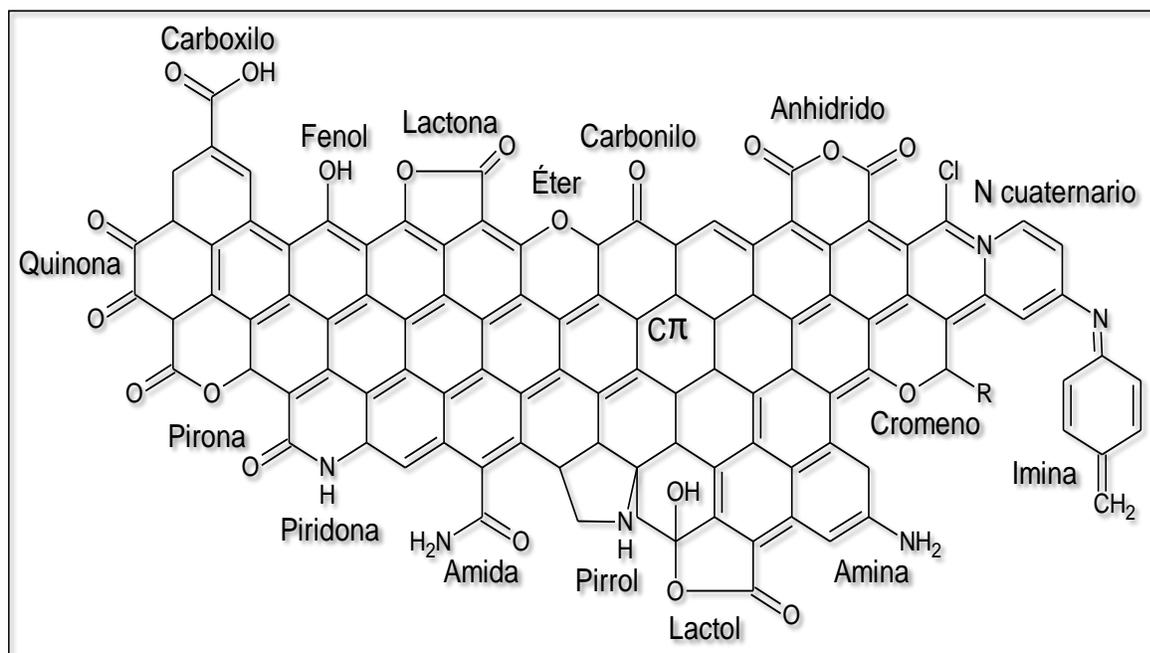
2.2 Caracterización Química

La química superficial de los carbones activados se constituye una característica importante dentro del comportamiento e interacciones de los mismos frente a diferentes tipos de adsorbatos.

Las propiedades químicas de un carbón activado se debe al alto grado de heterogeneidad de su superficie, como se observa en la **Figura 2-3**: Principales grupos funcionales del carbón activado los átomos de carbono cuya hibridación predominante es sp^2 se encuentran organizados formando capas de grafeno [111], cabe resaltar que la reactividad de estas estructuras varía, considerando que los átomos ubicados en los bordes de estos pliegues actúan como sitios activos que se encuentran enlazados en

diferentes proporciones a ciertos heteroátomos, dentro de los cuales se distinguen átomos de hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, cloro, azufre y fósforo, originando diversos grupos funcionales [12].

Figura 2-3: Principales grupos funcionales del carbón activado



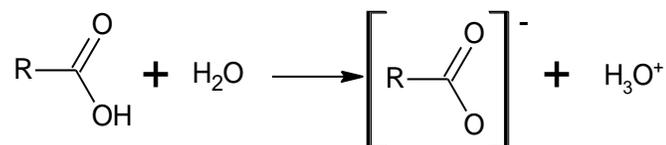
- **Acidez y basicidad de la superficie de carbones activados**

Las propiedades ácidas de la superficie de los sólidos de interés son producto de grupos funcionales oxigenados presentes en la misma, en los que se especifican principalmente: ácidos carboxílicos, anhídridos, lactonas, lactoles e hidroxilos característicos de grupos fenólicos.

La acidez de un grupo funcional respecto a otro, varía de acuerdo con las condiciones químicas en las que se encuentre, la organización, tamaño, disposición y forma de las láminas poliaromáticas propias de los carbones activados, fenómenos de resonancia de las estructuras y/o efecto inductivo generado por la presencia y posición de sustituyentes [111]. Sin embargo, a continuación se encuentran algunos postulados que permiten identificar las causas de la acidez de algunos grupos anteriormente mencionados.

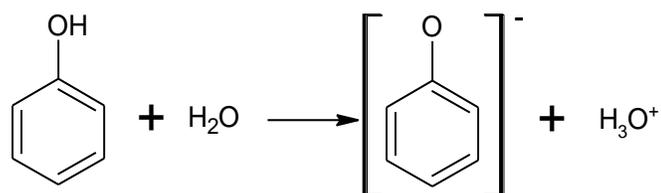
De este modo, los ácidos carboxílicos tienen su carácter debido a que el grupo carbonilo (C=O) establece una atracción fuerte a los electrones involucrados en el enlace O-H, incrementando la polaridad de este grupo y como consecuencia aumenta la tendencia a

desprender un protón (H^+) en solución acuosa, para lo que se establece un equilibrio entre el ácido y sus iones como se describe en la siguiente ecuación [66]



Como característica común, los compuestos de acilo (derivados funcionales de ácidos carboxílicos), conservan esencialmente las propiedades del grupo funcional, por lo que la interacción $C=O$ conserva su capacidad de polarizar la molécula, aumentando la acidez de los hidrógenos unidos a los carbonos alfa ($H \alpha$).

El grupo fenólico describe un menor grado de acidez respecto a los ácidos carboxílicos, pero a su vez mucho más alto que sus homólogos (alcoholes), teniendo en cuenta que en solución acuosa se encuentra en equilibrio con el ión fenóxido, el cual está estabilizado por efectos de resonancia con el anillo aromático.



Por otro lado, el carácter básico de las superficies de los materiales carbonosos puede estar atribuido en primera instancia a efectos de resonancia que favorecen la deslocalización de electrones π sobre los planos basales y los cuales tienen la capacidad de atraer o aceptar protones [112], cumpliendo de esta manera con los planteamientos que describen la Teoría de Brønsted-Lowry.

En segunda medida, dicha basicidad está relacionada con grupos funcionales electrón – dadores enlazados en la superficie, dentro de los que se resaltan los oxigenados como cromenos, pironas, dicetonas o quinonas [113] o aquellos que contienen átomos de nitrógeno, como amida, amina, imina, pirrol y grupos piridínicos que pueden optimizar las interacciones dipolo – dipolo, enlaces covalentes o puentes de Hidrogeno entre el adsorbente y adsorbato de carácter ácido [112].

Aunque no es posible establecer mediciones respecto al grado de basicidad aportada por cada función química, se pueden relacionar fenómenos que permitan explicar el comportamiento respecto a esta propiedad.

Cabe resaltar que grupos oxigenados como pironas monocíclicas han sido aceptadas como compuestos de basicidad muy débil, sin embargo, en estructuras bicíclicas dicho carácter aumenta significativamente, incluso respecto a otros grupos oxigenados de la superficie, la principal causa de esta propiedad, se relaciona con la estabilización de la forma protonada dada por conjugación de electrones π en las capas gráficas [113].

Otro componente que aporta basicidad a la química superficial de los carbones activados son los grupos que incluyen átomos de nitrógeno, el cual dispone de un par de electrones que puede compartir o ceder con especies químicas ácidas, por lo que se denominan bases de Lewis. Con este precepto, los grupos piridínicos suelen ser más fuertes que aquellos pirrólicos, pero a su vez más débiles respecto a las aminas alifáticas (libro orgánica), es importante mencionar que la basicidad del átomo de Nitrógeno en general, puede ser alterada por sustituyentes presentes en las estructuras.

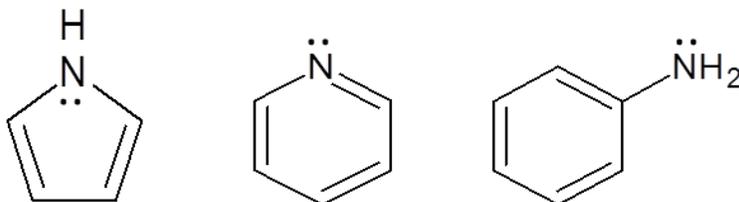


Figura 2-4. Representación del par electrónico libre de compuestos nitrogenados presentes en la superficie de carbones activados

Finalmente, dentro de los parámetros menos estudiados y que pueden ser componentes potenciales que favorezcan disminuciones en la medida de pH de carbones activados y como consecuencia incremento de la basicidad total, se incluyen las impurezas inorgánicas o materia mineral.

Si bien, la capacidad de adsorción como una de las propiedades fundamentales del carbon activado ha sido atribuida principalmente a las fuerzas intermoleculares, es importante reconocer el papel de la química superficial sobre interacciones específicas, provenientes de la naturaleza, composición y su relación con el carácter anfótero de este

material, lo que proporciona características tanto ácidas como básicas y que a su vez favorecen la formación de sitios activos[12], los cuales, según sea el grado de reactividad con los componentes del adsorbato podrán efectuar procesos de quimisorción[15].

De acuerdo con lo anterior, se emplean diferentes técnicas que permiten el análisis químico de los carbones activados como se observa en la tabla 5, por lo que a continuación se describen fundamentos de los procedimientos más empleados en las investigaciones orientadas al estudio de este tipo de adsorbente.

2.2.1 Titulaciones Boehm

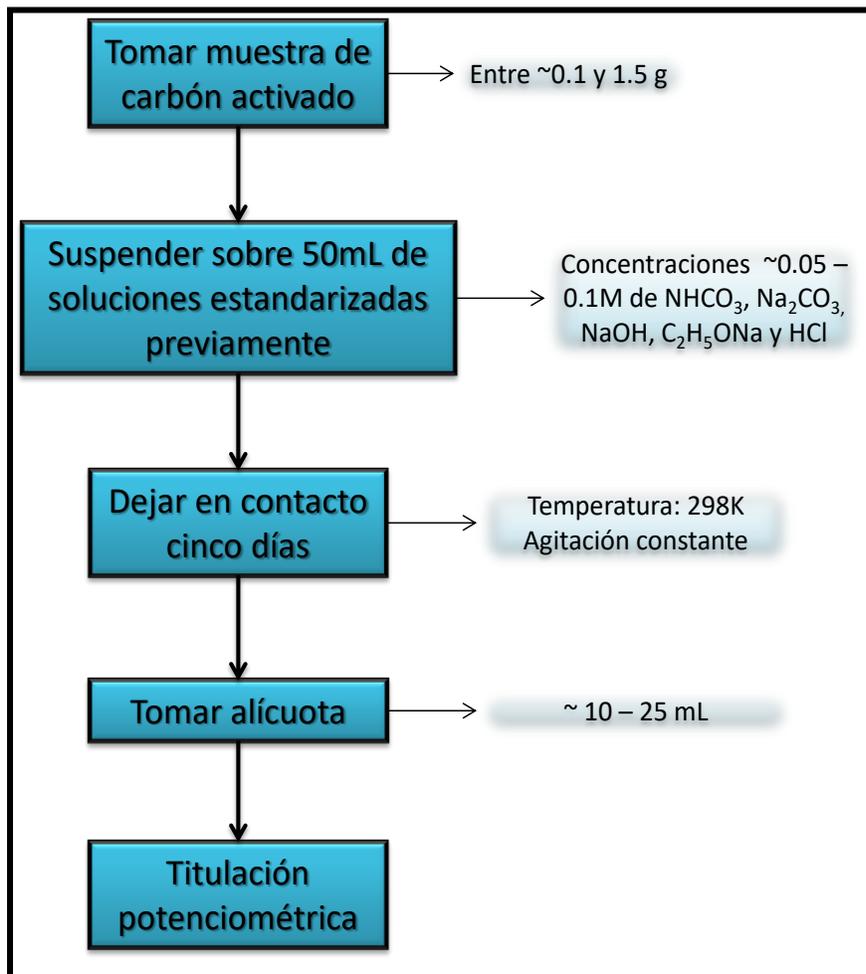
Los métodos de titulación química han sido ampliamente utilizados en la determinación y análisis de grupos oxigenados presentes en la superficie del carbón activado, de esta manera las titulaciones Boehm constituyen un procedimiento altamente aceptado y se basa en la neutralización de funciones con características ácidas utilizando cuatro soluciones básicas de Bicarbonato de sodio (NaHCO_3), Carbonato de Sodio (Na_2CO_3), Hidróxido de sodio (NaOH), y etóxido de sodio ($\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$)[111], las cuales contemplan diferentes fuerzas debido a que estos sitios activos contienen diversos valores de pK_a los cuales deben ser iguales o inferiores a las bases para ser neutralizados por las mismas.

Como consecuencia del anterior planteamiento, la titulación con NaHCO_3 permite determinar únicamente grupos carboxilo, el Na_2CO_3 neutraliza grupos carboxilo y lactona, NaOH neutraliza los grupos carboxilo, lactona y fenólicos, por último el NaOC_2H_5 cuantifica grupos carboxilo, lactona, fenólicos y carbonilo[112].

Por otro lado, considerando que la naturaleza básica de las superficies de Carbón Activado es relativamente incierta, el análisis o cuantificación de los grupos básico totales se encuentra sujeta a un valor que puede ser hallado mediante la valoración del material de interés con una solución de HCl , estableciendo la diferencia entre el HCl consumido por el blanco y las muestras [112].

Si bien, las condiciones de un procedimiento a otro pueden variar, la titulación Boehm puede seguir una metodología general como se muestra en la **Figura 1-1** Figura 2-5, cuya selección de variables dependerá de técnicas de activación, propiedades, utilidades, interés de estudio, entre otros.

Figura 2-5: Procedimiento experimental de Titulaciones Boehm



Finalmente, es necesario tener en cuenta que este método debe ser complementado con otras técnicas, debido a que presenta diferentes limitaciones descritas a continuación[111][112][114]:

- ✓ No se aplica sobre cantidades pequeñas de muestra.
- ✓ Cuantifica una proporción no superior al 50% del contenido total oxígeno presente en los materiales carbonosos, especificando grupos carboxílicos, fenólicos, carbonílicos y lactonas.
- ✓ Los valores de pK_a o pH son reducidos a rangos entre 3.5 y 10.5 debido al efecto buffer del agua existente a pH demasiado bajo o alto.

2.2.2 Espectroscopía Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR)

La espectroscopía Infrarroja es considerada una de las técnicas experimentales más importantes, principalmente en el análisis cualitativo y en menor medida en la semicuantificación de grupos funcionales presentes en superficies como el carbón activado [115]; esta técnica se basa en el estudio de la interacción de la radiación infrarroja del espectro electromagnético con la materia, estableciendo características vibracionales de las moléculas de dicha muestra[110].

Cabe resaltar que las técnicas dispersivas fueron ampliamente utilizadas hasta mediados del siglo XX, no obstante la construcción del interferómetro de Michelson impulsó la aplicación de espectrómetros de transformada de Fourier sobre análisis químicos de diferentes sistemas, hallando una serie de ventajas relacionadas con un mejoramiento en la relación señal/ruido debido al uso de la energía de todo el espectro, mayor exactitud de frecuencia, reproducción precisa de la posición del número de onda de un espectro al siguiente considerando que puede promediar las señales de múltiples barridos, alta resolución, sensibilidad, velocidad en la obtención de espectros, incorporación del tratamiento de datos y finalmente brinda la posibilidad de emplear instrumentos más económicos respecto a los convencionales[116][115].

De esta manera, el análisis de carbones activados obtenidos a partir de diferentes mecanismos y precursores se han desarrollado generalmente sobre rangos de número de onda entre $400 - 4000\text{cm}^{-1}$ utilizando instrumentos acoplados a la transformada de Fourier que permiten identificar bandas o picos en ciertas longitudes de onda como consecuencia de las energías de vibración de las moléculas presentes y cuyos grupos funcionales se describen en la **Tabla 2-2**.

Tabla 2-2: Bandas características de los carbones activados obtenidos por FTIR [2][55][59][91][110]

INTERVALO DE FRECUENCIA DE ONDA cm^{-1}	GRUPO FUNCIONAL
3600 – 3200 (con su máximo en ~ 3420)	Vibración de alargamiento de grupo –OH (carboxilos, alcoholes o fenoles)
3010 – 3100	Vibración de estiramiento del grupo CH aromático
2800 – 3000	Vibración de alargamiento de grupo alquilo (- CH_n)

1740 - 1850	Vibración de Anhidridos
1690 - 1760	Vibración asimétrica del -C=O (Aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres y/o lactonas)
1610 – 1680 (con su máximo en ~1630)	Vibración de alargamiento del grupo C=C
1550 - 1680	Grupo Quinona
1000 - 1300	Vibración de estiramiento del grupo -C-O (Alcoholes, fenoles, éteres, ácidos carboxílicos, lactonas y/o ésteres)
500 - 900	Movimientos de Flexión fuera del plano -C-H, en anillos de benceno sustituidos

Además, la activación con diversos agentes principalmente químicos permite incluir señales o bandas que pueden estar asociadas a interacciones generadas entre la superficie carbonosa y dicho compuesto activante, algunas de las cuales se encuentran descritas en la **Tabla 2-3**.

Tabla 2-3: Algunas vibraciones en el FTIR generadas por los agentes activantes [32][43][46][59][66]

INTERVALO DE FRECUENCIA DE ONDA cm^{-1}	GRUPO FUNCIONAL
3300 - 3500	Vibración del grupo - N-H
1630 - 1690	Grupo de las amidas
1180 - 1360	Vibración del grupo - C-N
1140 - 1350	Vibración de grupos S=O, sulfonas y/o sulfonatos.
1160 - 1170	Vibración de estiramiento del grupo -P=OOH de fosfatos o polifosfatos
1065 - 1080	Vibración simétrica en cadenas de polifosfatos - P-O-P
~1000	Estiramiento asimétrico de -P-O-C

De acuerdo con el análisis de los espectros obtenidos de diversos carbones activados es posible afirmar que:

- ✓ La activación mediante agentes químicos favorece la formación de una mayor cantidad de grupos funcionales respecto a los procedimientos de activación física, considerando que en este último puede ser requerido un aumento de temperatura que conlleva a la destrucción de dichos grupos funcionales o simplemente en la

activación química se genera un grado de oxidación más alto de la superficie del carbón activado [2].

- ✓ No es posible establecer un espectro generalizado o una composición química estandarizada de los carbones activados, ya que los resultados varían de acuerdo a los mecanismos de obtención, precursor y variables de operación de cada sistema; no obstante, es importante reconocer que los picos o bandas obtenidas a partir de materiales con una amplia cantidad de grupos funcionales oxigenados presentan una mayor intensidad y eficacia respecto a aquellos de bajo grado de oxidación.
- ✓ Si bien, la espectroscopia infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR) es considerada una técnica que exhibe grandes ventajas, no se puede desconocer las limitaciones que se involucran, las cuales se encuentran relacionadas con la posibilidad de superposición de bandas de absorción y dificultad de cuantificar los grupos funcionales [115].
- ✓ El análisis de espectros FTIR proporciona información respecto a la composición y estructura química de los carbones activados, favoreciendo a su vez la predicción de características y fenómenos asociados a procesos de adsorción (como carácter hidrófobo e hidrófilo) con el fin de hallar aplicabilidad de dichas superficies a determinados campos de interés.

▪ **Carácter hidrófobo/hidrófilo de la superficie de carbones activados**

Desde otra perspectiva, la química superficial de los carbones activados influye sobre procesos de adsorción y afinidad por diversos adsorbatos debido a la naturaleza hidrófoba/ hidrófila de los mismos, propiedad que se encuentra relacionada con los electrones π deslocalizados y la cantidad de heteroátomos que se encuentran ligados a las placas grafénicas, respectivamente [117].

En principio, las diversas formas alotrópicas asociados a los carbones tienen un carácter hidrófobo ya que sus estructuras producen uniones entre átomos de igual o similar electronegatividad (C-C ó C-H) proporcionando una naturaleza apolar a sus moléculas,

como consecuencia bajas interacciones con la molécula de agua, siendo esta última un compuesto polar.

No obstante, como se mencionaba anteriormente, los procesos de activación tanto física como química efectuados en la preparación de carbones activados, favorecen la formación de diversos grupos funcionales sobre los extremos de los anillos, los cuales generan un incremento en la polaridad de la superficie y por ende dan lugar a centros primarios de adsorción de moléculas de agua que a su vez pueden interactuar con diversas especies químicas mediante enlaces de hidrógeno, de esta manera, se incrementa la naturaleza hidrófila [16].

La importancia del carácter hidrófobo o hidrófilo dependerá de la aplicación o tipo de molécula que se desee adsorber, así por ejemplo, es posible retener compuestos orgánicos apolares contaminantes de diferentes medios debido a los puntos hidrófobos ubicados en los planos basales de los materiales carbonosos o por otro lado la adsorción de compuestos inorgánicos en fase acuosa, es optimizada por las interacciones entre los sitios activos de carácter hidrófilo y el solvente. Sin embargo, en caso de que el adsorbato esté en fase gaseosa, dicho carácter puede dificultar su retención sobre la superficie debido a que las moléculas de agua pueden bloquear el acceso a los poros, disminuyendo el rendimiento o capacidad adsorbente de los carbones activados [8].

En este sentido, los carbones activados se convierten en materiales potenciales para diferentes aplicaciones ya que puede ser incluida como una superficie con características anfipáticas, por ende pueden concentrar sustancias tanto polares como apolares.

2.2.3 Punto de Carga Cero (pH_{pcc})

Inicialmente es necesario reconocer que el punto de carga cero (pH_{pcc}) corresponde al valor del pH en el cual la carga neta de las partículas sobre la superficie del material adsorbente es neutra, lo que indica un número equivalente entre sitios positivos y negativos o el punto en el que los grupos presentes sobre el carbón activado hallan su equilibrio de disociación y asociación [118].

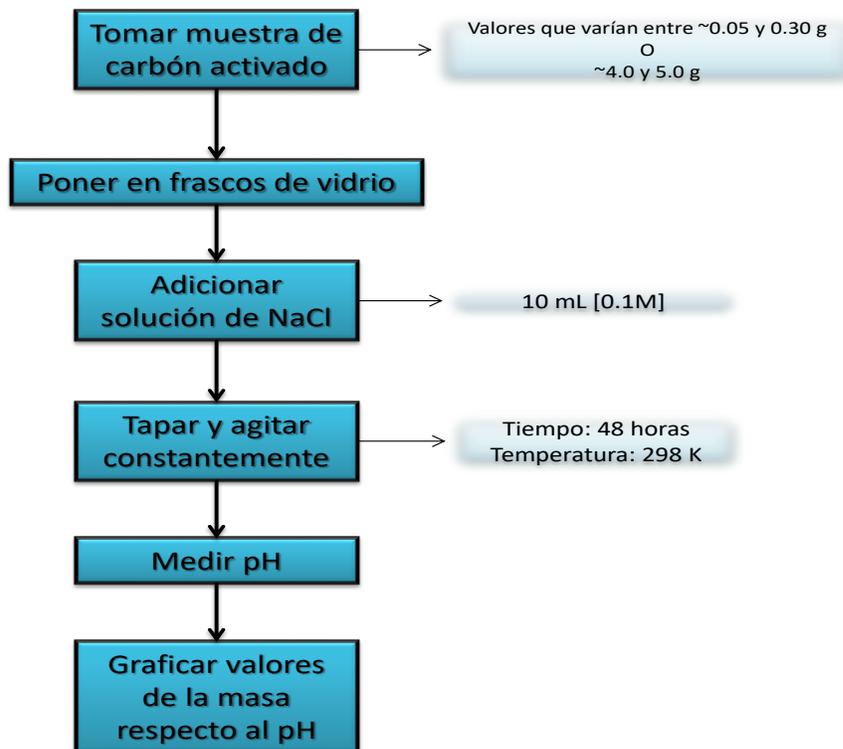
La determinación de este parámetro permite explicar fenómenos asociados a la distribución de carga superficial del material sólido adsorbente al ponerlo en contacto con

soluciones acuosas y por ende deducir mecanismos de adsorción de ciertas sustancias (iones) para finalmente atribuir usos específicos de los diferentes carbones activados.

Los métodos experimentales para la determinación del pH_{pcc} en muestras de carbón activado se encuentran mayoritariamente enfocados en titulaciones de masas [108][119][118] para lo que se han adoptado procedimientos que aunque no pueden ser generalizados, se han orientado como se observa en la

Figura 2-6.

Figura 2-6: Método Experimental para la determinación de pH_{pcc} en carbones activados



De esta manera, la aplicación de esta técnica como mecanismo de caracterización permite identificar que los valores del pH_{pcc} en diversas muestras de superficies carbonosas varían considerando diferentes aspectos de operación tales como tipo, tiempo, temperatura de activación, agente activante entre otros. De acuerdo con esto, en la Tabla 2-4 se encuentran consignados algunos datos obtenidos en diferentes investigaciones.

Tabla 2-4: Valores de pH_{pcc} seleccionados de diferentes muestras de carbon activado

VARIABLE O TIPO DE OPERACIÓN	MUESTRA DE CARBÓN ACTIVADO	VALOR DE pH_{pcc}	REFERENCIA
Activación Física con aire entre 0.5 y 3 horas	AC 0.5	~ 7.8	[52]
	AC 1	~ 7.8	
	AC 2	7.2	
	AC 3	7.4	
Oxidación en O_2 , O_3 , HNO_3 y H_2O_2 de un carbón preparado por activación Física con CO_2	AC	8.8	[120]
	AC- O_2	6.7	
	AC- O_3	4.3	
	AC- HNO_3	3.5	
Activación química con diferentes masas de KOH (0.5- 1 y 2) y HNO_3 en diferentes atmósferas (N_2 , CO_2 , Aire y vapor de agua).	A-0.5	6	[49]
	A- 1	6.1	
	A- 2	6.5	
	APN	2.5	
	APC	2.6	
	APA	2.4	
Calentamiento a $450^\circ C$ y $850^\circ C$ de un carbón activado granular comercial obtenido por activación química con H_3PO_4 .	C	3.1	[121]
	CH4	3.5	
	CH8	7.8	

Los valores registrados para el pH_{pcc} conllevan a establecer una serie de conclusiones descritas a continuación:

- ✓ El punto de carga cero pH_{pcc} para superficies preparadas por activación física (que no incluyen técnicas de modificación superficial) son más altos respecto a aquellos que han sido obtenidos por activación química, lo anterior es coherente con la alta probabilidad de formación de grupos oxigenados (u oxidación) al

utilizar agentes químicos, conllevando a la producción de componentes que en su mayoría presentan características ácidas (ácidos carboxílicos, grupos fenólicos, lactonas, carbonílicos, entre otros) y por ende datos de pH inferiores a 7 como se menciona en apartados previos.

- ✓ Teniendo en cuenta que el pH_{pcc} establece una relación inversa con los tratamientos de oxidación, es importante reconocer que también existe una variación del valor de acuerdo con el agente oxidante empleado, dentro de los cuales se reportan en su mayoría el HNO_3 , O_3 , H_2O_2 y O_2 [16][89][120][114][118] encontrando que la formación de grupos oxigenados de carácter ácido disminuye en el orden en el que se enuncian y por ende que sus pH_{pcc} se incrementen. No obstante, aunque existe una mayor oxidación con HNO_3 generalmente tiene un efecto destructivo sobre los microporos de la superficie debido al colapso de las paredes de los mismos al formar los grupos funcionales.
- ✓ La temperatura es una variable altamente influyente sobre el pH_{pcc} , en este sentido tratamientos térmicos generan un incremento sobre dicho parámetro considerando que la concentración de grupos ácidos presentan menor estabilidad y suelen descomponerse en rangos de temperaturas que oscilan entre los 300 – 900°C, contrario a grupos de carácter básico que inician su proceso de descomposición en una escala superior a los 1000°C [2][122].
- ✓ A pesar de la cantidad de estudios relacionados con el pH_{pcc} y el tiempo de activación, la relación que guardan, no está totalmente dilucidada dado que la literatura reporta que un mayor tiempo favorece la producción de grupos funcionales ácidos y por ende que el pH_{pcc} disminuye, pero cuando el periodo es demasiado extenso los valores pueden presentar un aumento debido a la pérdida de átomos de carbono inhibiendo la producción de grupos funcionales sobre la superficie [2].
- ✓ Es válido afirmar que las interacciones generadas al poner los carbones activados en soluciones acuosas permiten generar cargas, por lo que al tener un pH mayor en el medio (alcalino) respecto al pH_{pcc} se favorece la formación de cargas negativas sobre la superficie; por el contrario, sí el pH del medio es menor (ácido)

al pH_{pcc} prevalecerán las cargas positivas. Como resultado de este fenómeno, las aplicaciones que requieren de la adsorción de cationes prefieren carbones cuyas condiciones generen carga neta negativa y para la adsorción de partículas aniónicas es necesaria una superficie carbonosa que promueva la formación de carga total positiva. Finalmente, la retención de estructuras no polares se lleva a cabo sobre superficies en las que el pH del medio sea muy próximo o igual al pH_{pcc} [52].

2.3 Caracterización Calorimétrica

Las técnicas calorimétricas se constituyen en herramientas de amplia utilidad para la caracterización de sistemas que presentan variaciones respecto a la absorción o liberación de energía térmica debida a procesos físicos o químicos involucrados [123].

Si bien, existen diversas metodologías, la elección del método calorimétrico se encuentra sujeto a diversos factores tales como: propiedades físicas y estabilidad de la muestra, tipo de calorímetro, precisión y exactitud, entre otras. No obstante, dentro de la literatura se evidencia una preferencia por la implementación de la Calorimetría de Inmersión para el estudio de los carbones activados [122], [124]–[126].

2.3.1 Calorimetría de inmersión

Es una técnica de caracterización que permite medir los efectos térmicos generados al poner en contacto un componente o superficie sólida con un solvente cuyo condicionamiento inicial es la imposibilidad de reacción química entre sí, dentro de dichos sistemas se desprende una cantidad de calor, el cual ha sido comúnmente denominado entalpía de inmersión $-\Delta H_{\text{inm}}$ y es el resultado de las interacciones halladas en la formación de una capa de las moléculas del líquido sobre la superficie, en este caso del carbón activado[123].

En este sentido, algunos autores reportan estudios de diversas muestras de carbón activado basados en una ecuación previamente establecida por Stoeckli y Krahenbühl para sólidos microporosos en solventes orgánicos [127], la cual se especifica de la siguiente manera:

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

Donde β corresponde al coeficiente de afinidad, V_m es el volumen molar (cm^3/mol) y α es el coeficiente de expansión térmica ($^\circ\text{C}^{-1}$) todas características propias del líquido; por otro lado, E_0 es la energía característica del sólido (J/mol) y W_0 es el volumen de microporos (cm^3/g).

Así, la determinación de la entalpía de inmersión resulta de gran utilidad teniendo en cuenta que existe una correlación entre las propiedades o característica energéticas y ciertos parámetros texturales de los materiales carbonosos. Dicha afirmación se sustenta en la posibilidad de hallar entalpías experimentales (ΔH_{Iexp}) de superficies abiertas no porosas en diferentes líquidos, las cuales cuentan con una contribución debida a la superficie externa (S_{ext}) como se identifica en la siguiente ecuación

$$\Delta H_{\text{Iexp}} = \Delta H_{\text{imi}} + \Delta H_{\text{Iestand}} S_{\text{ext}}$$

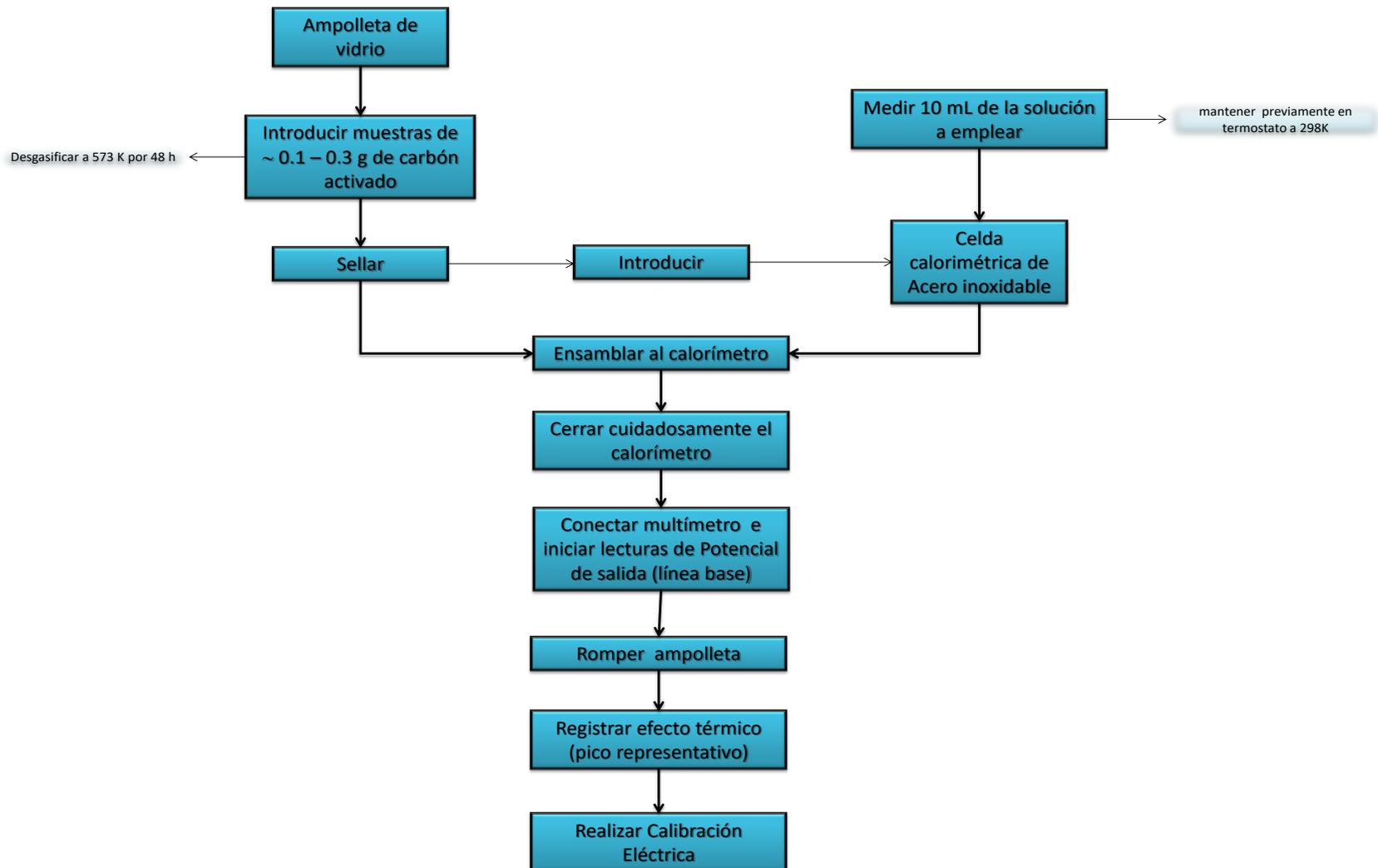
Donde $\Delta H_{\text{Iestand}}$ es equivalente a la entalpía de inmersión estándar por m^2 del sólido de referencia. De acuerdo con lo anterior, la aplicación de técnicas calorimétricas de este tipo conlleva a la determinación del área total (A_{Total}) de un carbón activado debido a su relación con la S_{ext} y el Área de microporos (A_{mic}) evidenciada en las siguientes expresiones:

$$S_{\text{ext}} = \frac{\Delta H_{\text{Iexp}} - \Delta H_{\text{imi}}}{\Delta H_{\text{Iestand}}}$$

$$S_{\text{ext}} = A_{\text{Total}} - A_{\text{mic}}$$

De esta manera, la correlación de diversos parámetros permite a deducir aspectos propios de los mecanismos de adsorción. Existen ciertas generalidades para la determinación de las entalpías de Inmersión que se encuentran descritas en la Figura 2-7

Figura 2-7: Procedimiento para la determinación de Entalpías de Inmersión



Asimismo, cabe resaltar que existe un reporte variado respecto a los líquidos de inmersión empleados en el estudio de las características termodinámicas del carbón activado, dentro de ellos se destacan el tetracloruro de carbono, benceno, diclorometano, soluciones acuosas de fenol, hidróxido de sodio, ácido clorhídrico, soluciones de electrolitos y agua [123], [127]–[129], cuya selección se encuentra sujeta al fenómeno o propiedad que se desea evaluar.

Finalmente la aplicación de este tipo de técnica calorimétrica en diferentes estudios y reportes permite concluir a nivel general que [89], [123], [126]–[128]:

- ✓ La entalpia de inmersión está influenciada por el tamaño de la molécula del líquido de mojado, de esta manera, estructuras más grandes respecto al poro limitan el acceso a ciertas partes de la superficie carbonosa. Teniendo en cuenta este planteamiento, se recomienda seleccionar un grupo de líquidos de tamaños variables con el fin de estimar propiedades texturales relacionadas con la distribución del tamaño de poro y forma del poro, las cuales presentan un alto grado de concordancia con los datos obtenidos por modelos de isothermas de adsorción, convirtiéndose en un respaldo para dichas técnicas.
- ✓ La inmersión de carbones activados sobre benceno ha favorecido la determinación del área accesible de los sólidos, cuya comparación con valores obtenidos por el modelo BET permite identificar un alto grado de correlación respecto a las áreas superficiales en estructuras micropososas. Cabe resaltar que la técnica frente a este parámetro presenta dificultades o desviaciones con el incremento de mesoporos, debido a que el benceno tiene restricciones cinéticas para el contacto de las paredes del poro.
- ✓ El análisis calorimétrico resulta útil para describir la química superficial de los carbones activados; en este sentido, la inmersión en agua produce valores entálpicos que pueden ser relacionados directamente con la cantidad de grupos funcionales gracias a las interacciones de este solvente tanto con ácidos (sitios polares) como bases libres de oxígeno [123], [128]–[131]

- ✓ Por último, el carácter hidrófobo se determina mediante la relación entre las entalpías obtenidas a partir de la inmersión en líquidos apolares y las entalpías producidas con la inmersión en solventes polares. Dado que la cantidad de grupos funcionales oxigenados disminuye con el carácter hidrofóbico de la superficie es posible deducir probables mecanismos de adsorción de iones en solución.

3. Capítulo 3. Aplicaciones del carbón activado

Como se ha mencionado en capítulos anteriores, costos relativamente bajos, propiedades físicas y químicas del carbón activado obtenido a partir de diversos precursores y mecanismos de obtención, convierten este material en una de las superficies sólidas más versátiles respecto a los campos de aplicación.

La selección de la forma de presentación del carbón activado, que puede ser de tipo granular, polvo, fibras, telas y pellets entre otros, está sujeta a los sistemas y procesos donde se van a aplicar. La aplicabilidad de estos materiales se puede dar en fase líquida para la cual se prefiere la forma en polvo, mientras que el granular y en fibras tiene uso potencial en medios tanto líquidos como gaseosos [12][19][45][79][132][133], por lo que estos últimos son los más abundantes en el mercado.

La importancia del estudio y preparación de dichos carbones activados radica en su uso específico en la industria alimentaria, farmacéutica, ambiental, medicina, aplicaciones catalíticas, mineras, entre otras.

3.1 Aplicaciones generales del carbón activado

Teniendo en cuenta la delimitación previa para el siguiente trabajo, dentro del texto se encuentra un mayor enfoque en remoción de contaminantes presentes en agua, no obstante en la Tabla 3-1 se describen de manera general algunos campos y procedimientos de aplicación para el material carbonoso de interés.

Tabla 3-1: Campos y procedimientos de aplicación del carbón activado [26][49][121][134]

CAMPOS DE APLICACIÓN	PROCESOS
Tratamiento de líquidos	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Tratamientos de agua (potabilización, purificación de agua de proceso, tratamiento de aguas residuales, depuración de aguas para piscinas, limpieza de vertidos) ▪ Eliminación de sustancias coloridas (refinación de azúcar, decoloración de aceites comestibles, glucosa de maíz, glicerina, gelatina, pectina, jugos de frutas, bebidas alcohólicas, solventes, compuestos farmacéuticos intermedios, productos químicos). ▪ Eliminación de olores (De solventes, alcoholes, aguas residuales, bebidas refrescantes, aceites, entre otros).
Tratamiento de aire y gases	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Eliminación de olores en áreas públicas cerradas (Humo de cigarrillo, sudor, medicamentos, solventes). Construcción de campanas. ▪ Elaboración de purificadores de aire. ▪ Purificación de H₂ ▪ Purificación de gases industriales. ▪ Recuperación de Bio-gas ▪ Elaboración de boquillas para cigarrillos ▪ Construcción de cánister para automóvil
Médicas	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Preparación de antídoto o agente adsorbente para tratar intoxicaciones agudas o envenenamientos (previene la absorción de venenos en el estómago) ▪ Elaboración de capsulas y comprimidos para flatulencias e indigestión.

	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Preparación de cataplasmas para afecciones e irritaciones de la piel.
Mineras	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Procesos de extracción y recuperación de oro (Adsorción de los complejos de cianuros metálicos empleados, considerando que el oro no puede ser separado de los minerales por mecanismos de flotación). ▪ Recuperación de plata y otros metales.
Catalítica	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Elaboración de catalizador y soportes catalíticos (producción de tricloroetano, percloroetileno, biocombustibles, procesos de decoloración, obtención de compuestos de química fina)

3.2 Aplicación del carbón activado en tratamientos de aguas

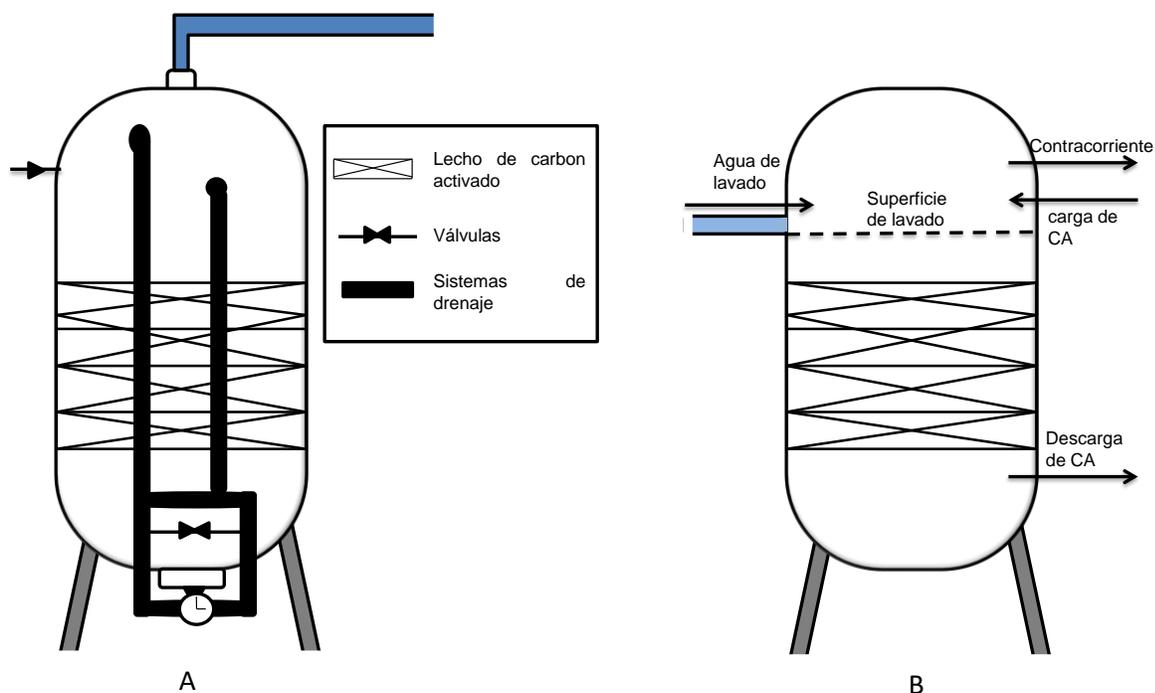
El elevado interés por el uso del carbón activado dentro del tratamiento de aguas se encuentra fundamentado en una técnica de filtrado que exhibe tres características indispensables [23][88][49][134]:

1. Gran capacidad de adsorción o retención de especies contaminantes (tóxicas) orgánicos e inorgánicos tales como: fenoles y derivados, metales pesados (Mercurio, Plomo, Cromo, Níquel, Cobre), nitratos, fosfatos, detergentes, derivados de petróleo, solventes, entre otros.
2. Uso de lechos de este material instalados en columnas de filtrado, los cuales pueden ser sometidos a procesos de limpieza de manera fácil, rápida y eficiente. Y además la superficie adsorbente carbonosa cuenta con una alta capacidad de regeneración.

3. Y por último, sirve como un catalizador en la reducción o eliminación de concentraciones de compuestos residuales generados en los procesos de cloración y ozonización [121].

De acuerdo con lo anterior, el desarrollo de esta tecnología a través del tiempo se ha consolidado como una de las más rentables en procesos industriales, que además puede ser consecuencia de la ejecución de un procedimiento simple y sencillo que consiste en introducir el agua por la parte superior de una columna que contiene el lecho de carbón activado y sobre la que actúa la fuerza de gravedad o una presión artificial, permitiendo que el fluido descienda y se extraiga por un sistema de drenaje ubicada en la parte inferior (**Figura 3-1 A**). El sistema global puede estar conformado por una o más columnas unidas entre sí en serie o paralelo.

Figura 3-1: A. Modelo de columna de tratamiento de agua. B. Sistema de lavado de la superficie del lecho de CA



Por otro lado, dentro de dichos sistemas para el tratamiento de aguas es necesario establecer un mecanismo para el lavado a contracorriente y para la limpieza de la superficie del lecho del carbón activado, a fin de limitar las pérdidas de carga producidas por la retención de material particularizado en su interior como se representa en la Figura 3-1 B. Cabe resaltar que existe preferencia en el uso de Carbón Activado Granular

respecto al pulverizado teniendo en cuenta que este último puede requerir la implementación de otros agentes al proceso como coagulantes, con el fin de eliminar el adsorbente del agua

Si bien, el tratamiento de aguas engloba diversos procesos, en el presente escrito se realiza la revisión de estudios relacionados con la adsorción de especies contaminantes, especialmente metales pesados contenidos en aguas residuales de origen industrial.

3.3 Tratamiento de Aguas Residuales Industriales

Durante las últimas décadas el desarrollo industrial y tecnológico se ha convertido en un aspecto indispensable en la construcción de la sociedad, sin embargo, durante extensas épocas los recursos naturales y condiciones ambientales fueron relegadas por el afán desmedido de un crecimiento económico.

De esta manera, gran parte de los efluentes hídricos en la actualidad se encuentran altamente contaminados por diversas especies químicas, por lo que se hace necesario establecer diferentes estudios y reconocer el avance de los mismos respecto a alternativas que permitan disminuir y/o mitigar los efectos de dichas sustancias sobre el equilibrio biológico de los ecosistemas y consecuencias en la salud de las poblaciones.

En este sentido, múltiples autores han enfocado su atención en la investigación de materiales que favorezcan la remoción específicamente de metales pesados mediante la exploración de tratamientos alternativos como la bioadsorción, entendida como una tecnología que permite la captación de dichos contaminantes presentes en aguas residuales industriales utilizando superficies sólidas obtenidas a partir de precursores de origen biológico (biomasa) [135].

Como se mencionaba anteriormente, la eliminación de metales pesados radica su importancia en las implicaciones negativas de los mismos sobre la salud humana, por tal razón dentro de la

Tabla 3-2: Implicaciones negativas de algunos metales pesados se consignan algunas de ellas para las especies representativas del grupo.

Tabla 3-2: Implicaciones negativas de algunos metales pesados [136][137]

Metal	Fuentes industriales de contaminación	Implicaciones negativas en la salud humana
Plomo (Pb)	Plomo de naftas Fundición industrial de metales Fabricación y reciclado de baterías Fábrica de pinturas, vidrio, cristal y plástico Cañerías de Plomo para suministro de agua Elaboración de cerámicas vidriadas Industria cosmética Fabricación de juguetes, joyas, velas, entre otros. Fábricas de electrónica y cómputo	Los efectos nocivos varían de acuerdo con la concentración del ión, puede causar fatiga, jaqueca, dolores óseos, abdominales, musculares, trastornos de sueño o en concentraciones más elevadas produce náuseas, vómito, esterilidad, anemia, insuficiencia renal, convulsiones, hipertensión arterial, daño cerebral, problemas de cáncer y hasta la muerte.
Mercurio (Hg)	Procesos de minería: extracción de oro y plata Fabricación de pinturas y cosméticos Elaboración de pesticidas Fabricación de explosivos Producción de cloro y soda caustica Laboratorios clínicos y dentales	La exposición local genera irritación, sensibilidad de la piel y mucosa. En casos de intoxicaciones agudas fuertes, produce una intensa irritación en las vías respiratorias. En intoxicaciones crónicas produce debilidad, pérdida de peso, diarrea, inflamación de encías, fatiga, insomnio, indigestión, alucinaciones, llanto, depresiones, tristeza, psicosis, crisis, daños neurosensoriales y cognitivos. En contacto con elevadas concentraciones en forma

		oral, colapsa el aparato digestivo, siendo mortal en horas.
Cadmio (Cd)	Plantas electrónicas Fundiciones Fabricación de aleaciones Producción de pigmentos, plásticos, pilas Procesos de refinación Soldadura Barra de control y recubrimientos nucleares. Actividades mineras Producción de fertilizantes	Altamente tóxico y cancerígeno, cuya exposición generalmente afecta en mayor medida el riñón debido a su acumulación en este órgano, generando daños renales severos. Además produce irritaciones en el estómago (vómito y diarrea) disminuye la actividad pulmonar, produciendo enfisema, y cáncer pulmonar.
Níquel (Ni)	Fabricación de acero y baterías Producción de algunas aleaciones Elaboración de monedas Joyería	Sus efectos adversos o posible toxicidad se produce mediante la exposición de cantidades excesivas, causando pérdida de masa corporal, dolores de estómago, alteraciones de los pulmones, daño del corazón, hígado e irritación de piel.
Cromo (Cr)	Fabricación de cementos Galvanoplastia (Revestimiento de metales) Producción de pigmentos, colorantes pinturas anticorrosivas Procesos de curtidos de pieles Metalurgia (producción de aceros y aleaciones) Conservantes de madera.	Genera afecciones sobre la piel, causando erupciones y/o dermatitis, irritación de mucosas, produce tos, bronquitis crónica, debilitamiento del sistema inmune, daño en los riñones e hígado, alteración del material genético, e incluso la muerte.
Zinc (Zn)	Industrias galvanizado fabricación de acero y otras	La ingestión excesiva de zinc puede ocasionar síntomas que incluyen

	aleaciones Elaboración de baterías y pigmentos	fiebre, náuseas, vómito, diarrea, anemia, daño del páncreas, calambres estomacales, disminución del tipo de colesterol beneficioso.
--	---	--

De este modo, reconociendo los efectos generados por los metales mencionados y la necesidad de implementar mecanismos de extracción de bajos costos y amigables con los ecosistemas, el carbón activado ha reportado valores efectivos respecto a la adsorción de diferentes especies bajo múltiples condiciones de operación los cuales han sido evaluados por la capacidad de adsorción medida por el parámetro q_m del modelo Langmuir o directamente por porcentajes de remoción como se muestra en la **Tabla 3-3**: capacidad de remoción de metales pesados para diferentes muestras de carbón activado [135]–[138].

Tabla 3-3: capacidad de remoción de metales pesados para diferentes muestras de carbón activado

METAL PESADO	TIPO Y CONDICIONES DE ACTIVACIÓN	CARBÓN ACTIVADO	pH	CAPACIDAD DE REMOCIÓN		REF.
				LANGMUIR q_m (mg/g)	PORCENTAJE DE REMOCIÓN	
Cromo VI	Activación Química con H_3PO_4 , relaciones de impregnación 1-3 y temperaturas de 698 – 873 Materia prima: lignina (obtenida a partir de residuos de procesos Kraft)	P1/698	7	34.0	-	[23]
		P2/698	7	39.7	-	
		P2/773	7	42.6	-	
		P2/873	7	49.3	-	
		P3/698	7	55.9	-	
Cromo VI	Activación	P1/698	3	81.3	-	[23]

	Química con H_3PO_4 , relaciones de impregnación 1-3 y temperaturas de 698 – 873 Materia prima: lignina (obtenida a partir de residuos de procesos Kraft)	P2/698	3	84.0	-	
		P2/773	3	84.7	-	
		P2/873	3	84.0	-	
		P3/698	3	92.6	-	
Plomo II	Activación química con KOH Y $ZnCl_2$. Tiempos de adsorción de 2- 48 horas	CA_{KOH-2}	6	-	52	[139]
		CA_{KOH-4}	6	-	90	
		CA_{KOH-6}	6	-	100	
		CA_{KOH-24}	6	-	100	
		CA_{KOH-48}	6	-	100	
		CA_{ZnCl_2-2}	6	-	26	
		CA_{ZnCl_2-4}	6	-	26	
		CA_{ZnCl_2-6}	6	-	34	
		CA_{ZnCl_2-24}	6	-	48	
		CA_{ZnCl_2-48}	6	-	48	
Plomo II	CAG marcas Norit y Merck	CAG Norit	2	50	-	[140]
		CAG Norit	4	30.3	-	
		CAG Merck	2	50	-	
		CAG Merck	4	43.5	-	
Cadmio,	CA modificado	$CA-Cd$	2	178.5	-	[138]

Plomo, Níquel, Zinc, cromo.	con tratamiento térmico por 4h a 450°C	CA- _{Pb}	2	294.11	-	
		CA- _{Ni}	2	400	-	
		CA- _{Zn}	2	344.82	-	
		CA- _{Cr}	2	60.9	-	
Ni (II), Co(II), Cd (II), Pb (II), Cu (II), Cr(III), Cr (IV)	Activación Química con ácido sulfúrico a 200°C por 24h Precursor: semillas de albaricoque	CA- _{Ni}	6	27.1	98.51	[136]
		CA- _{Co}	6	30.07	99.11	
		CA- _{Cd}	6	33.57	99.68	
		CA- _{Pb}	6	22.85	99.93	
		CA- _{Cu}	6	24.21	97.48	
		CA- _{Cr(III)}	6	29.47	98.99	
		CA- _{Cr(IV)}	6	7.86	10.27	

De acuerdo con los datos reportados en la literatura, no es posible estandarizar el comportamiento e interacción de diversos carbones activados con los metales pesados, sin embargo se indican generalidades que pueden ser de utilidad al iniciar un tratamiento de aguas, dentro de las que se enuncian:

- ✓ La remoción de los diferentes metales iónicos se encuentra mediada por factores tales como: tiempo de contacto y relación de impregnación entre la superficie carbonosa y el adsorbato, concentración de la especie a eliminar, valores de pH del medio, interacciones electrostáticas, naturaleza química del carbón activado, entre otros. En esta medida, existe una preferencia en la selección sobre materiales que han sido obtenidas por procesos de activación química o posteriormente modificados con agentes oxidantes, debido a que suelen exhibir propiedades texturales, químicas y calorimétricas mejores frente a aquellos preparados por activación física [23][139], [140], [138], [136]

- ✓ Por otro lado, lo que respecta al tiempo de contacto y relaciones de impregnación del adsorbato y adsorbente es válido afirmar que en la mayor parte de los sistemas, un incremento en estas condiciones favorece directamente la captación de los metales, vale aclarar que dicho precepto puede ser afectado por el tamaño del ion y la estructura del poro del carbón activado, por lo que dentro del tratamiento de aguas residuales se prefieren sólidos que presenten estructuras mesoporosas a pesar de contar con menos área superficial que aquellas microporosas (estas últimas pueden sufrir saturaciones sobre las paredes de los poros inhibiendo o disminuyendo el porcentaje de remoción de los contaminantes).
- ✓ Otro factor indispensable en los procesos de eliminación de metales pesados se encuentra asociado a los valores de pH teniendo en cuenta que esta variable puede afectar el grado de ionización del adsorbente y la especie metálica en solución [141], la preferencia respecto a los medios es equivalente a valores de pH relativamente bajos, considerando que a niveles elevados predomina el grupo -OH^- proporcionando una superficie cargada negativamente y por ende se genere una repulsión entre la superficie del sólido y los iones adsorbidos [70]. Asimismo se recomienda no seleccionar valores de pH muy bajos ya que la concentración de iones hidronio se hace mayor respecto a la de los iones metálicos, por lo tanto, los hidronios ocupan primero los sitios activos, dejando iones metálicos libres en solución [140].
- ✓ Finalmente en la mayoría de investigaciones la remoción de metales iónicos es favorecida con incrementos de Temperatura, lo que puede estar relacionado con un posible aumento en la velocidad de difusión de iones en los poros, mayores interacciones o apertura de sitios activos [23].

4. Conclusiones y recomendaciones

4.1 Conclusiones

La selección y análisis de estudios presentes en las bases de datos previamente mencionados dentro de la revisión bibliográfica permite concluir que:

1. Las metodologías planteadas para la producción de Carbones activados a partir de diferentes tipos de precursores por activación química exhiben mejores características superficiales, texturales, químicas y calorimétricas (área superficial específica, volumen total de poro, distribución de tamaño de poro, mayor cantidad de grupos funcionales, entalpías de inmersión, entre otras) respecto a aquellas propuestas experimentales por activación física. Consecuentemente, dentro de múltiples investigaciones y aplicaciones presente mayor rendimiento.
2. Las condiciones de procedimiento a considerar dentro de una activación física estarán relacionadas con la temperatura y tiempo de carbonización en una primera etapa, que sí bien, varían de acuerdo con el precursor y aparentemente no tienen gran influencia sobre la estructura porosa del producto final, las posibles condiciones óptimas son 400 °C y 2 horas, respectivamente. Por otro lado, en el proceso de gasificación, el desarrollo de porosidad del material carbonoso es consecuencia del tipo de activador, temperatura y tiempo de activación, para lo que se utilizan preferentemente vapor de agua como agente oxidante a T cercanas a 800°C.
3. La preferencia por el uso de vapor de agua como agente activador en procesos de activación física se relaciona con su bajo costo, dosificación sencilla y mayor reactividad que el Dióxido de Carbono. Por otro lado no se recomienda, agentes como el oxígeno o aire, debido a la baja selectividad de átomos de Carbono.

4. La activación de materiales carbonosos utilizando metodologías químicas muestran un mejor desarrollo de características texturales y grupos funcionales empleando agentes de activación como el ZnCl_2 y K_2CO_3 , sin embargo su baja preferencia puede estar asociada a las dificultades halladas en procesos de lavado y recuperación del mismo. Por tal razón el HNO_3 se convierte en una sustancia potencial para la preparación de carbones activados.
5. Las biomásas se constituyen en una materia prima adecuada para la obtención de CA, debido a su abundancia, bajo costo y altos contenidos de carbono, generando de esta manera, procesos favorables ambientalmente. Por el contrario, si bien, los termoplásticos han sido objeto de estudio, podrían presentar menores eficiencias considerando que podrían generar pseudo-fluidos que finalmente conllevará a reorganizaciones no óptimas en la preparación de carbones activados.
6. Las técnicas de caracterización son herramientas indispensables en el estudio de carbones activados debido a que permiten obtener información textural, química y termodinámica de dichos materiales, permitiendo deducir mecanismos de adsorción y con ello hallar el mejor campo y procedimiento de aplicación. De esta manera, dentro de los métodos analíticos más empleados se relacionan las isothermas de adsorción, Microscopía Electrónica de Barrido, Titulaciones Boehm, Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier, Punto de carga cero y calorimetría de adsorción, cuya preferencia en la selección puede estar mediada por el grado de precisión, exactitud, sensibilidad, reproducibilidad, costo, asequibilidad e interés o finalidad del estudio.
7. No es posible establecer un único método de caracterización debido a la multiplicidad de propiedades presentes en los carbones activados, limitaciones respecto a las técnicas y diversidad respecto a los objetivos de los estudios, en este sentido es necesario implementar metodologías complementarias como las que se enuncian anteriormente, permitiendo reconocer propiedades texturales, químicas y termodinámicas generales y específicas.
8. Las superficies carbonosas activadas son materiales de uso potencial en diversas áreas y campos industriales o tecnológicos, permitiendo reconocer el tratamiento de aguas residuales como una aplicación de gran importancia para los mismos y

cuyos resultados de remoción de contaminantes son óptimos, específicamente en el caso de los metales pesados. Para esto último, se prefieren estructuras mesoporosas con mecanismos de adsorción desarrollados en medios con valores de pH relativamente bajos.

4.2 Recomendaciones

- ✓ Realizar estudios exploratorios de carbones activados a partir de nuevas biomásas, considerando el reporte de resultados óptimos hallados respecto a los procedimientos de activación química y las diversas variables que en ellos se involucran, de esta manera es posible orientar la atención en los mecanismos de adsorción y nuevos campos de aplicación y no en la comparación de metodologías ya investigadas.
- ✓ Continuar los procesos de recopilación de estudios, permitiendo reconocer las modificaciones y avances respecto a técnicas de caracterización y evaluación de posibles investigaciones futuras.
- ✓ Promover aplicaciones de bioadsorción, como alternativa frente a problemáticas asociadas con la contaminación de sistemas hídricos.

Bibliografía

- [1] V. Gold, "International Union of Pure and Applied Chemistry Compendium of Chemical Terminology," *Iupac*, p. 1670, 2014.
- [2] J. Kong, Q. Yue, L. Huang, Y. Gao, Y. Sun, B. Gao, Q. Li, and Y. Wang, "Preparation, characterization and evaluation of adsorptive properties of leather waste based activated carbon via physical and chemical activation," *Chem. Eng. J.*, vol. 221, pp. 62–71, 2013.
- [3] L. Giraldo, V. García, and J. C. Moreno, "Caracterización superficial en fase gas y líquida de carbones activados," *Rev. Ing.*, no. 27, pp. 7–16, 2008.
- [4] S. R. Alexander Gomez, Wolfgang Klose, *Carbón activado de cuesco de palma*, vol. 29. 2006.
- [5] J. Á. Menéndez Díaz, "El carbón en la vida cotidiana de la pintura rupestre al ascensor espacial," p. 148, 2012.
- [6] J. Á. Menéndez Díaz, "EL MUNDO DEL RESIDUO: CARACTERIZACIÓN, TRATAMIENTO, GESTIÓN.," in *Residuos de biomasa para la producción de carbones activos y otros materiales de interés tecnológico Conferenciante.*, 2008, pp. 1–10.
- [7] J. C. Moreno Piraján, "Carbón activado: un enigma de miles de metros cuadrados," *Hipótesis*, vol. 1, pp. 22–32, 2003.
- [8] U. Sevilla, "Manual Del Carbón Activo," *Aula.Aguapedia.Org*, pp. 1–89, 2011.
- [9] A. Marcilla Gomis, "Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mediante cloruro de cinc," 1982, p. 280.
- [10] P. G. González, T. Hernández-Quiroz, and L. García-González, "The use of experimental design and response surface methodologies for the synthesis of chemically activated carbons produced from bamboo," *Fuel Process. Technol.*, vol. 127, pp. 133–139, 2014.
- [11] F. Rodriguez Reinoso and M. Molina Sabio, "Textural and chemical characterization of microporous carbons," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 76, pp. 271–294, 1998.
- [12] S. Alberto and A. Corredor, "Preparación y caracterización de carbón granular obtenido a partir de cuesco de palma africana (*Elais Guineensis*) para la adsorción

- de CO₂,” 2014.
- [13] R. Szostak, *Adsorption and diffusion*. 1998.
- [14] L. M. Carballo Suárez, *Introducción a la catálisis Heterogénea*. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia, 2002.
- [15] L. Carballo Suarez, *Introducción a la catálisis Heterogénea*. Bogotá: Unidad de Publicaciones de la Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Colombia, 2002.
- [16] P. Rodríguez, G. Liliana, and J. C. Moreno-Piraján, “Modificación de la química superficial de carbones activados. Efecto de la oxidación con soluciones de HNO₃ y H₂O₂ sobre la remoción de Cadmio (II) en solución acuosa,” *Afinidad Lxxi*, no. li, pp. 49–56, 2014.
- [17] F. Rodríguez Reinoso, *Science and Technology of activated carbon*. Alicante, 1994.
- [18] A. Martínez de Yuso, “DESARROLLO DE CARBONES ACTIVADOS A PARTIR DE RESIDUOS LIGNOCELULÓSICOS PARA LA ADSORCIÓN Y RECUPERACIÓN DE TOLUENO Y N-HEXANO,” *Saudi Med J*, vol. 33, pp. 3–8, 2012.
- [19] I. V. Niño Arias and D. Ortiz Ramirez, “Evaluación de dos clases de carbón activado granular para su aplicación efectiva en la remoción de fenoles en los vertimientos de una empresa de jabones,” 2008.
- [20] M. A. Yahya, Z. Al-Qodah, and C. W. Z. Ngah, “Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 46, pp. 218–235, 2015.
- [21] J. P. Boudou, “Surface chemistry of a viscose-based activated carbon cloth modified by treatment with ammonia and steam,” *Carbon N. Y.*, vol. 41, no. 10, pp. 1955–1963, 2003.
- [22] P. Chingombe, B. Saha, and R. J. Wakeman, “Surface modification and characterisation of a coal-based activated carbon,” *Carbon N. Y.*, vol. 43, no. 15, pp. 3132–3143, 2005.
- [23] E. Gonzalez-Serrano, T. Cordero, J. Rodriguez-Mirasol, L. Cotoruelo, and J. J. Rodriguez, “Removal of water pollutants with activated carbons prepared from H₃PO₄ activation of lignin from kraft black liquors,” *Water Res.*, vol. 38, no. 13, pp. 3043–3050, 2004.
- [24] R. E. P. Goyes, J. M. Uribe, I. González, and R. a Torres-palma, “ACTIVACIÓN DE CARBÓN MINERAL MEDIANTE PROCESO FÍSICO EN HORNO TUBULAR HORIZONTAL Y ATMÓSFERA INERTE,” *Rev. Colomb. Mater. N 4 Abril 2013*, no. 1c, pp. 93–108, 2013.
- [25] L.-Y. Hsu and H. Teng, “Influence of different chemical reagents on the preparation of activated carbons from bituminous coal,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 64, no. 1–3, pp. 155–166, 2000.

- [26] a. M. Puziy, O. I. Poddubnaya, a. Martínez-Alonso, F. Suárez-García, and J. M. D. Tascón, "Synthetic carbons activated with phosphoric acid III. Carbons prepared in air," *Carbon N. Y.*, vol. 41, pp. 1181–1191, 2003.
- [27] C. Sarmiento, J. Sánchez, C. García, Y. Rincón, and A. Benítez, "Preparación de carbón activado mediante la activación química de carbón mineral Preparation of activated coal through chemical activation of mineral coal," vol. 12, no. March, pp. 52–63, 2004.
- [28] K. Wang, N. Zhao, S. Lei, R. Yan, X. Tian, J. Wang, Y. Song, D. Xu, Q. Guo, and L. Liu, "Promising biomass-based activated carbons derived from willow catkins for high performance supercapacitors," *Electrochim. Acta*, vol. 166, pp. 1–11, 2015.
- [29] D. Xin-hui, C. Srinivasakannan, P. Jin-hui, Z. Li-bo, and Z. Zheng-yong, "Preparation of activated carbon from *Jatropha* hull with microwave heating: Optimization using response surface methodology," *Fuel Process. Technol.*, vol. 92, no. 3, pp. 394–400, 2011.
- [30] D. Xin-hui, C. Srinivasakannan, P. Jin-hui, Z. Li-bo, and Z. Zheng-yong, "Comparison of activated carbon prepared from *Jatropha* hull by conventional heating and microwave heating," *Biomass and Bioenergy*, vol. 35, no. 9, pp. 3920–3926, 2011.
- [31] K. Yang, J. Peng, H. Xia, L. Zhang, C. Srinivasakannan, and S. Guo, "Textural characteristics of activated carbon by single step CO₂ activation from coconut shells," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 41, no. 3, pp. 367–372, 2010.
- [32] S. Yorgun and D. Yıldız, "Preparation and characterization of activated carbons from *Paulownia* wood by chemical activation with H₃PO₄," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 53, pp. 122–131, 2015.
- [33] A. Alcañiz-Monge, J; Cazorla-Amorós, J; Linares-Solano, "Effect of the activating gas on tensile strength and pore structure of pitch-based carbon fibres," *Carbon N. Y.*, vol. 32, pp. 1277–1283, 1994.
- [34] D. An, Y. Guo, B. Zou, Y. Zhu, and Z. Wang, "A study on the consecutive preparation of silica powders and active carbon from rice husk ash," *Biomass and Bioenergy*, vol. 35, no. 3, pp. 1227–1234, 2011.
- [35] T. J. Badosz and K. Kante, *Spent Coffee-Based Activated Carbons*. Elsevier Inc., 2015.
- [36] X. Dai and M. J. Antal, "Synthesis of a high-yield activated carbon by air gasification of macadamia nut shell charcoal," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 38, pp. 3386–3395, 1999.
- [37] C. Dalai, R. Jha, and V. R. Desai, "Rice Husk and Sugarcane Baggase Based Activated Carbon for Iron and Manganese Removal," *Aquat. Procedia*, vol. 4, no. 1cwrcoe, pp. 1126–1133, 2015.
- [38] E. David and J. Kopac, "Activated carbons derived from residual biomass pyrolysis and their CO₂ adsorption capacity," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 110, pp. 322–332, 2014.

- [39] G. O. El-Sayed, M. M. Yehia, and A. a. Asaad, "Assessment of activated carbon prepared from corncob by chemical activation with phosphoric acid," *Water Resour. Ind.*, vol. 7–8, pp. 66–75, 2014.
- [40] K. Gergova and S. Eser, "Effects of activation method on the pore structure of activated carbons from apricot stones," *Carbon N. Y.*, vol. 34, no. 7, pp. 879–888, 1996.
- [41] L. Giraldo, J. Moreno, D. Blanco, N. Rincón, W. Ramirez, and L. Mojica, "Síntesis de carbón activado proveniente de semillas de Eucalipto por activación física y química," *Afinidad LXIX*, vol. 559, pp. 203–210, 2012.
- [42] A. Heidari, H. Younesi, A. Rashidi, and A. A. Ghoreyshi, "Evaluation of CO₂ adsorption with eucalyptus wood based activated carbon modified by ammonia solution through heat treatment," *Chem. Eng. J.*, vol. 254, pp. 503–513, 2014.
- [43] Y. Huang, E. Ma, and G. Zhao, "Thermal and structure analysis on reaction mechanisms during the preparation of activated carbon fibers by KOH activation from liquefied wood-based fibers," *Ind. Crops Prod.*, vol. 69, pp. 447–455, 2015.
- [44] M. Kılıç, E. Apaydın-Varol, and A. E. Pütün, "Preparation and surface characterization of activated carbons from *Euphorbia rigida* by chemical activation with ZnCl₂, K₂CO₃, NaOH and H₃PO₄," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 261, pp. 247–254, 2012.
- [45] J. W. Kim, M. H. Sohn, D. S. Kim, S. M. Sohn, and Y. S. Kwon, "Production of granular activated carbon from waste walnut shell and its adsorption characteristics for Cu²⁺ ion," *J. Hazard. Mater.*, vol. 85, no. 3, pp. 301–315, 2001.
- [46] J. Li, D. H. L. Ng, P. Song, C. Kong, Y. Song, and P. Yang, "Preparation and characterization of high-surface-area activated carbon fibers from silkworm cocoon waste for congo red adsorption," *Biomass and Bioenergy*, vol. 75, pp. 189–200, 2015.
- [47] D. Luna, a González, M. Gordón, and N. Martín, "Obtención de carbón activado a partir de la cáscara de coco," *ContactoS*, vol. 64, pp. 39–48, 2007.
- [48] M. N. Mahamad, M. A. A. Zaini, and Z. A. Zakaria, "Preparation and characterization of activated carbon from pineapple waste biomass for dye removal," *Int. Biodeterior. Biodegradation*, vol. 102, pp. 274–280, 2015.
- [49] C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marín, M. V. López-Ramón, and M. a. Alvarez-Merino, "Chemical and physical activation of olive-mill waste water to produce activated carbons," *Carbon N. Y.*, vol. 39, no. 9, pp. 1415–1420, 2001.
- [50] M. Olivares-marín, C. Fernández-gonzález, A. Macías-garcía, and V. Gómez-serrano, "Journal of Analytical and Applied Pyrolysis Preparation of activated carbon from cherry stones by physical activation in air . Influence of the chemical carbonisation with H₂SO₄," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 94, pp. 131–137, 2012.
- [51] V. M. Ospina-guarín, R. Buitrago-sierra, and D. P. López-lópez, "Preparación y caracterización de carbón activado a partir de torta de higuierilla Preparation and characterization of activated carbon from castor de-oiled cake," *Tecno Lógicas*, vol.

- 17, no. 32, pp. 75–84, 2014.
- [52] A. Ould-Idriss, M. Stitou, E. M. Cuerda-Correa, C. Fernández-González, A. Macías-García, M. F. Alexandre-Franco, and V. Gómez-Serrano, “Preparation of activated carbons from olive-tree wood revisited. II. Physical activation with air,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 92, no. 2, pp. 266–270, 2011.
- [53] J. J. Prías, C. A. Rojas, N. A. Echeverry, G. Fonthal, and H. Ariza, “Identificación de variable óptimas a partir del precursor *Guadua angustifolia* Kunth,” *Rev. Acad. Colomb. las Ciencias Exactas Físicas y Nat.*, vol. XXXV, no. 135, pp. 157–166, 2011.
- [54] C. Qin, Y. Chen, and J. Gao, “Manufacture and characterization of activated carbon from marigold straw (*Tagetes erecta* L) by H_3PO_4 chemical activation,” *Mater. Lett.*, vol. 135, pp. 123–126, 2014.
- [55] N. Rambabu, B. V. S. K. Rao, V. R. Surisetty, U. Das, and A. K. Dalai, “Production, characterization, and evaluation of activated carbons from de-oiled canola meal for environmental applications,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 65, pp. 572–581, 2014.
- [56] H. Runtti, S. Tuomikoski, T. Kangas, U. Lassi, T. Kuokkanen, and J. Rämö, “Chemically activated carbon residue from biomass gasification as a sorbent for iron(II), copper(II) and nickel(II) ions,” *J. Water Process Eng.*, vol. 4, pp. 12–24, 2014.
- [57] M. Song, B. Jin, R. Xiao, L. Yang, Y. Wu, Z. Zhong, and Y. Huang, “The comparison of two activation techniques to prepare activated carbon from corn cob,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 48, pp. 250–256, 2013.
- [58] C. Srinivasakannan and Z. M. Abu Bakar, “Production of activated carbon from rubber wood sawdust,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 27, no. 1, pp. 89–96, 2004.
- [59] J. Xu, L. Chen, H. Qu, Y. Jiao, J. Xie, and G. Xing, “Preparation and characterization of activated carbon from reedy grass leaves by chemical activation with H_3PO_4 ,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 320, pp. 674–680, 2014.
- [60] G. San Miguel, G. D. Fowler, and C. J. Sollars, “A study of the characteristics of activated carbons produced by steam and carbon dioxide activation of waste tyre rubber,” *Carbon N. Y.*, vol. 41, no. 5, pp. 1009–1016, 2003.
- [61] C. Bouchelta, M. S. Medjram, O. Bertrand, and J.-P. Bellat, “Preparation and characterization of activated carbon from rubber - seed by physical activation with steam,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 82, no. 1, pp. 70–77, 2010.
- [62] J. Baek, H.-M. Lee, J.-S. Roh, H.-S. Lee, H. S. Kang, and B.-J. Kim, “Studies on preparation and applications of polymeric precursor-based activated hard carbons: I. Activation mechanism and microstructure analyses,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 219, pp. 258–264, 2016.
- [63] D. C. M. CABEZAS, “CARACTERIZACIÓN Y SELECCIÓN DE MICROORGANISMOS ASOCIADOS A RESIDUOS LIGNOCELULÓSICOS (FRUTO Y TORTA) DE LA HIGUERILLA (*Ricinus communis*),” pp. 1–59, 2011.

- [64] M. Chávez-Sifontes and M. E. Domine, "Lignin , Structure and Applications : Depolymerization Methods for," *Av. en Ciencias e Ingeniería*, vol. 4, no. 4, pp. 15–46, 2013.
- [65] A. S. Bommarius and B. R. Riebel, "Biocatalysis, Fundamentals and Applications," *Synthesis*, vol. 2005, no. 2. pp. 338–338, 2005.
- [66] R. N. Morrison, Robert Thornton; Boyd, "Organic Chemistry," *J. Chem. Educ.*, vol. 69, no. 11, p. A305, 1992.
- [67] M. Blasco, *Curso de Microbiología de Suelos*. Turrialba, Costa Rica: Instituto Interamericano de Ciencias Agrícolas de la OEA, 1970.
- [68] V. Coma, "Polysaccharide-based Biomaterials with Antimicrobial and Antioxidant Properties," *Polímeros Ciência e Tecnol.*, vol. 20, no. 2, pp. 1–12, 2010.
- [69] J. M. Dias, M. C. M. Alvim-Ferraz, M. F. Almeida, J. Rivera-Utrilla, and M. Sánchez-Polo, "Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review," *J. Environ. Manage.*, vol. 85, no. 4, pp. 833–846, 2007.
- [70] P. Hadi, M. Xu, C. Ning, C. Sze Ki Lin, and G. McKay, "A critical review on preparation, characterization and utilization of sludge-derived activated carbons for wastewater treatment," *Chem. Eng. J.*, vol. 260, pp. 895–906, 2015.
- [71] A. L. Cazetta, S. P. Azevedo, O. Pezoti, L. S. Souza, A. M. M. Vargas, A. T. Paulino, J. C. G. Moraes, and V. C. Almeida, "Thermally activated carbon from bovine bone: Optimization of synthesis conditions by response surface methodology," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 110, pp. 455–462, 2014.
- [72] W. Zhang, S. Mao, H. Chen, L. Huang, and R. Qiu, "Pb (II) and Cr (VI) sorption by biochars pyrolyzed from the municipal wastewater sludge under different heating conditions," *Bioresour. Technol.*, vol. 147, pp. 545–552, 2013.
- [73] F. Emiro and S. Vargas, "Zur katalytischen Vergasung von Biomasse," *Arbeit*, 2006.
- [74] P. L. Walker, "Production of Activated Carbons : Use of CO₂ versus H₂O as activating agent," *Carbon N. Y.*, vol. 34, no. 10, pp. 1297–1299, 1996.
- [75] N. R. Khalili, M. Campbell, G. Sandi, and J. Golaś, "Production of micro- and mesoporous activated carbon from paper mill sludge. I. Effect of zinc chloride activation," *Carbon N. Y.*, vol. 38, no. 14, pp. 1905–1915, 2000.
- [76] L. Wu, X. Zhang, D. Liu, H. Peng, and T. Long, "Activated Carbons Derived from Livestock Sewage Sludge and their Absorption Ability for the Livestock Sewage," *IERI Procedia*, vol. 9, pp. 33–42, 2014.
- [77] I. Ozdemir, M. Şahin, R. Orhan, and M. Erdem, "Preparation and characterization of activated carbon from grape stalk by zinc chloride activation," *Fuel Process. Technol.*, vol. 125, pp. 200–206, 2014.
- [78] a. . M. Puziy, O. . I. Poddubnaya, a Martínez-Alonso, F. Suárez-García, and J. M.

- . Tascón, "Synthetic carbons activated with phosphoric acid II. Porous structure," *Carbon N. Y.*, vol. 40, no. 9, pp. 1507–1519, 2002.
- [79] F. Suárez-García, A. Martínez-Alonso, and J. M. Tascón, "Activated carbon fibers from Nomex by chemical activation with phosphoric acid," *Carbon N. Y.*, vol. 42, no. 8–9, pp. 1419–1426, 2004.
- [80] G. V. Nunell, M. E. Fernández, P. R. Bonelli, and a. L. Cukierman, "Conversion of biomass from an invasive species into activated carbons for removal of nitrate from wastewater," *Biomass and Bioenergy*, vol. 44, pp. 87–95, 2012.
- [81] M. Bastidas, L. M. Buelvas, M. I. Márquez, and K. Rodríguez, "Producción de carbón activado a partir de precursores carbonosos del Departamento del Cesar, Colombia," *Inf. Tecnológica*, vol. 21, no. 3, pp. 87–96, 2010.
- [82] M. Jahangiri, S. J. Shahtaheri, J. Adl, A. Rashidi, H. Kakooei, A. R. Forushani, M. R. Ganjali, and A. Ghorbanali, "THE ADSORPTION OF BENZENE, TOLUENE AND XYLENES (BTX) ON THE CARBON NANOSTRUCTURES :," vol. 20, no. 4, pp. 1036–1045, 2011.
- [83] P. Nowicki, R. Pietrzak, and H. Wachowska, "Comparison of physicochemical properties of nitrogen-enriched activated carbons prepared by physical and chemical activation of brown coal," *Energy & Fuels*, vol. 22, no. 6, pp. 4133–4138, 2008.
- [84] Y. Tang, Q. Liu, and F. Chen, "Preparation and characterization of activated carbon from waste ramulus mori," *Chem. Eng. J.*, vol. 203, pp. 19–24, 2012.
- [85] G. Rayner-Canham and T. Overton, "Descriptive inorganic chemistry," *Vasa*, 2003.
- [86] P. J. M. Carrott, M. M. L. Ribeiro Carrott, and Suhas, "Comparison of the Dubinin-Radushkevich and Quenched Solid Density Functional Theory approaches for the characterisation of narrow microporosity in activated carbons obtained by chemical activation with KOH or NaOH of Kraft and hydrolytic lignins," *Carbon N. Y.*, vol. 48, no. 14, pp. 4162–4169, 2010.
- [87] M. Jagtoyen and F. Derbyshire, "Activated carbons from yellow poplar and white oak by H₃PO₄ activation," *Carbon N. Y.*, vol. 36, no. 7–8, pp. 1085–1097, 1998.
- [88] K. Ota, Y. Amano, M. Aikawa, and M. Machida, "Removal of nitrate ions from water by activated carbons (ACs)—Influence of surface chemistry of ACs and coexisting chloride and sulfate ions," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 276, pp. 838–842, 2013.
- [89] J. P. Rodríguez, "Modificación y Caracterización Calorimétrica de Carbón Activado Granular, para la Remoción de Cd (II) y Ni (II) en Adsorción Simple y Competitiva," 2011.
- [90] D. Vargas, L. Giraldo, and J. C. Moreno, "Relación entre parámetros texturales y energéticos de monolitos de carbón activado a partir de cáscara de coco," *Rev. Colomb. Química*, vol. 38, no. 2, pp. 279–288, 2009.
- [91] P. S. Thue, M. A. Adebayo, E. C. Lima, J. M. Sieliechi, F. M. Machado, G. L. Dotto, J. C. P. Vaghetti, and S. L. P. Dias, "Preparation, characterization and application

- of microwave-assisted activated carbons from wood chips for removal of phenol from aqueous solution," *J. Mol. Liq.*, vol. 223, pp. 1067–1080, 2016.
- [92] D. O. Morán, "Modificación química de carbones activados con ácidos minerales," Universidad de Extremadura, 2016.
- [93] S. Storck, H. Bretinger, and W. F. Maier, "Characterization of micro- and mesoporous solids by physisorption methods and pore-size analysis," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 174, no. 1–2, pp. 137–146, 1998.
- [94] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. a. W. Haul, L. Moscou, R. a. Pierotti, J. Rouquérol, and T. Siemieniewska, "REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS / SOLID SYSTEMS with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity," 1985.
- [95] A. J. Fletcher, Y. Yüzak, and K. M. Thomas, "Adsorption and desorption kinetics for hydrophilic and hydrophobic vapors on activated carbon," *Carbon N. Y.*, vol. 44, no. 5, pp. 989–1004, 2006.
- [96] I. Langmuir, "The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 40, no. 9, pp. 1361–1403, 1918.
- [97] K. S. W. Sing, "Characterization of porous materials: Past, present and future," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 241, no. 1–3, pp. 3–7, 2004.
- [98] D. D. Do, *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*, vol. 2, no. Imperial College Press, 1998.
- [99] K. Foo and B. Hameed, "Insights into the modeling of adsorption isotherm systems," *Chem. Eng. J.*, vol. 156, pp. 2–10, 2010.
- [100] K. Vijayaraghavan, T. V. N. Padmesh, K. Palanivelu, and M. Velan, "Biosorption of nickel(II) ions onto *Sargassum wightii*: Application of two-parameter and three-parameter isotherm models," *J. Hazard. Mater.*, vol. 133, no. 1–3, pp. 304–308, 2006.
- [101] G. P. Jeppu and T. P. Clement, "A modified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating pH-dependent adsorption effects," *J. Contam. Hydrol.*, vol. 129–130, pp. 46–53, 2012.
- [102] C. Nguyen and D. D. Do, "The Dubinin-Radushkevich equation and the underlying microscopic adsorption description," *Carbon N. Y.*, vol. 39, no. 9, pp. 1327–1336, 2001.
- [103] R. Kapoor, J. Ritter, and R. Yang, "On the Dubinin-Radushkevich equation for adsorption in microporous solids in the Henry's law region," *Am. Chem. Soc.*, vol. 5, pp. 1118–1121, 1989.
- [104] R. M. Shrestha, I. Varga, J. Bajtai, and M. Varga, "Design of surface functionalization of waste material originated charcoals by an optimized chemical carbonization for the purpose of heavy metal removal from industrial waste waters," *Microchem. J.*, vol. 108, no. May, pp. 224–232, 2013.

- [105] F. C. Wu, B. L. Liu, K. T. Wu, and R. L. Tseng, "A new linear form analysis of Redlich-Peterson isotherm equation for the adsorptions of dyes," *Chem. Eng. J.*, vol. 162, no. 1, pp. 21–27, 2010.
- [106] A. P. Terzyk, J. Chatlas, P. A. Gauden, G. Rychlicki, and P. Kowalczyk, "Developing the solution analogue of the Toth adsorption isotherm equation," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 266, no. 2, pp. 473–476, 2003.
- [107] J. M. Martín Martínez, *Adsorción Física de gases y vapores por carbonos*. Universidad de Alicante, 1990.
- [108] V. O. Njoku, K. Y. Foo, M. Asif, and B. H. Hameed, "Preparation of activated carbons from rambutan (*Nephelium lappaceum*) peel by microwave-induced KOH activation for acid yellow 17 dye adsorption," *Chem. Eng. J.*, vol. 250, pp. 198–204, 2014.
- [109] Y. Huang, S. Li, H. Lin, and J. Chen, "Fabrication and characterization of mesoporous activated carbon from Lemna minor using one-step H₃PO₄ activation for Pb(II) removal," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 317, pp. 422–431, 2014.
- [110] D. A. Skoog, F. J. Holler, and T. A. Nieman, *Principios de Análisis Instrumental*, Quinta. 2001.
- [111] H. . Boehm, "Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment," *Carbon N. Y.*, vol. 40, no. 2, pp. 145–149, 2002.
- [112] M. S. Shafeeyan, W. M. A. W. Daud, A. Houshmand, and A. Shamiri, "A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 89, no. 2, pp. 143–151, 2010.
- [113] M. a. Montes-Morán, D. Suárez, J. a. Menéndez, and E. Fuente, "On the nature of basic sites on carbon surfaces: an overview," *Carbon N. Y.*, vol. 42, no. 7, pp. 1219–1225, 2004.
- [114] J. . Figueiredo, M. F. . Pereira, M. M. . Freitas, and J. J. . Órfão, "Modification of the surface chemistry of activated carbons," *Carbon N. Y.*, vol. 37, pp. 1379–1389, 1999.
- [115] B. Smith, *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. Estados Unidos: CRC Press, 1996.
- [116] D. Harris, *Análisis Químico Cuantitativo*, Tercera Ed. Barcelona: Editorial REVERTÉ S.A., 2007.
- [117] a Martín Zurro, "Tesis," *Atención Primaria*, vol. 34, no. 8, p. 48, 2004.
- [118] B. M. Babić, S. K. Milonjić, M. J. Polovina, and B. V. Kaludierović, "Point of zero charge and intrinsic equilibrium constants of activated carbon cloth," *Carbon N. Y.*, vol. 37, no. 3, pp. 477–481, 1999.
- [119] D. H. K. Reddy, Y. Harinath, K. Seshaiyah, and A. V. R. Reddy, "Biosorption of Pb(II) from aqueous solutions using chemically modified Moringa oleifera tree leaves," *Chem. Eng. J.*, vol. 162, no. 2, pp. 626–634, 2010.

- [120] J. Jaramillo, P. M. Álvarez, and V. Gómez-Serrano, "Oxidation of activated carbon by dry and wet methods," *Fuel Process. Technol.*, vol. 91, no. 11, pp. 1768–1775, 2010.
- [121] P. C. C. Faria, J. J. M. Órfão, and M. F. R. Pereira, "Ozone decomposition in water catalyzed by activated carbon: Influence of chemical and textural properties," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, no. 8, pp. 2715–2721, 2006.
- [122] D. P. Vargas Delgadillo, "Preparación, caracterización y funcionalización de materiales carbonosos para la adsorción de CO₂," 2013.
- [123] J. Silvestre-Albero, C. Gómez de Salazar, A. Sepúlveda-Escribano, and F. Rodríguez-Reinoso, "Characterization of microporous solids by immersion calorimetry," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 187, no. 188, pp. 151–165, 2001.
- [124] M. V. Lopez-Ramon, F. Stoeckli, C. Moreno-Castilla, and F. Carrasco-Marin, "On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques," *Carbon N. Y.*, vol. 37, no. 8, pp. 1215–1221, 1999.
- [125] G. Lota, T. A. Centeno, E. Frackowiak, and F. Stoeckli, "Improvement of the structural and chemical properties of a commercial activated carbon for its application in electrochemical capacitors," *Electrochim. Acta*, vol. 53, no. 5, pp. 2210–2216, 2008.
- [126] A. Barroso-Bogeat, M. Alexandre-Franco, C. Fernández-González, and V. Gómez-Serrano, "Physico-chemical characterization of activated carbon - metal oxide photocatalysts by immersion calorimetry in benzene and water," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 125, no. 1, pp. 65–74, 2016.
- [127] L. Giraldo G., J. C. Moreno P., A. Gómez O., and A. Polanía L., "Caracterización de Carbón Activado por calorimetría de inmersión," *Rev. Colomb. Química*, vol. 23, no. 1, pp. 27–32, 1994.
- [128] J. A. Menéndez, "On the use of calorimetric techniques for the characterization of carbons: A brief review," *Thermochim. Acta*, vol. 312, no. 1–2, pp. 79–86, 1998.
- [129] G. Rodríguez, L. Giraldo, and J. C. Moreno, "Entalpías de Inmersión de telas de carbon activado como parámetro de caracterización fisicoquímica," *Rev. colombiana Quim.*, vol. 38, no. 3, pp. 435–447, 2009.
- [130] F. Stoeckli, C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marín, and M. V. López-Ramón, "Distribution of surface oxygen complexes on activated carbons from immersion calorimetry, titration and temperature-programmed desorption techniques [2]," *Carbon N. Y.*, vol. 39, no. 14, pp. 2235–2237, 2001.
- [131] M. V. López-Ramón, F. Stoeckli, C. Moreno-Castilla, and F. Carrasco-Marín, "Specific and non-specific interactions of water molecules with carbon surfaces from immersion calorimetry," *Carbon N. Y.*, vol. 38, no. 6, pp. 825–829, 2000.
- [132] C. Brasquet and P. Le Cloirec, "Adsorption onto activated carbon fibers: Application to water and air treatments," *Carbon N. Y.*, vol. 35, no. 9, pp. 1307–1313, 1997.

- [133] M. Suzuki, "Activated carbon fiber: Fundamentals and applications," *Carbon N. Y.*, vol. 32, no. 4, pp. 577–586, 1994.
- [134] A. Bacaoui, A. Dahbi, A. Yaacoubi, C. Bennouna, F. J. Maldonado-Hodar, J. Rivera-Utrilla, F. Carrasco-Marín, C. Moreno-Castilla, A. Bacaoui, F. J. Maldonado-Hódar, and F. Carrasco-Marín, "Experimental design to optimize preparation of activated carbons for use in water treatment," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 36, no. 17, pp. 3844–3849, 2002.
- [135] C. Tejada-Tovar, Á. Villabona-Ortiz, and L. Garcés-Jaraba, "Adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de origen biológico," *Tecnológicas*, vol. 18, no. 34, pp. 109–123, 2015.
- [136] M. Kobya, E. Demirbas, E. Senturk, and M. Ince, "Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone," *Bioresour. Technol.*, vol. 96, no. 13, pp. 1518–1521, 2005.
- [137] M. Mes, "Anexo: Efecto de los metales pesados en la salud humana - EcuRed," *EcuRed*, 2014. .
- [138] M. Karnib, A. Kabbani, H. Holail, and Z. Olama, "Heavy Metals Removal Using Activated Carbon, Silica and Silica Activated Carbon Composite," *Energy Procedia*, vol. 50, pp. 113–120, 2014.
- [139] N. Spahis, A. Addoun, H. Mahmoudi, and N. Ghaffour, "Purification of water by activated carbon prepared from olive stones," *Desalination*, vol. 222, no. 1–3, pp. 519–527, 2008.
- [140] E. J. Mendoza, "Remoción de PB (II) de soluciones mediante carbón activado: experimentos en lotes," 2012.
- [141] X. Xi and X. Guo, "Preparation of bio-charcoal from sewage sludge and its performance on removal of Cr (VI) from aqueous solutions," *J. Mol. Liq.*, vol. 183, pp. 26–30, 2013.