

UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Adsorción de solventes orgánicos desde fase gas y fase líquida orgánica sobre carbones activados modificados. Caracterización energética

Diana Cristina Hernández Monje

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Química
Bogotá, Colombia
2022

Adsorción de solventes orgánicos desde fase gas y fase líquida orgánica sobre carbones activados modificados. Caracterización energética

Diana Cristina Hernández Monje

Trabajo de investigación presentado como requisito parcial para optar al título de:
Doctor en Ciencias – Química

Directora:

Doctora, Liliana Giraldo Gutiérrez

Codirector:

Doctor, Juan Carlos Moreno Piraján

Línea de Investigación:

Termodinámica

Grupo de Investigación:

Calorimetría

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

2022

A la memoria de mi madre, a quien dedico este logro. Sé que estás muy feliz arriba celebrando conmigo nuestros triunfos, con traje de gala y zapatos de cristal, o a lo mejor me estás acompañando en la sala de mi casa desde donde escribo estas líneas. A ti, con todo mi amor y devoción. Te extraño.

Declaración de obra original

Yo declaro lo siguiente:

He leído el Acuerdo 035 de 2003 del Consejo Académico de la Universidad Nacional. «Reglamento sobre propiedad intelectual» y la Normatividad Nacional relacionada al respeto de los derechos de autor. Esta disertación representa mi trabajo original, excepto donde he reconocido las ideas, las palabras, o materiales de otros autores.

Cuando se han presentado ideas o palabras de otros autores en esta disertación, he realizado su respectivo reconocimiento aplicando correctamente los esquemas de citas y referencias bibliográficas en el estilo requerido.

Diana Cristina Hernández Monje

Fecha 06/05/2022

Agradecimientos

A la Universidad Nacional de Colombia por brindarme una excelente formación académica y por ser un espacio para enriquecer lo que nos hace más libres, el conocimiento. A la Facultad de Ciencias. Al departamento de Química. A la Universidad de los Andes y el convenio Marco entre las universidades. A Colciencias por la financiación de mi programa de doctorado a través de la convocatoria 757 para Doctorados Nacionales.

A la Doctora Vanessa Fierro, por recibirme en su laboratorio de investigación para realizar la pasantía de investigación, por su trato cálido y su colaboración académica y administrativa.

Al Instituto Jean L'amour, al Centro Nacional de Investigación Científica (CNRS - Francia) a la Universidad de Lorraine y al ENSTIB (École Nationale Supérieure des Technologies et Industries du Bois) por aprobar la realización de la pasantía de investigación en el laboratorio de investigación en Ciencia de Materiales en Épinal, Francia y permitirme hacer uso de sus instalaciones, materiales y equipos.

A mis padres por todo su apoyo, su amor, su compañía, por todos los sacrificios, desvelos y enseñanzas que me han hecho quien soy ahora, por darme una familia mucho más maravillosa de lo que me pude imaginar, le agradezco infinitamente a mi mamá haber estado conmigo en todas las etapas de la vida y sé que hoy celebra conmigo y me abraza desde donde esté, quisiera estar disfrutando contigo este sueño que cada vez está más cerca de hacerse realidad, pero dedicaré cada uno de mis días para seguir haciéndote sentir orgullosa y para rendirte un homenaje con cada uno de mis actos.

A mis hermanos, a mis sobrinos, a mi familia, que me impulsa a seguir adelante, que sé que sienten este logro como suyo, porque así lo es.

A mis amigos que han sido incondicionales, que siempre me muestran su afecto y me brindan su mano.

A la profesora Liliana, a quien le tengo un inmenso cariño, un gran respeto y mi más sincera admiración, por celebrar conmigo, por acongojarse conmigo, por enseñarme constantemente la clase de profesional que quiero ser, por acompañarme, por guiarme, se quedan cortas las palabras para describir la inmensa gratitud y el aprecio que le profesaré siempre, estaré agradecida toda la vida por haberla conocido.

Al profesor Juan Carlos por su constante colaboración, disposición, amabilidad, cariño, liderazgo, por confiar en mí y siempre estar dispuesto a dar un consejo, una palabra de aliento y a prestar su ayuda desinteresada y afectuosa en cualquier circunstancia.

Al profesor Fernando, que también es mi amigo, un profesional increíble y un maravilloso ser humano, siempre pendiente de nosotros, siempre generoso, siempre incondicional.

Al Doctor Matthias Thommes por sus consejos, disposición, apoyo, calidez humana y por inspirarme a ser una gran investigadora.

A Paola, Yesid, Valentina y Ana María, que hicieron de este proceso académico una experiencia enriquecedora desde todas las perspectivas posibles, gracias por ayudarme y enseñarme aspectos académicos y enseñanzas de vida.

A mis compañeros de laboratorio, que también se convirtieron en mis amigos, con los que compartí muchos momentos bonitos que se quedan en mi memoria.

Resumen

Adsorción de solventes orgánicos desde fase gas y fase líquida orgánica sobre carbones activados modificados. Caracterización energética

Se evaluó la adsorción desde fase gas y fase líquida de benceno, tolueno, ciclohexano y hexano sobre cinco muestras de carbón activado modificadas térmica y químicamente, caracterizando los sólidos por medio de diferentes técnicas. Para la fase gas se evaluaron las isothermas de adsorción de los hidrocarburos sobre los sólidos porosos, mientras que para la fase líquida se emplearon como adsorbatos soluciones de los compuestos orgánicos; posteriormente las isothermas se ajustaron a los modelos de Langmuir y Freundlich. También se determinaron las cinéticas de adsorción y se ajustaron a los modelos de pseudo primer y pseudo segundo orden, así como al modelo de difusión intraparticular.

Para evaluar la energía involucrada en la interacción entre los adsorbatos y los sólidos, se calcularon los parámetros del modelo Dubinin-Radushkevich y Dubinin-Radushkevich-Kaganer para determinar la energía característica de adsorción de los solventes desde fase gas y fase líquida y el volumen de microporo (fase gas); además, se realizó la inmersión de los sólidos en benceno, tolueno, ciclohexano y hexano y en mezclas binarias de los mismos para obtener la entalpía de inmersión para los solventes puros y las mezclas; para estas últimas se calculó la entalpía diferencial a fin de evaluar la contribución del soluto y del componente sólido-solvente al proceso de interacción.

Se encontró que la adsorción e interacción sólido-adsorbato se favorece si el sólido tiene mayor área superficial, volumen de microporo, carácter básico e hidrofóbico y menor

Abstract

Adsorption of organic solvents on modified activated carbons from gas and liquid phase. Energetic characterization

The adsorption from gas phase and liquid phase of benzene, toluene, cyclohexane and hexane on five thermally and chemically modified activated carbon samples was evaluated, characterizing the solids by means of different techniques. For the gas phase, the adsorption isotherms of hydrocarbons on porous solids were evaluated, while solutions of organic compounds were used as adsorbates for the liquid phase; subsequently, the isotherms were adjusted to the Langmuir and Freundlich models. Adsorption kinetics were also determined and fitted to pseudo first and pseudo second order models, as well as to the intraparticle diffusion model.

For evaluating the energy involved in the interaction between the adsorbates and the solids, the parameters of the Dubinin-Radushkevich and Dubinin-Radushkevich-Kaganer models were calculated to determine the characteristic adsorption energy of the solvents from the gas and liquid phases and the volume of micropore (gas phase); In addition, the solids were immersed in benzene, toluene, cyclohexane and hexane and in binary mixtures thereof to obtain the enthalpy of immersion for the pure solvents and the mixtures; for the latter, the differential enthalpy was calculated in order to evaluate the contribution of the solute and the solid-solvent component to the interaction process.

It was found that the solid-adsorbate adsorption and interaction is favored if the solid has a higher surface area, micropore volume, basic and hydrophobic character and lower content of acid groups and if the adsorbates are aromatic in nature and have a planar arrangement to stack on the porous structure.

Keywords: gas phase adsorption, liquid phase adsorption, activated carbon, immersion enthalpy, organic solvents

Contenido

Pág.

1. Carbón activado: Caracterización y aplicación para remover Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs) – solventes orgánicos	5
1.1 Compuestos orgánicos volátiles (COVs): uso y efectos nocivos	5
1.2 Carbón activado: generalidades y uso en la retención de COVs	8
1.2.1 Caracterización física del carbón activado	10
1.2.2 Química superficial del carbón activado y su caracterización	14
1.3 Experimentación	18
1.3.1 Isotermas de adsorción de N ₂ a 77 K	19
1.3.2 Difracción de Rayos X	19
1.3.3 Titulaciones Boehm	19
1.3.4 Titulaciones potenciométricas	19
1.3.5 Espectroscopia FTIR	20
1.3.6 Determinación del pH en el punto de carga cero (pH _{pcc})	20
1.4 Resultados y discusión	21
1.4.1 Caracterización física de los carbones activados	21
1.4.2 Caracterización química de los carbones activados	28
1.5 Conclusiones	38
2. Caracterización de la interacción entre carbones activados modificados con benceno, tolueno, ciclohexano y hexano: Adsorción desde fase gas y cinética de los procesos	41
2.1 Adsorción	41
2.1.1 Adsorción desde fase gas	42
2.2 Cinética de adsorción	48
2.2.1 Modelo de pseudo primer orden (Lagergren, 1898)	49
2.2.2 Modelo de pseudo segundo orden (Ho et al., 1996; Ho and McKay, 1999)	49
2.2.3 Modelo de difusión intrapartícula	50
2.3 Experimentación	51
2.3.1 Determinación de las isotermas de adsorción desde fase gas de los compuestos orgánicos sobre carbones activados modificados	51
2.3.2 Determinación de los ensayos cinéticos	52
2.4 Resultados y discusión	53
2.4.1 Isotermas de adsorción desde fase gas de los compuestos orgánicos sobre carbones activados modificados	53
2.4.2 Cinéticas de adsorción desde fase gas de los COVs sobre los carbones activados de trabajo	69
2.5 Conclusiones	76

3. Caracterización de la interacción entre carbones activados modificados con benceno, tolueno, ciclohexano y hexano: Adsorción desde fase líquida y cinética del proceso	79
3.1 Adsorción desde fase líquida	79
3.1.1 Modelos de adsorción desde fase líquida	81
3.2 Cinética de adsorción	82
3.3 Experimentación	82
3.3.1 Determinación de las isothermas de adsorción desde fase líquida de los compuestos orgánicos sobre carbones activados modificados	82
3.3.2 Determinación de los ensayos cinéticos	83
3.4 Resultados y discusión	84
3.4.1 Isothermas de adsorción desde fase líquida de los compuestos orgánicos sobre carbones activados modificados	84
3.4.2 Cinéticas de adsorción desde fase líquida	100
3.5 Conclusiones	104
4. Caracterización energética de la interacción entre carbones activados modificados y benceno, tolueno, ciclohexano y hexano como solventes puros y mezclas binarias: Evaluación desde la entalpía de inmersión y la energía característica de adsorción	107
4.1 Caracterización calorimétrica para la determinación de la entalpía de inmersión	107
4.1.1 Calorimetría isotérmica de inmersión	108
4.1.2 Entalpía de inmersión	109
4.1.3 Entalpía de los componentes de una mezcla	111
4.1.4 Determinación de la hidrofobicidad del carbón activado por medio de la calorimetría de inmersión	112
4.2 Caracterización de las isothermas de adsorción desde fase gas y fase líquida para la determinación de la energía característica de adsorción y el volumen de microporo (fase gas)	113
4.2.1 Modelo de Dubinin – Radushkevich (DR)	113
4.2.2 Modelo de Dubinin – Radushkevich – Kaganer (DRK)	114
4.3 Experimentación	116
4.3.1 Determinación de las entalpías de inmersión	116
4.3.2 Determinación de la energía característica de adsorción de los solventes desde la fase gas y la fase líquida y del volumen de microporo desde la fase gas	118
4.4 Resultados y discusión	118
4.4.1 Evaluación de la entalpía de inmersión de los carbones activados en benceno, tolueno, ciclohexano y hexano	118
4.4.2 Evaluación de la entalpía de inmersión de los carbones activados en mezclas binarias de benceno, tolueno, ciclohexano y hexano	122
4.4.3 Evaluación de los parámetros obtenidos del modelo Dubinin-Radushkevich (DR) y Dubinin-Radushkevich-Kaganer (DRK) para la determinación de la energía característica de adsorción de los solventes desde la fase gas y la fase líquida y el volumen de microporo (fase gas)	133
4.5 Conclusiones	140

5. Conclusiones y recomendaciones	143
5.1 Conclusiones	143
5.2 Recomendaciones	144

Lista de figuras

Pág.

Figura 1-1: a. Representación esquemática de una estructura turbostrática de capas de carbono con ángulos de rotación aleatoria θ_1 y θ_2 . b. Espacio interplanar d002,d100 y d110	14
Figura 1-2: Esquema de algunos grupos superficiales ácidos y básicos del carbón activado. Tomado y adaptado de [86].	15
Figura 1-3: Esquema de las condiciones y modificaciones de los cinco carbones activados empleados en esta investigación: CG, CG1173, CON, CON723 y CON1023.	18
Figura 1-4: Isotermas de adsorción de nitrógeno sobre las muestras CG1173, CON1023, CON723, CG y CON a 77 K.....	21
Figura 1-5: Variación del volumen de poro en función del ancho de poro obtenida por el modelo QSDFT (geometría de poro ranura – cilindro) para las muestras de carbón activado con una ventana de ampliación en la zona de los microporos (parte superior derecha)..	25
Figura 1-6: Intensidad de la banda de difracción en el plano 002 en función del ángulo 2θ para las muestras CON, CG y CG1173	27
Figura 1-7: Grafico de barras del contenido de grupos superficiales determinados por titulaciones Boehm.....	29
Figura 1-8: Posible interacción entre el carbón activado y el ácido nítrico (Adaptado de [20,21,94,116]).....	29
(1.10)	29
Figura 1-9: Distribuciones de los pK_a de los carbones activados.....	34
- No se encontraron distribuciones de pK_a en estos rangos	34
Figura 1-10: Espectros infrarrojos de las muestras CG y CON	36
Figura 2-1. Tipos de isotermas [61].....	43
Figura 2-2. Diagrama del sortómetro empleado para las determinaciones de adsorción desde fase gas [160].....	51

Figura 2-3. Isotermas de adsorción desde fase gas de benceno sobre las muestras de carbón activado y los respectivos ajustes a los modelos de Langmuir y Freundlich	53
Figura 2-4. Vista superior de la posible interacción entre el carbón activado y benceno para un tamaño de poro menor a 7 Å (a) y cercano a 10 Å (b) [161–163]	57
Figura 2-5. Isotermas de adsorción desde fase gas de tolueno sobre las muestras de carbón activado y los respectivos ajustes a los modelos de Langmuir y Freundlich	57
Figura 2-6. Vista superior de la posible interacción entre el carbón activado y tolueno para un tamaño de poro menor a 7 Å (a) y cercano a 10 Å (b) [161–163]	60
Figura 2-7. Isotermas de adsorción desde fase gas de ciclohexano sobre las muestras de carbón activado y los respectivos ajustes a los modelos de Langmuir y Freundlich	61
Figura 2-8. Vista superior de la posible interacción entre el carbón activado y el ciclohexano para un tamaño de poro menor a 8 Å (a) y cercano a 10 Å (b) [167].....	63
Figura 2-9. Isotermas de adsorción desde fase gas de hexano sobre las muestras de carbón activado y los respectivos ajustes a los modelos de Langmuir y Freundlich	64
Figura 2-10. Vista superior de la posible interacción entre el carbón activado y el hexano [165].....	66
Figura 2-11. Correlación entre parámetros fisicoquímicos de las muestras y su capacidad de adsorción evaluada por el modelo de Langmuir. (a) Efecto del área superficial y el volumen de microporo frente a la capacidad de adsorción. (b). Efecto de la basicidad total y la concentración de grupos superficiales con $pK_a > 7$ con respecto a la capacidad de adsorción.....	67
Figura 2-12. Ajuste de los datos experimentales al modelo cinético de pseudo primer orden para la adsorción de benceno, tolueno, ciclohexano y hexano sobre la muestra CG1173 (a), CG (b) y CON (c)	70
Figura 2-13. Ajuste de los datos experimentales al modelo cinético de pseudo segundo orden para la adsorción de benceno, tolueno, ciclohexano y hexano sobre la muestra CG1173 (a), CG (b) y CON (c)	71
Figura 2-14. Ajuste de los datos experimentales al modelo de difusión intrapartícula para la adsorción de benceno, tolueno, ciclohexano y hexano sobre la muestra CG1173 (a), CG (b) y CON (c). Etapa 1: línea punteada color magenta; etapa 2: línea punteada roja; etapa 3: línea punteada negra.....	72
Figura 3-1. Clasificación de las isotermas desde fase líquida de acuerdo a lo propuesto por Giles (Adaptado y modificado de [191]).....	80

Figura 3-2. Isotermas de adsorción desde fase líquida de soluciones de benceno en ciclohexano (B-CH), benceno en hexano (B-H), tolueno en ciclohexano (T-CH) y tolueno en hexano (T-H) sobre la muestra CG1173 y los respectivos ajustes a los modelos de Langmuir y Freundlich.....	84
Figura 3-3. Isotermas de adsorción desde fase líquida de soluciones de benceno en ciclohexano (B-CH), benceno en hexano (B-H), tolueno en ciclohexano (T-CH) y tolueno en hexano (T-H) sobre la muestra CON1023 y los respectivos ajustes a los modelos de Langmuir y Freundlich.....	87
Figura 3-4. Isotermas de adsorción desde fase líquida de soluciones de benceno en ciclohexano (B-CH), benceno en hexano (B-H), tolueno en ciclohexano (T-CH) y tolueno en hexano (T-H) sobre la muestra CON723 y los respectivos ajustes a los modelos de Langmuir y Freundlich.....	90
Figura 3-5. Isotermas de adsorción desde fase líquida de soluciones de benceno en ciclohexano (B-CH), benceno en hexano (B-H), tolueno en ciclohexano (T-CH) y tolueno en hexano (T-H) sobre la muestra CG y los respectivos ajustes a los modelos de Langmuir y Freundlich	92
Figura 3-6. Isotermas de adsorción desde fase líquida de soluciones de benceno en ciclohexano (B-CH), benceno en hexano (B-H), tolueno en ciclohexano (T-CH) y tolueno en hexano (T-H) sobre la muestra CON y los respectivos ajustes a los modelos de Langmuir y Freundlich.....	94
Figura 3-7. Correlación entre parámetros fisicoquímicos de las muestras y la constante de Freundlich para la adsorción de las soluciones sobre las cinco muestras de carbón activado. (a) Efecto del área superficial y el volumen de microporo frente a K_f . (b). Efecto de la basicidad total y la concentración de grupos superficiales con $pK_a > 7$ con respecto a K_f	96
Figura 3-8. Correlación entre el parámetro b obtenido por el modelo de Langmuir y la constante de Freundlich para la adsorción de las soluciones de benceno y tolueno en ciclohexano y hexano sobre las cinco muestras de carbón activado.....	98
Figura 3-9. Ajuste de los datos experimentales al modelo cinético de pseudo primer orden (a), de pseudo segundo orden (b) y el ajuste al modelo de difusión intrapartícula (c) para	

la adsorción de soluciones de benceno (soluta) en ciclohexano (solvente) sobre las muestras CG1173, CON1023, CON723, CG y CON	100
Figura 4-1. Curva calorimétrica determinada por medio de un calorímetro de inmersión.	108
Figura 4-3. Curva calorimétrica de la inmersión de CG1173, CON1023, CON723, CG y CON en (a) benceno, (b) tolueno, (c) ciclohexano y (d) hexano	119
Figura 4-4. Entalpías de inmersión de CG1173, CON1023, CON723, CG y CON en soluciones de a. benceno-ciclohexano (B/CH: benceno soluto, ciclohexano solvente) y b. benceno-hexano (B/H: benceno soluto, hexano solvente) en función de la fracción molar de benceno.	123
Figura 4-5. Entalpías de inmersión de CG1173, CON1023, CON723, CG y CON en soluciones de a. tolueno-ciclohexano (T/CH: tolueno soluto, ciclohexano solvente) y b. tolueno-hexano (T/H: tolueno soluto, hexano solvente) en función de la fracción molar del tolueno.	125
Figura 4-6. Entalpías de inmersión de CG1173, CON1023, CON723, CG y CON en soluciones de ciclohexano (soluta) y hexano (solvente) en función de la fracción molar del ciclohexano	127
Figura 4-7. Entalpías diferenciales del benceno y del componente sólido-solvente en función de la fracción másica del benceno para la inmersión de las cinco muestras de carbón activado en benceno-ciclohexano (a) y benceno-hexano (b)	128
Figura 4-8. Entalpías diferenciales del tolueno y del componente sólido-solvente en función de la fracción másica del tolueno para la inmersión de las cinco muestras de carbón activado en tolueno-ciclohexano (a) y tolueno-hexano (b)	130
Figura 4-9. Entalpías diferenciales del ciclohexano y del componente sólido-solvente en función de la fracción másica del tolueno para la inmersión de las cinco muestras de carbón activado en ciclohexano-hexano	132
Figura 4-10. Relación entre los parámetros E_oW_o , $-\Delta H_{inm}$ y la basicidad total de las muestras.	137
Figura 4-11. Relación entre los parámetros W_o , F_h y $-\Delta H_{inm(mezcla0,6)}$	139

Lista de tablas

Pág.

Tabla 1-1: Propiedades de los COVs.....	8
Tabla 1-2: Región de vibración de algunos grupos funcionales para carbones activados.	17
Tabla 1-3: Parámetros texturales de las muestras de carbón activado.....	22
Tabla 1-4: Parámetros texturales de las muestras de carbón activado empleando los modelos NLDFT y QSDFT	24
Tabla 1-5: Contenido de grupos superficiales determinados por titulaciones Boehm	28
Tabla 1-6: Picos de las distribuciones de los pK_a de los carbones activados y su contenido en mmol g^{-1} (en paréntesis)	34
Tabla 1-7: Valores del pH en el punto de carga cero (pH_{pcc}) para los sólidos	37
Tabla 2-1. Parámetros correspondientes al ajuste a los modelos de Langmuir y Freundlich de las isothermas de adsorción desde fase gas de benceno sobre las muestras de carbón activado	54
Tabla 2-2. Parámetros correspondientes al ajuste a los modelos de Langmuir y Freundlich de las isothermas de adsorción desde fase gas de tolueno sobre las muestras de carbón activado	58
Tabla 2-3. Parámetros correspondientes al ajuste a los modelos de Langmuir y Freundlich de las isothermas de adsorción desde fase gas de ciclohexano sobre las muestras de carbón activado	61
Tabla 2-4. Parámetros correspondientes al ajuste a los modelos de Langmuir y Freundlich de las isothermas de adsorción desde fase gas de hexano sobre las muestras de carbón activado	65

Tabla 2-5. Parámetros obtenidos de los modelos cinéticos de pseudo primer y pseudo segundo orden para la adsorción de benceno, tolueno, ciclohexano y hexano sobre las muestras CG1173, CG y CON.	73
Tabla 2-6. Parámetros obtenidos del modelo de difusión intrapartícula para la adsorción de benceno, tolueno, ciclohexano y hexano sobre las muestras CG1173, CG y CON. ..	73
Tabla 3-1. Parámetros correspondientes al ajuste a los modelos de Langmuir y Freundlich de las isothermas de adsorción desde fase líquida de soluciones de benceno en ciclohexano (B-CH), benceno en hexano (B-H), tolueno en ciclohexano (T-CH) y tolueno en hexano (T-H) sobre la muestra CG1173.....	85
Tabla 3-2. Parámetros correspondientes al ajuste a los modelos de Langmuir y Freundlich de las isothermas de adsorción desde fase líquida de soluciones de benceno en ciclohexano (B-CH), benceno en hexano (B-H), tolueno en ciclohexano (T-CH) y tolueno en hexano (T-H) sobre la muestra CON1023	88
Tabla 3-3. Parámetros correspondientes al ajuste a los modelos de Langmuir y Freundlich de las isothermas de adsorción desde fase líquida de soluciones de benceno en ciclohexano (B-CH), benceno en hexano (B-H), tolueno en ciclohexano (T-CH) y tolueno en hexano (T-H) sobre la muestra CON723	91
Tabla 3-4. Parámetros correspondientes al ajuste a los modelos de Langmuir y Freundlich de las isothermas de adsorción desde fase líquida de soluciones de benceno en ciclohexano (B-CH), benceno en hexano (B-H), tolueno en ciclohexano (T-CH) y tolueno en hexano (T-H) sobre la muestra CG.....	93
Tabla 3-5. Parámetros correspondientes al ajuste a los modelos de Langmuir y Freundlich de las isothermas de adsorción desde fase líquida de soluciones de benceno en ciclohexano (B-CH), benceno en hexano (B-H), tolueno en ciclohexano (T-CH) y tolueno en hexano (T-H) sobre la muestra CON	95
Tabla 3-6. Parámetros obtenidos de los modelos cinéticos de pseudo primer y pseudo segundo orden para la adsorción de soluciones de benceno (soluto) en ciclohexano (solvente) sobre las muestras CG1173, CON1023, CON723 CG y CON	102
Tabla 3-7. Parámetros obtenidos del modelo de difusión intrapartícula para la adsorción de soluciones de benceno (soluto) en ciclohexano (solvente) sobre las muestras CG1173, CON1023, CON723 CG y CON.....	102
Tabla 4-1. Entalpías de inmersión de CG1173, CON1023, CON723, CG y CON en benceno, tolueno, ciclohexano, hexano y agua	120

Tabla 4-2. Entalpías de inmersión de CG1173, CON1023, CON723, CG y CON en soluciones de benceno-ciclohexano (B/CH: benceno soluto, ciclohexano solvente) y benceno-hexano (B/H: benceno soluto, hexano solvente)	122
Tabla 4-3. Entalpías de inmersión de CG1173, CON1023, CON723, CG y CON en soluciones de tolueno-ciclohexano (T/CH: tolueno soluto, ciclohexano solvente) y tolueno-hexano (T/H: tolueno soluto, hexano solvente)	125
Tabla 4-4. Entalpías de inmersión de CG1173, CON1023, CON723, CG y CON en soluciones de ciclohexano (soluto) y hexano (solvente).....	126
Tabla 4-5. Parámetros correspondientes al ajuste al modelo de Dubinin – Radushkevich de las isothermas de adsorción desde fase gas de benceno, tolueno, ciclohexano y hexano sobre las muestras de carbón activado	133
Tabla 4-6. Energía característica de la adsorción desde fase líquida de soluciones de benceno-ciclohexano (B-CH: benceno soluto- ciclohexano solvente), benceno-hexano (B-H: benceno soluto- hexano solvente), tolueno-ciclohexano (T-CH: tolueno soluto- ciclohexano solvente) y tolueno-hexano (T-H: tolueno soluto- hexano solvente) sobre las muestras CG1173, CON1023, CON723, CG y CON.....	136

Lista de Símbolos y abreviaturas

COVs	Compuestos orgánicos volátiles
TVFM	Teoría de llenado de volumen de microporo
E_0	Energía característica de adsorción
W_0	Volumen de microporo
CA	Carbón activado
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
BET	Modelo propuesto por Brunauer, Emmet y Teller
p^0	Presión de saturación del adsorbivo
p	Presión de equilibrio
n	Cantidad de moles adsorbidas
E_1	Energía media de adsorción en la monocapa
E_2	Energía de adsorción de las capas subsiguientes a la monocapa
C_e	Concentración en equilibrio de la solución después de la adsorción (mgL^{-1})
C_0	Concentración inicial de la solución (mgL^{-1})
n_m	Capacidad máxima de adsorción en la monocapa
C	Constante modelo BET
A_{BET}	Área superficial determinada por el modelo BET
DR	Dubinin - Radushkevich
DRK	Dubinin – Radushkevich – Kaganer
S	Área accesible al líquido que interactúa con el sólido
H_i	Entalpía de inmersión experimental
h_i	Entalpía de inmersión específica
CG	Carbón activado granular
CON	Carbón activado granular oxidado con una solución de HNO_3 6M.
CG1173	Carbón activado granular tratado a 1173 K en atmósfera inerte (N_2)
CON1023	Carbón activado granular tratado a 1023 K y oxidación con HNO_3 6M.

XXIV Adsorción de solventes orgánicos desde fase gas y fase líquida orgánica sobre carbones activados modificados. Caracterización energética

CON723	Carbón activado granular tratado a 723 K y oxidación con HNO ₃ 6M.
b	Constante de Langmuir
K_f	Constante de Freundlich
V	Volumen
t	Tiempo
T	Temperatura
q^{isost}	Calor isostérico
θ	Grado de llenado de microporos
α	Coefficiente de expansión térmica
β	Coefficiente de afinidad del adsorbato
V_m	Volumen molar
S_{ext}	Superficie externa
pH_{PZC}	pH en el punto de carga cero.
Q_{imm}	Energía de inmersión
R	Constante de los gases
H	Entalpía
F_h	Factor hidrofóbico
ΔH_{DIF}	Entalpía diferencial
ΔH_{imm}	Entalpía de inmersión
\bar{H}_i	Entalpía molar parcial del componente i
NLDFT	Non-local Density Functional Theory
QSDFT	Quenched Solid Density Functional Theory
FTIR	Fourier-Transform Infrared Spectroscopy
DRX	Difracción de rayos X
W_m	Volumen de mesoporo
SNC	Sistema Nervioso Central
IARC	Agencia Internacional para la Investigación en Cáncer
Q_e	Capacidad de adsorción en el equilibrio

Introducción

En las últimas décadas la contaminación de las fuentes de agua y aire se ha convertido en un problema ambiental serio [1]. A nivel industrial, se han empleado una amplia serie de solventes orgánicos que también han contribuido a incrementar esta problemática, que no solo constituye un inconveniente ambiental, sino que también afecta la salud de las personas que se encuentran en contacto con ellos, ya que una exposición prolongada a solventes puede producir efectos perjudiciales en el sistema nervioso central, la piel, pulmones, riñones y en el funcionamiento respiratorio, hematológico y tiroideo de los seres humanos [2–6]. Además, incluso a concentraciones muy bajas, pueden afectar adversamente las funciones biológicas de organismos que se desarrollan en los ecosistemas terrestres y acuáticos [1].

Estos solventes orgánicos, a su vez, están clasificados como Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs), de modo que pueden pasar a fase de vapor y generar contaminación de fuentes de aire, puesto que se ha detectado que se encuentran tanto en espacios abiertos como cerrados, sin embargo, la concentración de estos compuestos es mucho mayor en espacios interiores que exteriores; dado que la mayoría de las personas pasan alrededor del 90% de su tiempo en espacios cerrados se generan niveles más altos de exposición a estas moléculas que se han asociado con una amplia gama de efectos agudos y crónicos en la salud como asma, deterioro neurológico y cáncer [7–12]. Aunque las exposiciones a la mayoría de los COVs no exceden la normatividad, a largo plazo se ha encontrado que un subconjunto de individuos experimenta exposiciones mucho más altas que exceden las directrices [13–15]. Por lo tanto, la exposición a COVs sigue siendo un problema importante de salud ambiental [16].

De acuerdo a lo anterior, el aumento progresivo de la generación de COVs y las regulaciones existentes hacen que la reducción de las emisiones de dichos compuestos sea necesaria [16]. Existen diversas tecnologías para el tratamiento de los COVs entre las

cuales se encuentra la adsorción, la cual se reconoce como una estrategia de control eficiente y económica puesto que tiene el potencial de recuperar y reutilizar adsorbente y adsorbato [17].

Dentro de los materiales porosos se encuentra el carbón activado el cual es uno de los sólidos más empleados debido a su bajo costo, eficiencia, elevada capacidad de adsorción, gran área superficial y porosidad, versatilidad, estabilidad y selectividad [17–21] y porque logra la recolección de muchos tipos de COVs incluyendo alcanos, alcoholes, éteres, aldehídos, cetonas, ésteres, aromáticos, etc.

Los COVs que se estudiaron en esta investigación fueron el benceno, tolueno, hexano y ciclohexano. Estos compuestos se seleccionaron porque, aunque todos son hidrocarburos, dos son de naturaleza aromática y dos son de naturaleza alifática que difieren en su disposición y tamaño molecular. A su vez, se usan como solventes orgánicos en la elaboración de productos como pinturas, barnices, recubrimientos, adhesivos, tintas, ceras, detergentes o productos de limpieza, entre otros [22–25]; sin embargo, causan efectos nocivos en la salud como neurotoxicidad, mieotoxicidad, esclerosis múltiple, dermatitis, conjuntivitis, irritación del tracto respiratorio, incluso cáncer[7–12].

El proceso de adsorción de COVs sobre sólidos depende de variables asociadas a las propiedades fisicoquímicas del sólido (área superficial, tamaño de poro, volumen de poro, grupos superficiales, etc), a las características del adsorbato (polaridad, tamaño y disposición molecular) y a las condiciones de adsorción (temperatura, presión, humedad, etc.) [17].

De acuerdo a lo anterior, se puede deducir que la capacidad de remoción de un contaminante (COV) de una fuente de aire o acuosa por medio del proceso de adsorción con un sólido poroso no depende netamente del adsorbente, ya que hay una contribución importante de las propiedades del adsorbato; de modo tal que se hace interesante evaluar la interacción que estos presentan realizando modificaciones tanto en las características del adsorbente como del adsorbato, a fin de describir el sistema y poder determinar condiciones que favorezcan el proceso, estableciendo qué diferencias se pueden presentar si el adsorbato se encuentra en fase gaseosa o fase líquida y se adsorbe en carbones activados con distintas propiedades texturales y químicas.

Para evaluar las interacciones entre el adsorbente y el adsorbato es importante realizar una caracterización de la adsorción y de la energía asociada al proceso. Debido a que los carbones activados son mayoritariamente microporosos los modelos de Dubinin – Raduskevich [26] y Dubinin – Raduskevich – Kaganer [27] permiten evaluar la energía característica de adsorción desde fase gas y fase líquida, respectivamente, a través de isothermas de adsorción experimentales. Otra técnica que estudia las interacciones sólido-adsorbato es la calorimetría de inmersión[28], con ésta se calcula la entalpía de inmersión que es un parámetro termodinámico que permite conocer la energía involucrada en la interacción entre el carbón activado y los hidrocarburos. De modo que se puede realizar una caracterización energética desde la perspectiva del parámetro de la energía característica de adsorción y del parámetro termodinámico de la entalpía de inmersión.

De acuerdo con lo anterior, esta investigación aborda el estudio de la adsorción desde fase gas y fase líquida de benceno, tolueno, ciclohexano y hexano sobre cinco muestras de carbón activado modificadas térmica y químicamente a fin de determinar la influencia de las características fisicoquímicas del adsorbente y adsorbato sobre el proceso de adsorción empleando diferentes modelos que permiten evaluar parámetros asociados a la adsorción, la energía del proceso y la velocidad con que ingresan los hidrocarburos a la estructura porosa.

1. Carbón activado: Caracterización y aplicación para remover Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs) – solventes orgánicos

1.1 Compuestos orgánicos volátiles (COVs): uso y efectos nocivos

Los COVs, son compuestos orgánicos que presentan bajo punto de ebullición, alta presión de vapor y reactividad con respecto a reacciones fotoquímicas. Estos provienen de emisiones biogénicas o antropogénicas: los de origen natural se producen principalmente de humedales, bosques, océanos y volcanes, mientras que los antropogénicos se generan en industrias de manufactura, petroquímicas, emisiones vehiculares y en actividades como pintar, fumar, construir edificaciones, entre otras; a su vez, se pueden encontrar en productos para el hogar como pinturas, barnices, ceras, disolventes, detergentes o productos de limpieza [3,14,15,29–32].

Algunos de estos COVs son empleados como solventes orgánicos (SO) en las industrias, particularmente en la manufactura de plásticos, tintas, pinturas, lacas y adhesivos[6,23,33,34]. Como la mayoría de los SO son lipófilos y volátiles a temperatura ambiente, tienden a ingresar por el sistema respiratorio y posteriormente adherirse a estructuras ricas en lípidos tales como el tejido cerebral, la mielina y tejido adiposo, estas características hacen que los solventes orgánicos sean nocivos para la salud[35,36]. Entre los efectos adversos se encuentran neurotoxicidad, mielotoxicidad, dermatitis, conjuntivitis, e irritación de las vías respiratorias. La neurotoxicidad es la afección con mayor número de reportes y se manifiesta en cambios comportamentales y la alteración de capacidades sensoriales tales como la visión de los colores, la percepción de los olores y la pérdida de la capacidad de audición. También se ha encontrado una relación con respecto al nivel de exposición: cuando oscila entre leve y moderado, se generan síntomas temporales en el

sistema nervioso central (SNC) tales como dolor de cabeza y mareos. En caso de exposición crónica, el deterioro del SNC se ha descrito con síntomas que van desde la discromatopsia (dificultad para distinguir los colores) hasta la encefalopatía tóxica (pérdida de memoria, cambios de personalidad, dificultades de concentración, movimientos involuntarios, fatiga convulsiones, problemas de fuerza en los brazos, depresión). Los efectos pueden ser reversibles en las primeras etapas, pero, a medida que la enfermedad avanza, los síntomas podrían ser irreversibles. Se ha encontrado que solventes como el tolueno, el estireno, el benceno, el n-hexano y el xileno están relacionados con la alteración de la visión del color en los trabajadores con exposición prolongada[7–12].

Para el presente trabajo de investigación se eligieron el benceno, tolueno, ciclohexano y hexano porque son COVs ampliamente empleados como solventes [37] que generan afecciones en la salud; a su vez, presentan diferencias en su estructura y disposición molecular.

- *Benceno*

Se emplea como disolvente de tintas, pinturas, lacas, barnices, ceras, resinas, plásticos, cauchos, grasas y aceites, en la extracción de aceites de semillas, entre otros. A su vez, es utilizado como aditivo de la gasolina; sin embargo, debido a su gran toxicidad, en la actualidad, solo se agrega cuando no existe un sustituto adecuado [38–41].

En cuanto a sus efectos en la salud, es una sustancia tóxica ya que es cancerígena, mutagénica y neurotóxica; de hecho, la Agencia Internacional para la Investigación en Cáncer (IARC) la ha clasificado como carcinógeno del grupo 1 (confirmado como carcinógeno humano) para todas las rutas de exposición[24].

- *Tolueno*

El principal uso del tolueno es su adición a la gasolina, para mejorar el grado de octanaje. También se emplea como solvente en pinturas, fragancias sintéticas, recubrimientos, adhesivos, tintas y productos de limpieza, en la producción de polímeros para la fabricación de nylon, botellas plásticas de gaseosa, poliuretanos, colorantes, productos farmacéuticos y cosméticos para las uñas[41–43].

Con respecto a las afecciones que puede generar en la salud, es cancerígeno, mutagénico y neurotóxico. Se ha encontrado que el sistema nervioso central (SNC) es el principal

blanco para la toxicidad del tolueno, tanto en humanos, como en animales en exposiciones agudas (a corto plazo) y crónicas (a largo plazo) [7,8,16,29,42,44,45].

- *Ciclohexano*

Se utiliza principalmente como disolvente de sustancias como lacas, resinas, grasas, ceras, aceites, betún y caucho. También se utiliza en la industria del cuero, la elaboración de perfumes, adhesivos; producción de nylon, pintura y removedor de barniz[46,47].

En cuanto a los efectos adversos en la salud, se han hecho pocos estudios al respecto, pero se ha encontrado que es un depresor del sistema nervioso central. Su exposición puede irritar la piel, las mucosas y los ojos; cuando se inhala, puede generar dolores de cabeza, mareo, náuseas, aturdimiento, e incluso desmayos, afecciones en las vías respiratorias y la garganta. La exposición aguda extrema puede causar náuseas, vómitos, falta de coordinación, estado de coma e incluso la muerte[46].

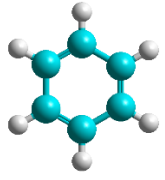
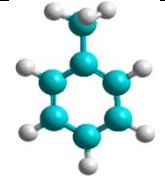
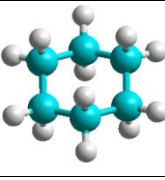
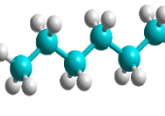
- *Hexano*

Es utilizado como agente de limpieza (desengrasante) en la industria de la impresión; como disolvente y en la formulación de algunos productos adhesivos, lacas, barnices, tintas, cementos y pinturas. Se encuentra también en productos de consumo tales como gasolina, pegamentos de secado y cemento[48,49].

La exposición aguda y a corto plazo (por inhalación) provoca efectos en el sistema nervioso central (SNC) [8,44,50].

Como se mencionó anteriormente, estos cuatro COVs difieren en sus propiedades fisicoquímicas, algunas de ellas se presentan en la Tabla 1-1.

Tabla 1-1: Propiedades de los COVs

Adsorbato	Peso molecular (g mol ⁻¹)	Volumen molar (cm ³ mol ⁻¹)	Coficiente de expansión térmica (K ⁻¹) a 298 K	Presión de vapor (mbar)	Temperatura de ebullición (K)	Entalpía de vaporización ΔH_{vap}	Dimensiones moleculares (Å)	Estructura
Benceno	78,11	88,9	0,00114	80	353	33,83	x = 6,628 Å y = 7,337 Å z = 3,277 Å	
Tolueno	92,14	106,3	0,00108	22	384	38,9	x = 6,625 Å y = 4,012 Å z = 8,252 Å	
Ciclohexano	84,16	108,1	0,00116	82	354	33,1	x = 7,168 Å y = 6,580 Å z = 4,982 Å	
Hexano	86,18	130,5	0,00138	35	343	31,52	x = 10,344 Å y = 4,536 Å z = 4,014 Å	

1.2 Carbón activado: generalidades y uso en la retención de COVs

Para la remoción de COVs han surgido mecanismos de control que se pueden dividir en métodos de recuperación y métodos de destrucción; estos últimos convierten principalmente los COVs en CO₂ y H₂O, sin embargo, los métodos de recuperación son más económicos, requieren menos energía y son menos contaminantes. La adsorción es un método de recuperación que se considera favorable debido a su bajo costo y alta eficiencia, para lo cual, los materiales carbonosos se han empleado ampliamente debido a su versatilidad, selectividad, área superficial, variedad de estructura porosa, alta capacidad y rápida cinética de adsorción [18,29,30,51,52].

El carbón activado (CA) es un sólido poroso que se produce a partir de material rico en carbono, como carbón, turba, lignito, petróleo, madera, biomasa, bagazo, cáscaras, nueces etc., mediante los procesos de carbonización y activación [18,29,53,54].

La capacidad de adsorción depende de sus propiedades fisicoquímicas, incluyendo la superficie específica, la distribución del tamaño del poro, así como de la composición química de la superficie. La naturaleza y la concentración de los grupos funcionales superficiales responsables de las propiedades químicas del carbón activado pueden ser modificadas por varios métodos. En general, las técnicas de modificación del carbón activado se clasifican en tres grandes grupos: modificación química (tratamiento con ácidos, bases, agentes oxidantes, impregnación con sales metálicas, surfactantes, ozono u otros gases), modificación física (tratamiento térmico convencional o por microondas) y modificación biológica (bioadsorción) [29,55,56].

La activación química es un proceso de una sola etapa, donde los pasos de pirólisis y activación se realizan simultáneamente a temperaturas entre 400 y 800 °C. Entre los agentes químicos empleados se encuentran CaCl_2 , ZnCl_2 , H_2O_2 , NaOH , KOH , HNO_3 , H_3PO_4 , NaHCO_3 y K_2CO_3 , O_3 , sales de plata, cobre, aluminio, hierro, níquel, magnesio, entre otros. Por otro lado, la activación física implica dos etapas diferentes y separadas: pirólisis o carbonización del precursor a 400 - 600 °C y gasificación controlada del carbón resultante por un agente oxidante a 800 - 1100 °C. La modificación térmica del carbón activado generalmente se realiza a temperaturas que no exceden la temperatura de activación (por debajo de 1000 °C), dicho tratamiento conduce a la remoción de grupos funcionales oxigenados térmicamente inestables que se encuentran en la superficie. En cuanto a la modificación biológica, la biosorción, se define como un proceso llevado a cabo por microorganismos activos o inactivos (algas, hongos o bacterias), empleado principalmente para la remoción de metales; debido al desequilibrio de las fuerzas superficiales generado por el contacto del sólido con una fase líquida, se forma una capa superficial de solutos sobre el adsorbente, los cuales interactúan con los componentes celulares de las especies biológicas que se encuentran en el carbón activado. Para la remoción de COVs de naturaleza apolar, se recomienda que la modificación de los sólidos genere bajo contenido de heteroátomos, mientras que, para la adsorción de compuestos orgánicos volátiles con mayor carácter polar, se presenta mayor afinidad con materiales

que contengan alta cantidad de heteroátomos, principalmente grupos oxigenados[53,57–60].

El oxígeno, el hidrógeno, el azufre y el nitrógeno están generalmente presentes en el CA en forma de grupos funcionales y / o átomos unidos químicamente a la estructura. Los principales grupos funcionales que, en general, se consideran responsables de la adsorción de contaminantes polares incluyen carboxilo, carbonilo, fenoles, lactonas, quinonas, entre otros. La selectividad en el proceso de adsorción puede estar influenciada por estos grupos funcionales, los cuales derivan principalmente del proceso de activación, precursor(es) y modificación del sólido poroso [57].

Al ser el CA un material adsorbente, es importante tener en cuenta las características de su porosidad. De acuerdo a las recomendaciones de la IUPAC, los poros se clasifican en cuatro grupos: microporos con diámetros inferiores a 2 nm; (incluyen los supermicroporos con diámetros entre 1 y 2 nm); mesoporos (entre 2 y 50 nm); macroporos (mayores a 50 nm) y nanoporos, estructuras porosas con una dimensión mayor, que no supere los 100 nm[61]. Aunque la mayoría de los procesos de adsorción se llevan a cabo en los microporos como consecuencia de un incremento del potencial de adsorción en las paredes de dichos poros, los meso y macroporos juegan un papel importante en algunos procesos de adsorción puesto que actúan como canales para conducir el adsorbato hacia los microporos[62].

1.2.1 Caracterización física del carbón activado

▪ Adsorción física de gases

Se emplea para determinar parámetros como el área superficial, volumen de poro y distribución de tamaño de poro, a condiciones isotermas. Luego de la determinación de la isoterma de adsorción se emplea un modelo para la interpretación de la misma. Para el cálculo de los parámetros mencionados generalmente se utiliza como adsorbato N₂ a 77 K, acudiendo a los modelos de BET, Dubinin – Radushkevich y a la Teoría del funcional de densidad (DFT, por sus siglas en inglés, Density Functional Theory) [26,61,63–65].

Modelo BET

Considera que las fuerzas de atracción de van der Waals son las responsables del proceso de adsorción y permiten la interacción adsorbato – adsorbente. Supone una superficie energéticamente uniforme, donde los centros activos son equivalentes y las energías de adsorción por encima de la primera capa formada son equivalentes entre sí, donde las moléculas adsorbidas en la primera capa actúan como sitios de adsorción para las capas subsiguientes, y por debajo de la presión de saturación p^o , fracciones de la superficie se cubren por n número de capas de moléculas adsorbidas [66–69].

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

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

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

Al representar gráficamente $p/n(p^o-p)$ frente a p/p^o se obtiene una línea recta, de la cual se pueden obtener los valores de n_m y C . Para los carbones activados, el rango de linealidad de la gráfica anteriormente descrita se cumple para valores de presiones relativas entre 0,05 y 0,35. Sin embargo, pueden hacerse modificaciones a dicho rango, de modo que el parámetro C sea positivo [61].

Luego de haber determinado la cantidad adsorbida en la monocapa (mol/g), si se conoce el área que ocupa cada molécula, se puede calcular el área superficial (A_{BET}) por medio de la siguiente expresión[61,67]:

$$A_{BET}(m^2/g) = n_m \frac{mol}{g} * \frac{6,023 * 10^{23} moléculas}{1mol} * \frac{0,162nm^2}{1molécula} * \frac{1 * 10^{-18}m^2}{1nm^2} \quad (1.2)$$

Para este caso, la determinación se realiza con N_2 ya que es el adsorbato generalmente utilizado para obtener A_{BET} [61].

Modelo de Dubinin – Radushkevich

El modelo de Dubinin-Radushkevich (se describe con mayor detalle en el Capítulo 4) se emplea para la caracterización de la microporosidad de los carbones activados, la cual es relevante puesto que el proceso de adsorción ocurre principalmente en este tipo de poros[70]. Este modelo se basa en la teoría de llenado de microporos [71], de la que se obtiene la forma lineal de la ecuación de Dubinin-Radushkevich (DR):

$$\log W = \log W_0 - \frac{1}{E_0^2} A^2 \quad (1.3)$$

$$\text{Donde } A = RT \log \frac{p^0}{p} \quad (1.4)$$

De esta forma, una representación de $\log W$ frente a $\log^2(p^0/p)$ genera una línea recta, cuya intersección con el eje x permite determinar W_0 . Luego, se puede calcular el área microporosa conociendo el área ocupada por cada molécula del adsorbato empleado.

El rango de linealidad de la ecuación DR se cumple para valores de presiones relativas entre 10^{-5} y 0,2-0,4; esto ocurre puesto que a presiones menores a 10^{-5} ocurre el llenado de microporos más pequeños o ultramicroporos, mientras que a presiones superiores a 0,4 se lleva a cabo el llenado de mesoporos[72].

Teoría del Funcional de Densidad (DFT)

La Teoría Funcional de Densidad (DFT, por sus siglas en inglés, Density Functional Theory) ha sido empleada para el modelado de fases adsorbidas y el desarrollo de métodos de cálculo para la caracterización del tamaño de poro de algunos sólidos porosos a partir de isotermas de adsorción experimentales. Describe la distribución de moléculas adsorbidas en los poros a nivel molecular donde el potencial de interacción fluido-sólido depende del modelo de poro. Se han desarrollado diferentes modelos para distintas formas de poro (rendija, cilindro, esféricas y formas híbridas) para diversas clases de materiales, como carbonos, sílices, zeolitas [65,73].

Los métodos DFT permiten calcular una serie de isothermas teóricas $N_{DFT}(p/p^0, D)$ para un par particular de adsorativo / adsorbente en poros de diferentes tamaños con una geometría de poro determinada, esta serie de isothermas teóricas se denomina kernel. El cálculo de la función del tamaño de poro $f(D)$ (PSD, por sus siglas en inglés, Pore Size Distribution) se basa en la solución de la ecuación integral de adsorción que correlaciona la isoterma de adsorción experimental $N_{exp}(p/p^0)$ con el kernel de las isothermas teóricas de adsorción o desorción $N_{DFT}(p/p^0, D)$ [61,65]:

$$N_{exp}(p/p^0) = \int_{D_{min}}^{D_{max}} N_{DFT}(p/p^0, D)f(D)dD \quad (1.5)$$

Dentro de las aproximaciones del modelo DFT se encuentran el modelo NLDFE (Non-local Density Functional Theory) y el QSDFT (Quenched Solid Density Functional Theory). El modelo NLDFE supone una superficie de carbono homogénea y lisa mientras que el QSDFT tiene en cuenta los efectos de la heterogeneidad y rugosidad de la superficie, lo cual mejora la fiabilidad del análisis del tamaño de poro de materiales carbonosos como el carbón activado[61,73].

▪ Difracción de Rayos X

Durante mucho tiempo se consideró que el carbón activado era un sólido completamente amorfo; sin embargo, luego se encontró que posee porciones de estructura cristalina, que dependiendo de las condiciones de preparación se parece en mayor o menor grado al grafito, denominándose estructura “turbostrática” (Figura 1-1). Este material poroso está constituido por microcristales en los que los planos hexagonales están desplazados unos respecto a otros y solapados entre sí, por lo que presentan un elevado porcentaje de la estructura altamente desordenado. De hecho, se produce el plegamiento de láminas hexagonales dejando espacios menores a 2 nm [74,75].

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica que permite diferenciar las estructuras del carbono y a su vez, determinar el grado de grafitización del material, la extensión de las regiones sp^2 , el número de capas que componen los apilamientos de planos aromáticos y la fracción de estructura apilada, que es equivalente a la fracción de estructura cristalina. El grado de ordenamiento de estas estructuras es altamente dependiente del tratamiento

térmico del material, así como del material precursor [75–80]. Cabe anotar que a pesar de que los carbones activados presentan un alto nivel de desorden y complejidad, esta técnica se ha utilizado para evaluar la estructura de estos materiales asociada a la modificación de los parámetros superficiales, complementando la información obtenida por medio de la adsorción física de gases [81,82].

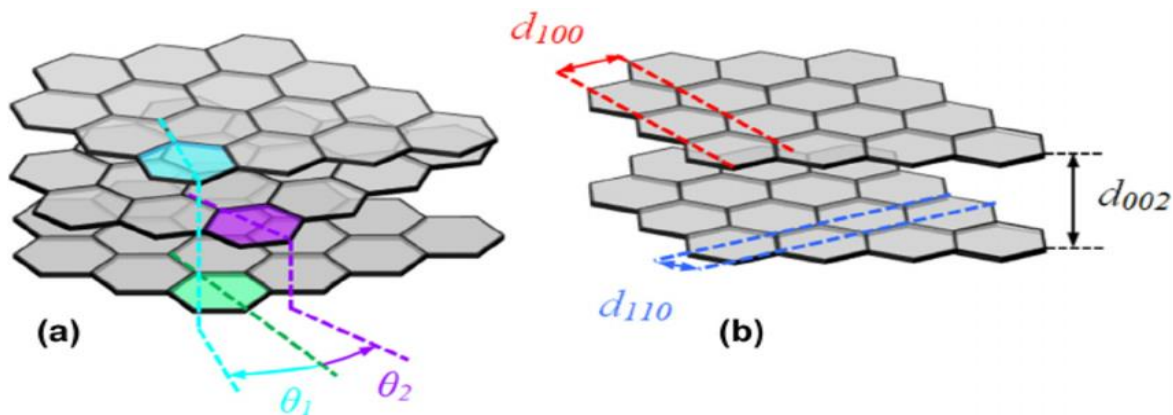


Figura 1-1: a. Representación esquemática de una estructura turbostrática de capas de carbono con ángulos de rotación aleatoria θ_1 y θ_2 . b. Espacio interplanar d_{002} , d_{100} y d_{110} [83]

1.2.2 Química superficial del carbón activado y su caracterización

El carbón activado presenta en su estructura átomos de carbono con una valencia insaturada y grupos funcionales conformados por heteroátomos tales como el oxígeno, nitrógeno, azufre y en menores proporciones algunos elementos inorgánicos; esto hace que sea variable la naturaleza y cantidad de grupos funcionales existentes en su superficie, responsables de la mayor o menor afinidad entre el adsorbente y la especie a remover [84,85].

Algunos autores atribuyen a algunos grupos tipo etérico, pirona, amina y electrones π deslocalizados de las capas grafénicas el carácter básico de la superficie del carbón activado, mientras que el carácter ácido se le confiere a grupos superficiales como carboxílicos, lactónicos y fenólicos. Algunos de los grupos funcionales presentes en la superficie de un CA se muestran en la Figura 1-2 [86].

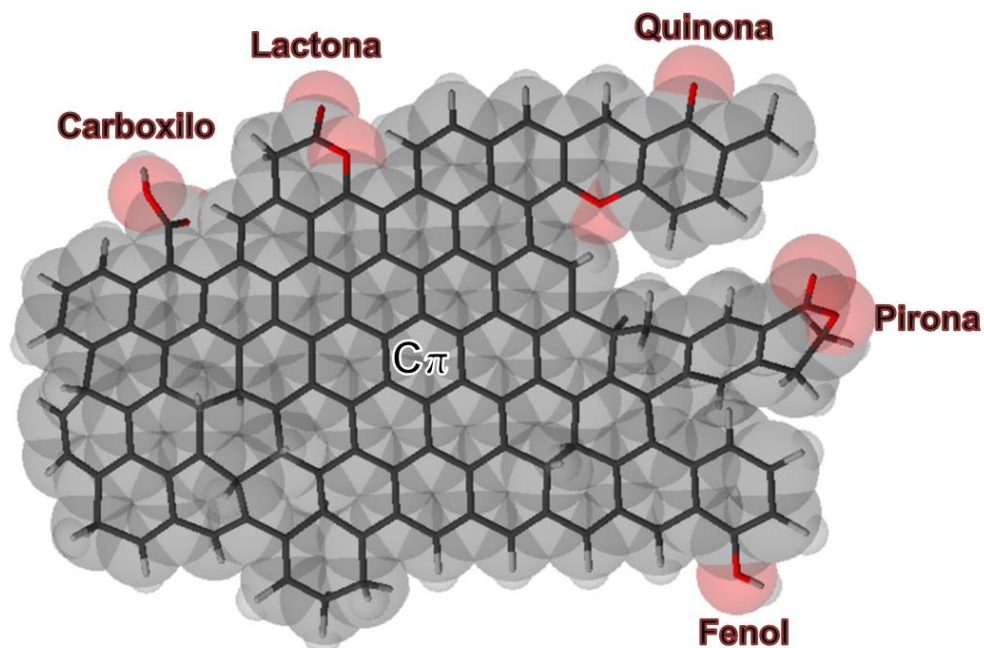


Figura 1-2: Esquema de algunos grupos superficiales ácidos y básicos del carbón activado. Tomado y adaptado de [86].

▪ **Titulaciones Boehm**

El método desarrollado por Boehm permite identificar grupos funcionales superficiales por medio de la neutralización de los grupos ácidos presentes en la superficie (evalúa grupos fenol, lactona y carboxilo), empleando soluciones básicas de diferente fuerza como: etóxido de sodio, hidróxido de sodio, carbonato de sodio y bicarbonato de sodio. De acuerdo a las bases empleadas, el hidróxido de sodio ($pK_{NaOH} = 15,74$) es la base más fuerte y se asume que neutraliza todos los ácidos de Bronsted – Lowry (grupos carboxílicos, lactónicos y fenólicos), mientras que el carbonato de sodio ($pK_{Na_2CO_3} = 10,25$) titula grupos ácidos carboxilos y lactonas; por otro lado, que el carbonato ácido de sodio ($pK_{NaHCO_3} = 6,37$) neutraliza solo los grupos ácidos carboxílicos [74]. La concentración de un grupo superficial específico se calcula a partir del punto de neutralización usualmente determinado como el punto en pH 7 en la curva de titulación Boehm [75-77].

▪ **Titulaciones potenciométricas**

Esta técnica permite obtener información respecto a la fuerza y cantidad de sitios ácidos que hacen parte de la química superficial de un carbón activado. Se supone que el sistema

en estudio consta de sitios ácidos que se caracterizan por sus constantes ácidas individuales, K [87,88]. Las fracciones de los sitios que tienen cierta constante K y que son deprotonados a cierto pH se relaciona con la siguiente expresión[88]:

$$q = [1 + 10^{(pH-pK)}]^{-1} \quad (1.6)$$

La cantidad total de sitios deprotonados, Q, es dada por la integral:

$$Q(pH) = \int_{-\infty}^{\infty} q(pH, pK)f(pK)dpK \quad (1.7)$$

Donde f(pK) representa la distribución de sitios ácidos en términos de sus pK. La cantidad Q es la curva de unión a protones que se obtiene de los datos experimentales; la distribución f(pK) se puede calcular al resolver la ecuación 1.7, lo cual se realiza por el método numérico SAIEUS (por su significado en inglés, Solution of Adsorption Integral Equation Using Splines: Solución de la ecuación integral de adsorción usando splines) [87,88].

La función de distribución del pK, F(pK), se define como el número de pares ácido-base con acidez constante en el intervalo (pK, pK + dpK). La curva de unión a protones está relacionada con la función de distribución de sitios ácidos, F (pK), mediante la siguiente ecuación integral[89]:

$$Q(pH) = \int_{pK_{min}=pH_{min}}^{pK_{max}=pH_{max}} [1 + 10^{(pH-pK)}]^{-1} F(pK)dpK \quad (1.8)$$

Para calcular la función de distribución del pK_a primero se transforman los datos experimentales en curvas de unión a protones, Q(pH); luego, se suavizan los errores experimentales, después se hace la deconvolución de la curva de unión a protones para obtener el espectro de pK, que posteriormente se descompone en una suma de funciones de Gauss[89] como la que se encuentra en la Figura 1-9 que se describirá en el presente capítulo.

▪ Espectroscopia FTIR

Esta técnica se basa en la interacción entre la muestra con radiación electromagnética en la región de infrarrojo. El barrido en el espectro infrarrojo permite evidenciar picos a determinadas longitudes de onda correspondientes a la absorción de parte de la radiación por efectos de resonancia que se genera para las longitudes de onda correspondientes a las energías de vibración de las moléculas presentes en la muestra. Los picos más evidentes son generados por muestras que presentan alta cantidad de grupos oxigenados, mientras que la intensidad de las bandas de absorción para material carbonoso con bajo contenido de estos grupos superficiales es muy débil.

El rango de números de onda del espectro infrarrojo medio (entre 4000 y 100 cm^{-1}) coincide con las energías de vibración de los enlaces de las moléculas [90–92].

Tabla 1-2: Región de vibración de algunos grupos funcionales para carbones activados[90–92].

Grupo o función superficial	Región asignada (cm^{-1})
Anhídridos	980-1300 / 1740-1880
Fenólicos	
Estiramiento C-OH	1000-1220
Flexión- estiramiento OH	1160 / 2500-3620
Estiramiento C-O de éteres	1000-1300
Grupos que contienen éteres cíclicos COCOC	1025-1141
Alcoholes	1049-1276 / 3200-3640
Carbonatos: carboxílico - carbonatos	1100-1500 / 1590-1600
Ácidos carboxílicos	1120-1200 / 1665-1760 / 2500-3300 / 3500 - 3560
Lactonas	1160-1370 / 1675-1790
Éter puente entre anillos	1230-1250
Quinonas	1550-1680
Estiramientos C=C aromáticos	1585-1680
Cetonas	2080-2200
Estiramientos C-H	2600-3000

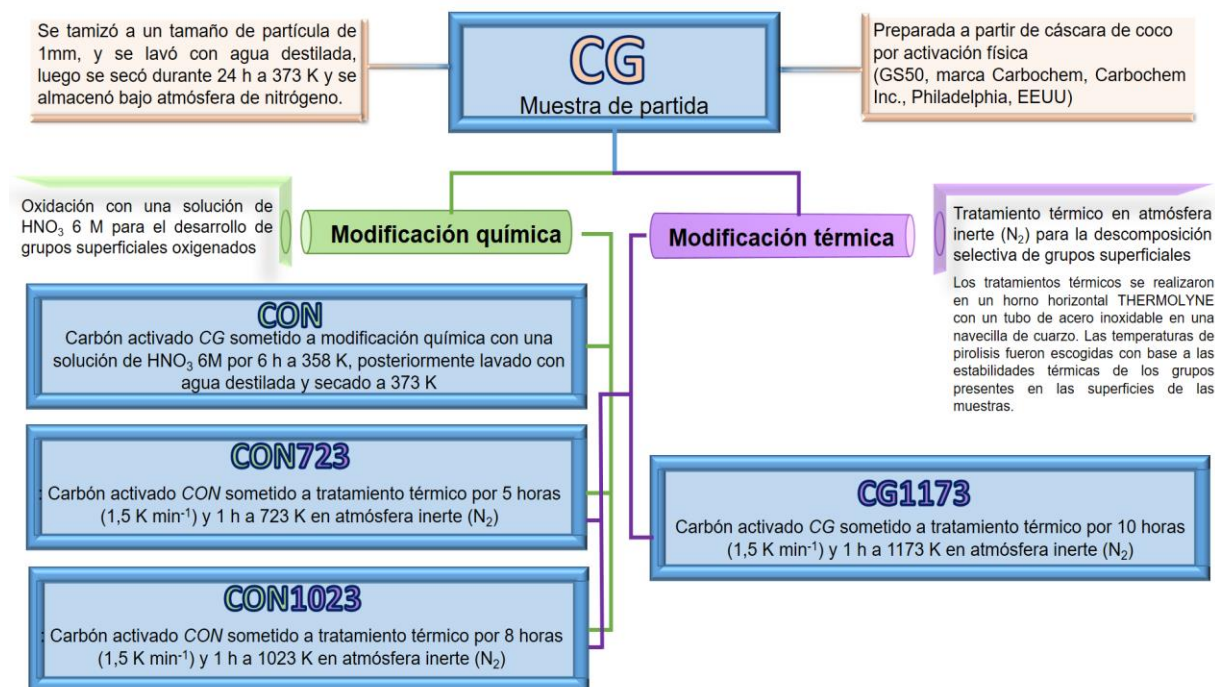
▪ **Determinación del pH en el punto de carga cero**

El pH de una suspensión acuosa que ha estado en contacto con un sólido poroso permite una primera aproximación a la naturaleza ácida o básica del material adsorbente ya que los grupos ácidos de Bronsted – Lowry tienden a donar sus protones a las moléculas de agua y por lo tanto la superficie se carga negativamente (y el pH disminuye), mientras que los grupos básicos reciben los protones de la solución y se cargan positivamente [78]. La carga es función del tipo de iones presentes, la naturaleza del sólido, las características de la superficie, y el pH de la solución. Esta carga superficial se puede determinar utilizando la titulación de masas. El pH en el punto de carga cero, pH_{PZC} , es el pH en el cual la carga superficial neta es neutra, de modo que los grupos superficiales presentes alcanzan su equilibrio de disociación y asociación [76].

1.3 Experimentación

Muestras

Figura 1-3: Esquema de las condiciones y modificaciones de los cinco carbones activados empleados en esta investigación: CG, CG1173, CON, CON723 y CON1023.



1.3.1 Isotermas de adsorción de N₂ a 77 K

Se tomaron aproximadamente 80 mg de muestra y se desgasificaron a una presión de 10^{-5} mbar por 24 h a 473 K. Luego, el sólido se dispuso en la estación de adsorción a una temperatura de 77 K y se adicionó nitrógeno en un rango de presiones relativas entre $7 \cdot 10^{-5}$ hasta aproximadamente 0.99 para la rama de adsorción, tomándose también puntos de desorción hasta $\cong 0.3$ p/p^o con un tiempo de equilibrio de tres minutos. Las medidas se realizaron en un equipo Autosorb 3B, Quantachrome.

1.3.2 Difracción de Rayos X

Se maceró el carbón activado hasta obtener un polvo fino, y se dispuso en un soporte para medir el espectro de rayos X. Dicho espectro se determinó en un difractómetro XPERT-PRO utilizando como fuente de radiación Cu K_α con una longitud de onda de 1.541 Å, a un voltaje aproximado de 45 kV y una intensidad de 40 mA con un barrido entre 10 y 90° [75,77,78,93]. Esta determinación se realizó en las muestras con mayores diferencias: la muestra de partida, CG, la muestra modificada químicamente con HNO₃, CON, y la muestra sometida a mayor temperatura de modificación térmica, CG1173.

1.3.3 Titulaciones Boehm

Se pesaron 100 mg del carbón activado y se mezclaron con 25 mL de soluciones de NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃ y HCl 0,1 M en recipientes de 50 mL. Posteriormente, se mantuvieron en agitación por cinco días a temperatura constante (293 K). Finalmente, se tomó una alícuota de 10 mL de cada una de las soluciones en contacto con el carbón activado y se tituló con HCl (NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃) o NaOH (HCl) previamente estandarizados [94,95] según correspondiera. Las titulaciones se llevaron a cabo utilizando un titulador automático TitroLine alpha plus de Schott Instruments.

1.3.4 Titulaciones potenciométricas

Una muestra de 100 mg de carbón activado previamente seca (a 378 K por 24 h) se mezcló con soluciones estándar de 50 mL de NaNO₃ 0,01 M y 1 mL de HCl 0.1 M y se dejó en agitación constante por 24 horas para alcanzar el equilibrio. Durante este proceso el pH cambió en respuesta a la capacidad amortiguadora del sólido (entre 2,682 y 3,214 debido a la adición del ácido); para eliminar la influencia del dióxido de carbono atmosférico la

suspensión se saturó con N₂. Posteriormente, en un titulador automático (905 Titrand, marca Metrohm AG, monitoreado por un software tiamo V2.2) [96,97] se calibró el sensor y el flujo del agente titulante (NaOH, 0,1 M) para realizar la titulación del blanco (HCl, 0,1 M) y posteriormente la titulación del sistema de estudio llegando hasta un pH aproximado de 11,4 con un flujo de 0,01 mL de NaOH cada 4 minutos, burbujeando el sistema con nitrógeno. Las curvas de titulación pH(V_{NaOH}) constan de entre 250 y 360 puntos experimentales que se transforman a curvas de unión de protones Q(pH) utilizando la ecuación de balance de protones y un blanco de referencia:

$$Q = \frac{1}{m} [V_o\{[H]_i - [OH]_i\} + V_t N_t - (V_o + V_t)\{[H]_f - [OH]_f\}] \quad (1.9)$$

donde V_o y V_t son los volúmenes de solución y de titulante agregados, N_t es la normalidad del NaOH, m es el peso de la muestra y los subíndices i y f corresponden a las concentraciones iniciales y en equilibrio de los iones H⁺ y OH⁻; estas últimas se calculan a partir de los pH medidos y los coeficientes de actividad obtenidos por medio de la ecuación de Davies donde la fuerza iónica es calculada para cada punto experimental. Luego de obtener las curvas de unión de protones, se suavizan datos, se hace la deconvolución de la curva de unión a protones para obtener el espectro de pK_a por medio del método SAIEUS [97–100], que posteriormente se descompone en una suma de funciones de Gauss[89].

1.3.5 Espectroscopia FTIR

Para la preparación de la muestra se trituraron 100 mg del sólido y se mezclaron con KBr en una proporción aproximada de 1:300. Dicha mezcla se comprimió generando una pastilla translúcida a través de la cual incidió el rayo de luz del espectrómetro. El rango de trabajo empleado fue entre 4000 y 450 cm⁻¹ a una velocidad de barrido de 0,2 cm.s⁻¹ y fueron obtenidos en un espectrómetro Thermo-Nicolet 6700 FT-IR [101,102].

1.3.6 Determinación del pH en el punto de carga cero (pH_{pcc})

Este parámetro se obtuvo empleando el método de titulación de masas: se pesaron entre 100 y 700 mg de cada muestra de carbón activado y se dispusieron en recipientes de vidrio de tapa esmerilada donde se agregaron 25 mL de NaCl 0,1 M. Se dejaron en contacto por

48 horas bajo agitación y temperatura constante, posteriormente se midió pH de la solución y se graficaron los valores de pH en función de la masa de carbón activado y el punto en el que este se mantuvo constante correspondió al pH_{pcc} [103,104].

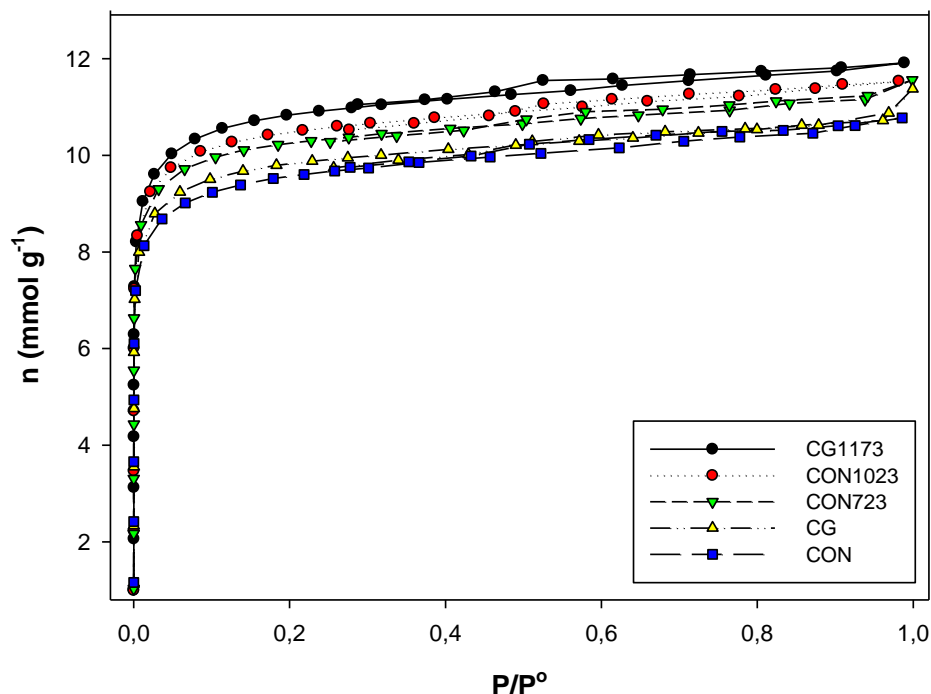
1.4 Resultados y discusión

1.4.1 Caracterización física de los carbones activados

▪ Adsorción de nitrógeno a 77 K

En la Figura 1-4 se encuentran las isotermas de adsorción de N_2 a 77 K para las cinco muestras de carbón activado empleadas en esta investigación; éstas presentan una forma similar y corresponden a isotermas tipo 1a de acuerdo a la clasificación de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés, International Union of Pure and Applied Chemistry), indicando que son sólidos microporosos con poca superficie externa donde la cantidad adsorbida está estrechamente relacionada al volumen de microporo de los materiales[61] siendo del siguiente orden CG1173>CON1023>CON723>CG>CON, también se evidencia que los bucles de histéresis son bastante cerrados y pueden ser catalogados como tipo H4 con respecto a la clasificación de la IUPAC, correspondiente a materiales carbonosos micro-mesoporosos[61]. Debido a la similitud de la forma de las isotermas y la cantidad de nitrógeno adsorbida, los parámetros texturales no presentaron muchas diferencias como se mostrará a continuación.

Figura 1-4: Isotermas de adsorción de nitrógeno sobre las muestras CG1173, CON1023, CON723, CG y CON a 77 K



Posteriormente, las isoterma de la Figura 1-4 fueron ajustadas a los modelos de Brunauer–Emmett–Teller (BET) para obtener el área superficial aparente A_{BET} con su respectivo parámetro C y Dubinin – Radushkevich (DR) para determinar el volumen de microporo (W_o); estos parámetros y el coeficiente de correlación de ajuste a los modelos, así como el volumen total de poro (W_t) determinado a P/P^o 0.99, el volumen de mesoporo (W_m) obtenido por la diferencia entre el volumen total y de microporo y el porcentaje de microporosidad se encuentran en la Tabla 1-3.

Tabla 1-3: Parámetros texturales de las muestras de carbón activado

Muestra	Ajuste BET			Ajuste DR		W_t (cm^3g^{-1})	W_m (cm^3g^{-1})	% microporosidad
	A_{BET} (m^2g^{-1})	C	R^2	W_o (cm^3g^{-1})	R^2			
CG1173	934	2232	0,99	0,38	0,99	0,41	0,03	93,01
CON1023	908	2874	0,99	0,37	0,99	0,40	0,03	91,58
CON723	873	3093	0,99	0,35	0,99	0,40	0,05	87,88
CG	851	2628	0,99	0,34	0,99	0,39	0,05	86,78
CON	819	3710	0,99	0,33	0,99	0,37	0,04	89,19

De acuerdo a los resultados obtenidos, los parámetros texturales no presentan diferencias significativas; sin embargo se generó la siguiente tendencia para el área BET, el volumen de microporo y el % de microporosidad: CG1173>CON1023>CON723>CG>CON, de modo que los parámetros texturales mencionados aumentaron de manera directamente proporcional con la temperatura de tratamiento térmico, mientras que la oxidación generó una leve disminución de estas variables a causa de la incorporación de grupos funcionales, principalmente de grupos carboxílicos [105,106]. A su vez es importante resaltar que todas las muestras presentan un alto porcentaje de microporosidad lo cual es concordante con lo que se muestra en la Figura 1-3; esta es una característica importante que se deseaba tener en las muestras dado el tamaño de los adsorbatos y el potencial de adsorción presente en este tipo de poros, lo cual se explicará más adelante.

Luego de evaluar los parámetros superficiales obtenidos, se determinó la distribución de tamaño de poro (PSD, por sus siglas en inglés, Pore Size Distribution) para evidenciar si también se presentaban características similares en los sólidos con respecto a esta variable. Para realizar esta determinación, las isothermas experimentales se ajustaron a los modelos NLDFT y QSDFT empleando las formas de poro tipo rendija, tipo cilíndrico y geometría combinada rendija – cilindro, cuyos resultados se presentan en la Tabla 1-4.

De allí, se eligieron el modelo y la geometría de poro que mejor describían cada muestra con respecto a los porcentajes de error obtenidos, que de acuerdo a los valores presentados en la Tabla 1-4 corresponden al modelo QSDFT y a la geometría de poro combinada (rendija – cilindro) para todas las muestras cuyos valores se encuentran resaltados en azul. Estos menores porcentajes de error deben estar asociados a que el modelo QSDFT tiene en cuenta los efectos de la rugosidad de la superficie y la heterogeneidad en la química superficial de los carbones activados y a que cuando se contemplan tipos de geometría de poro combinadas esto también puede acercarse más a la estructura real de un carbón activado puesto que todos los poros no tienen un único tipo de forma[73]. Otro resultado interesante de la Tabla 1-4 es que los valores área superficial (S) y volumen de poro (W_o) correspondientes al modelo y geometría con menor porcentaje de error (QSDFT – geometría de poro combinada rendija – cilindro) presentan el mismo orden en magnitud que se evidenció con los cálculos del área superficial con el modelo BET y el volumen de microporo determinado por el modelo de DR, donde S y W_o para las

muestras son CG1173>CON1023>CON723>CG>CON. De modo que los cálculos realizados con los modelos NLDFT y QSDFT no solo permitieron determinar la distribución de tamaño de poro y el cálculo de parámetros superficiales como el área superficial, el volumen y ancho de poro teniendo en cuenta las contribuciones que este modelo contempla, sino que también mostraron concordancia con la tendencia evidenciada cuando se calcularon estos parámetros empleando otro modelo.

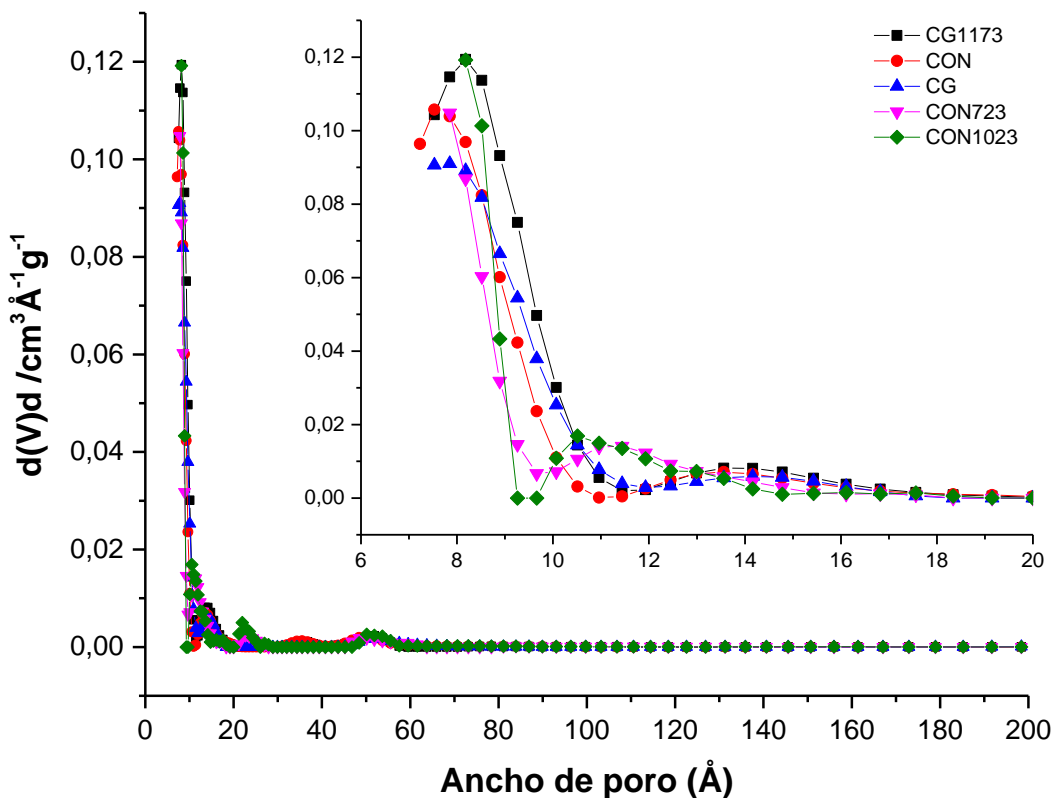
Tabla 1-4: Parámetros texturales de las muestras de carbón activado empleando los modelos NLDFT y QSDFT

Muestra	Modelo	Geometría	%Error	Ancho de poro (Å)	Área superficial (S) (m ² g ⁻¹)	Volumen de poro (W ₀) (cm ³ g ⁻¹)
CG1173	NLDFT	Ranura (R)	0,43	9,84	815	0,37
		Cilíndrica (C)	0,11	11,69	1229	0,39
		Combinada (R-C)	0,15	9,02	919	0,39
	QSDFT	Ranura (R)	0,15	7,23	946	0,38
		Cilíndrica (C)	0,07	12,23	1064	0,38
		Combinada (R-C)	0,06	8,89	967	0,38
CG	NLDFT	Ranura (R)	0,41	9,84	757	0,34
		Cilíndrica (C)	0,52	11,69	1135	0,37
		Combinada (R-C)	0,43	8,63	859	0,36
	QSDFT	Ranura (R)	0,26	7,85	810	0,35
		Cilíndrica (C)	0,49	12,23	1012	0,35
		Combinada (R-C)	0,25	8,18	910	0,35
CON	NLDFT	Ranura (R)	0,52	9,84	734	0,33
		Cilíndrica (C)	0,32	11,69	1129	0,36
		Combinada (R-C)	0,41	8,63	792	0,36
	QSDFT	Ranura (R)	0,17	7,23	847	0,34
		Cilíndrica (C)	0,14	12,23	967	0,34
		Combinada (R-C)	0,11	7,85	767	0,34
CON723	NLDFT	Ranura (R)	0,50	9,84	768	0,34
		Cilíndrica (C)	0,23	11,69	1181	0,37
		Combinada (R-C)	0,18	8,63	838	0,37
	QSDFT	Ranura (R)	0,18	7,23	841	0,35
		Cilíndrica (C)	0,31	12,23	1015	0,36
		Combinada (R-C)	0,14	7,85	837	0,35
CON1023	NLDFT	Ranura (R)	1,16	9,84	789	0,36

		Cilíndrica (C)	0,73	11,69	1209	0,39
		Combinada (R-C)	0,59	8,63	915	0,37
		Ranura (R)	0,25	7,85	844	0,36
	QSDFT	Cilíndrica (C)	0,50	12,23	1062	0,37
		Combinada (R-C)	0,11	8,18	908	0,37

De acuerdo al ajuste de las isothermas experimentales al modelo QSDFT - geometría de poro combinada se obtuvieron las distribuciones de tamaño de poro (PSD) para cada uno de los sólidos cuyos resultados se encuentran en la Figura 1-5 donde se ilustra la variación del volumen de poro en función del ancho de poro hasta 200 Å, mientras que en la parte superior derecha se evidencia esta distribución únicamente para la zona de los microporos (hasta 20 Å), ya que este tipo de poros es el que se encuentra en mayor porcentaje en las muestras.

Figura 1-5: Variación del volumen de poro en función del ancho de poro obtenida por el modelo QSDFT (geometría de poro ranura – cilindro) para las muestras de carbón activado con una ventana de ampliación en la zona de los microporos (parte superior derecha)

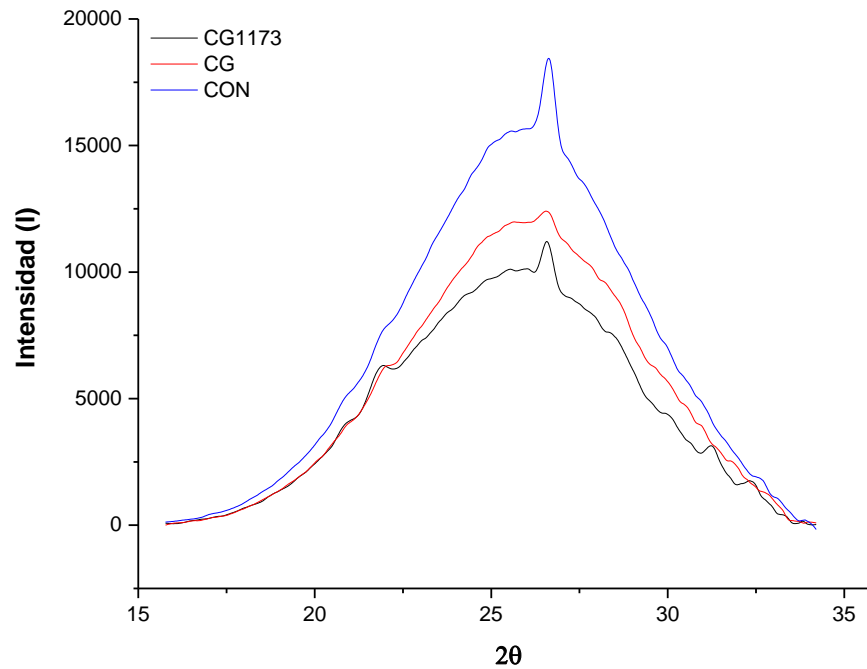


Allí se muestra que la mayoría de la porosidad corresponde a los microporos, confirmándose la información de las formas de las isothermas (Figura 1-4) y el porcentaje de microporosidad (Tabla 1-3) mencionados anteriormente; a su vez, se evidencia que la PSD es similar para todas las muestras, lo cual también es concordante con los parámetros texturales evaluados previamente; sin embargo, hay unas pequeñas variaciones: el aumento de la temperatura generó un leve ensanchamiento de los poros de la muestra CON ya que se observa una banda entre los 10 y 14 Å para las muestras CON723 y 1023, igualmente que los sólidos que poseen mayor contenido de poros de menor tamaño (<10 Å) son los materiales sometidos a mayor temperatura, lo cual es conveniente ya que este tipo de poros tiene un alto potencial de adsorción que favorecerá la interacción adsorbente-adsorbato [107]. Los cambios mencionados se pudieron generar posiblemente porque la remoción selectiva de grupos funcionales puede dar lugar a esos dos procesos, ensanchamiento de estructuras porosas y acceso a poros que se encontraban obstruidos [108,109].

▪ Difracción de rayos X

En la Figura 1-6 se muestran los difractogramas para las muestras CON, CG y CG1173

Figura 1-6: Intensidad de la banda de difracción en el plano 002 en función del ángulo 2θ para las muestras CON, CG y CG1173



Allí se muestran las bandas obtenidas entre 15 y 35° 2θ correspondientes a la reflexión del grafito en el plano mencionado, las cuales son similares para las muestras evaluadas y según la literatura están relacionadas con la estructura apilada de las capas aromáticas[81,113]; estas bandas presentan ensanchamiento, lo que indica la presencia de un bajo grado de ordenamiento del material[75]. De otro lado, se aprecia que la banda se hace un poco más aguda cerca de los 30° 2θ para las muestras CG1173 y CON, lo que indica que las modificaciones podrían favorecer de manera leve el incremento de la estructura cristalina. En el caso de la muestra CG1173 a causa del aumento de la temperatura, ya que se menciona en la literatura que el tratamiento térmico puede incrementar el ordenamiento de la estructura debido a que las temperaturas elevadas favorecen las agrupaciones de láminas de compuestos poliaromáticos dispuestos de manera paralela por medio de fuerzas tipo van der Waals [75,114]; mientras que para CON

este leve aumento puede estar relacionado con el proceso de oxidación ya que se propone que a causa de éste se puede dar un proceso de clivaje y una vez fragmentadas, las capas grafénicas podrían apilarse[115].

1.4.2 Caracterización química de los carbones activados

A diferencia de los parámetros físicos, en la caracterización química se encuentran diferencias un poco más marcadas en cuanto a las variables determinadas, para ello se llevaron a cabo las titulaciones Boehm, titulaciones potenciométricas, espectroscopias FTIR (debido a sus siglas en inglés, Fourier-Transform Infrared Spectroscopy) y la determinación del pH en el punto de carga cero (pH_{pcc}) cuyos resultados se describirán a continuación.

- **Titulaciones Boehm**

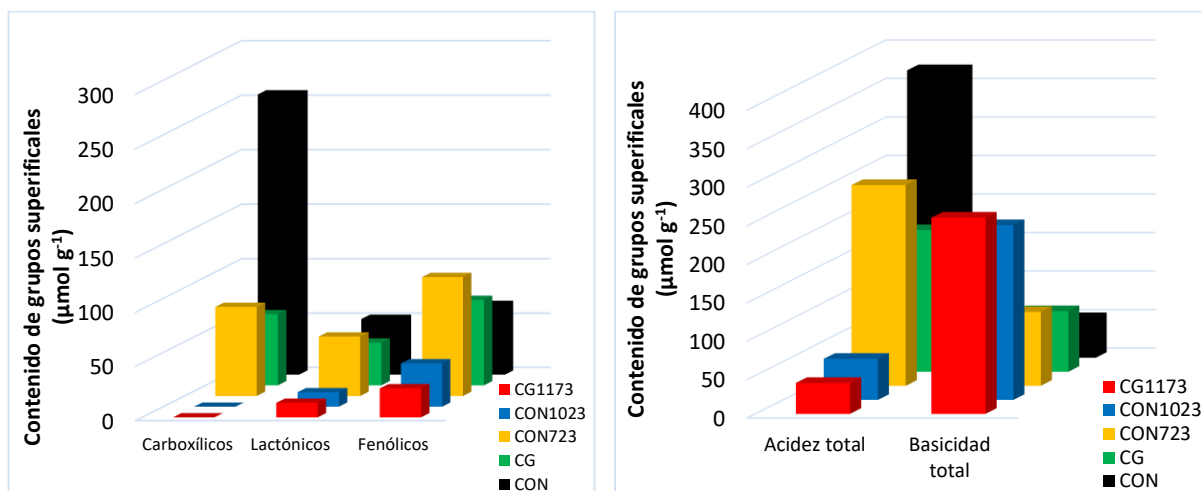
Los resultados de las titulaciones Boehm se encuentran en la Tabla 1-5 y en la Figura 1-7 en un gráfico de barras para facilitar la lectura de los datos.

Tabla 1-5: Contenido de grupos superficiales determinados por titulaciones Boehm

Muestra	Grupos carboxílicos ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	Grupos lactónicos ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	Grupos fenólicos ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	Acidez Total ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	Basicidad Total ($\mu\text{mol g}^{-1}$)
CG1173*	-	13,43	26,87	40,30	255,24
CON1023*	-	13,37	40,10	53,47	227,24
CON723	82,39	54,93	109,85	260,90	96,12
CG	65,76	39,45	78,91	184,12	78,91
CON	257,55	51,51	64,39	373,45	51,51

*No se detectaron mediante la titulación ácido-base

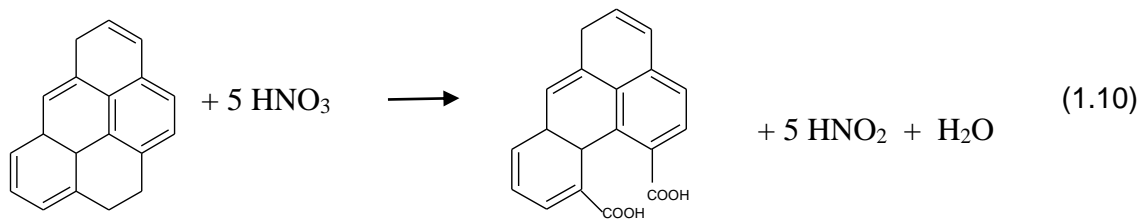
Figura 1-7: Grafico de barras del contenido de grupos superficiales determinados por titulaciones Boehm

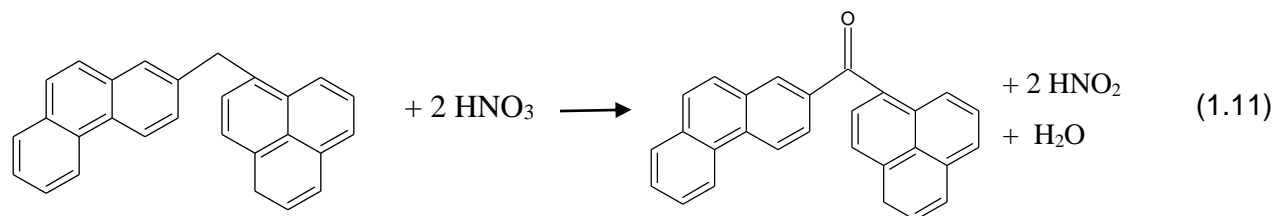


a. Contenido de grupos carboxílicos, lactónicos y fenólicos **b.** Acidez y basicidad total de las muestras

La diferencia más marcada se encontró en los grupos carboxílicos ya que se cuadruplicó su cantidad con la modificación con ácido nítrico (aumentó de $65.76 \mu\text{mol g}^{-1}$ a $257.55 \mu\text{mol g}^{-1}$) y luego, con la modificación térmica se disminuyó significativamente el contenido de estos grupos a causa del aumento de la temperatura ya que se redujeron en un 68% para la muestra CON723 y para las muestras tratadas a 1023 y 1173 K la cantidad fue tan baja que no se pudieron detectar a través de las titulaciones Boehm. Este aumento del contenido de grupos carboxílicos en la muestra CON se debió probablemente a la interacción del ácido con la estructura del carbón activado:

Figura 1-8: Posible interacción entre el carbón activado y el ácido nítrico (Adaptado de [20,21,94,116])

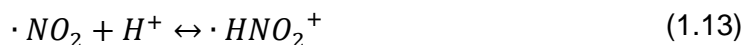
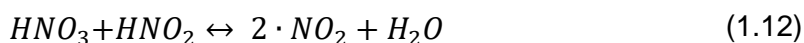


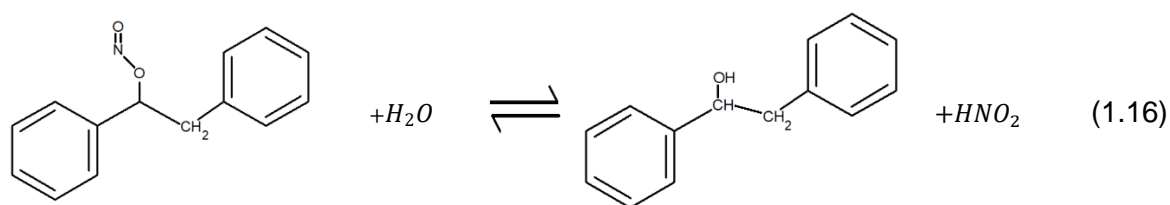
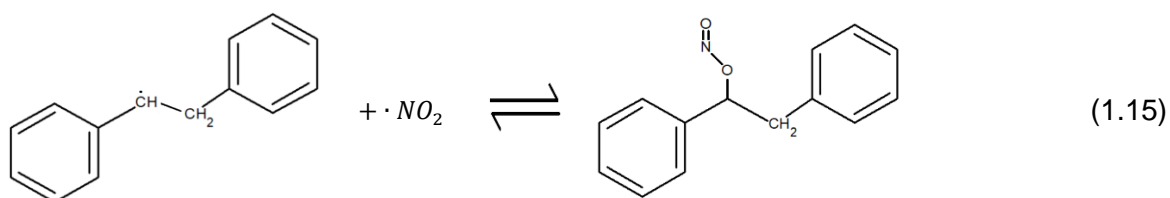
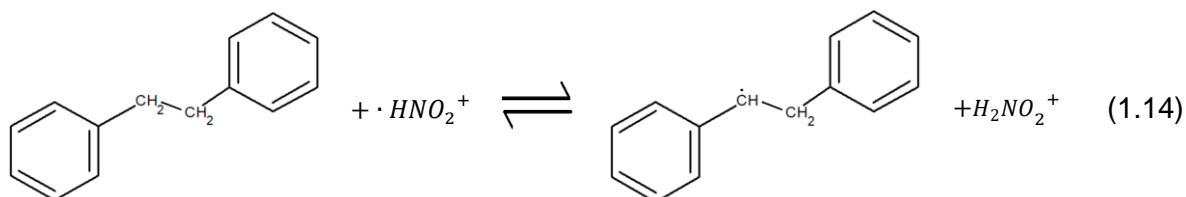


De acuerdo a la literatura, la oxidación de un carbón activado por causa del ácido nítrico es similar al proceso que ocurre con el 9,10-dihidrofenantreno y el difenilmetano, donde la interacción se da a través de la parte alifática por medio de radicales libres, de modo que se puedan originar grupos carbonilo y a su vez generar la posibilidad de romper el enlace C-C de la parte alifática con un sustituyente tipo cetona en la posición α , seguido de una oxidación que daría origen a la formación de ácidos carboxílicos, que de acuerdo a lo que se ha reportado, es el grupo funcional que más tiende a formarse en este tipo de interacciones, lo cual explicaría por qué este grupo superficial es el que se encuentra en mayor cantidad con respecto a los otros grupos evaluados (lactónicos y fenólicos) [105,106,117–119].

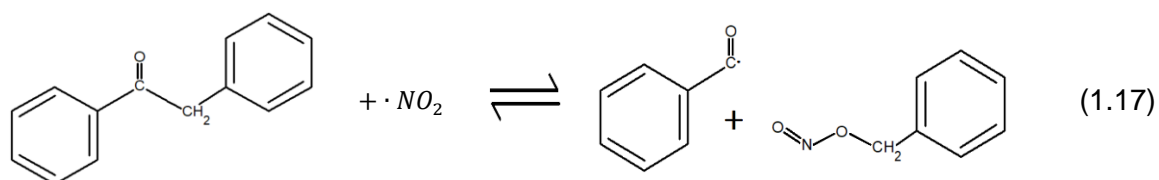
Vinke y colaboradores (1994) [106] plantearon que las cadenas alquílicas enlazadas a los anillos aromáticos pueden oxidarse a grupos COOH por medio de agentes oxidantes incluyendo el ácido nítrico, esto ocurre más a menudo en el grupo metilo, pero cadenas más largas pueden sufrir procesos de clivaje, donde el carbono en la posición α es más susceptible de oxidación; si solo hay un grupo metileno entre dos anillos aromáticos, se generará una cetona [120].

La oxidación que se lleva a cabo por radicales libres posiblemente ocurre de la siguiente manera [106,121]:





Luego, otra oxidación generará un grupo carbonilo, donde se puede dar un proceso de clivaje seguido de una oxidación para formar un ácido carboxílico[106].



Con respecto a los grupos lactónicos, aumentan un 31% en la muestra CON con respecto a la muestra de partida, probablemente a causa de procesos de condensación de grupos carboxílicos y fenólicos que pueden ser propiciados en medio ácido y dar origen a este tipo de ésteres cíclicos (Ecuación 1.18) [94,122]; luego, cuando la muestra oxidada se somete a 723 K, la cantidad permanece prácticamente constante dada la estabilidad térmica de este grupo funcional; sin embargo, al aumentar la temperatura a 1023 K el contenido de grupos lactónicos disminuye un 74% para la muestra oxidada con HNO_3 y para la muestra

de partida al incrementar la temperatura a 1173 K, disminuye un 66%; este detrimento al someter las muestras a 1023 y 1173 K es debido a que a temperaturas superiores a 923 K este grupo se descompone liberándose CO_2 [90], de modo que la concentración de los grupos lactónicos disminuye drásticamente.

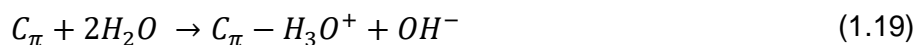


En cuanto a los grupos fenólicos, también se evidencia una disminución a temperaturas mayores a 973 K que es su estabilidad térmica [90], disminuyendo en un 32% para la muestra sometida a 1023 K con respecto a CON y en un 65% para la muestra sometida a mayor temperatura (1173 K) comparada con la muestra de partida CG.

Respecto a la basicidad total, disminuyó con la modificación con ácido nítrico y aumentó con la temperatura de tratamiento de la muestra. Cuando se realizó la oxidación este parámetro disminuyó un 35%, mientras que para las muestras modificadas térmicamente aumentó en un 86% al tratar el sólido a 723 K, incrementó 4.4 veces su contenido a 1023 K y se quintuplicó al elevar la temperatura a 1173 K si se compara su contenido con la muestra tratada con HNO_3 .

Este comportamiento pudo deberse al hecho de que la modificación térmica creó superficies insaturadas debido a la desorción de grupos funcionales de tipo ácido, de modo que aumentó la basicidad, lo cual ocurrió porque los grupos orgánicos de carácter ácido que se consideran un poco más fuertes como los carboxílicos, anhídridos y lactonas se descompusieron a temperaturas más bajas que los grupos orgánicos con un carácter ácido más débil como los carbonilos, fenoles y quinonas; además, si la modificación térmica se lleva a cabo en atmósfera inerte de nitrógeno (como en este caso), la hidrofobicidad del carbón activado podría aumentarse mediante la eliminación de grupos funcionales hidrófilos [57,86,119,123–125].

Por otro lado, el carácter básico de un carbón activado también se atribuye a la presencia de electrones π deslocalizados ubicados en las capas grafénicas porque se ha encontrado que sobre los planos basales de estos sólidos se pueden adsorber protones gracias a interacciones electrostáticas, dando lugar a interacciones donador – aceptor; estos sitios se comportan como sitios básicos tipo Lewis (donantes de electrones), que de acuerdo a la literatura se comportarían de la siguiente manera [86]:



De acuerdo a los valores obtenidos de acidez total se evidencia que tanto la oxidación como las modificaciones térmicas afectaron este parámetro para todas las muestras, ya que al modificar químicamente la muestra de partida con HNO_3 , la acidez total se duplicó, principalmente por la presencia de grupos carboxílicos generados a causa del proceso anteriormente descrito; luego, cuando esta muestra (CON) se sometió a modificación térmica a 723 K, la concentración de grupos ácidos disminuyó en un 30% y el detrimento continuó aumentando de manera directamente proporcional con la temperatura de tratamiento, puesto que a 1023 K la acidez total disminuyó en un 85% debido a la pérdida no solo de grupos carboxílicos sino también lactónicos y parte de los fenólicos; lo mismo ocurrió con la muestra sometida a 1173 K ya que el contenido de grupos ácidos presentó una disminución del 78% si se compara con la muestra CG a causa de la remoción de los grupos mencionados, ya que a temperaturas mayores a 673 K se descomponen los grupos carboxílicos, a temperaturas superiores a 923 K lactónicos y a 973 K los fenólicos[90].

▪ **Titulaciones potenciométricas**

La figura 1-9 muestra la distribución de los pK_a para las muestras abordadas en esta investigación; dichas distribuciones se pueden dividir en dos grupos $pK_a < 7$ y $pK_a > 7$, cuyo contenido en $mmol\ g^{-1}$ (entre paréntesis) y el valor del pico correspondiente se encuentran en la Tabla 1-6.

Figura 1-9: Distribuciones de los pK_a de los carbones activados

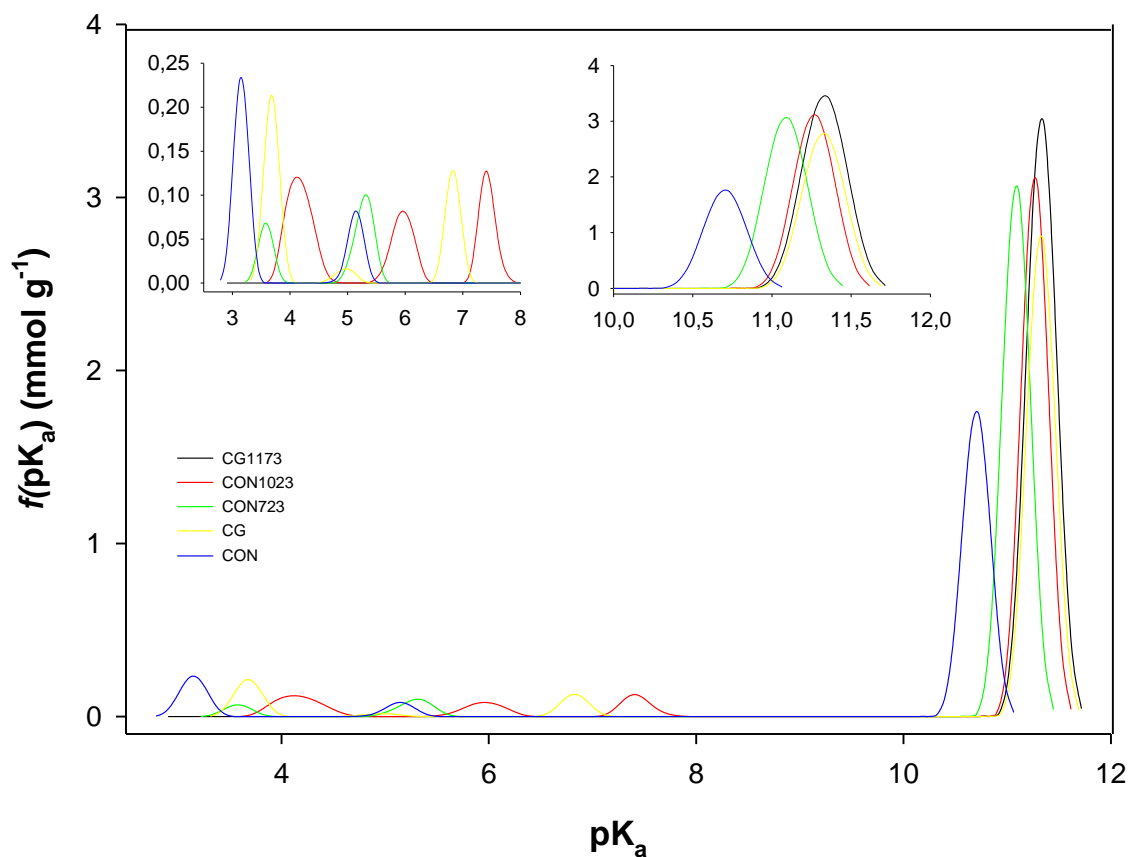


Tabla 1-6: Picos de las distribuciones de los pK_a de los carbones activados y su contenido en $mmol g^{-1}$ (en paréntesis)

Muestras	$pK_a < 7$ ($mmol g^{-1}$)				$pK_a > 7$ ($mmol g^{-1}$)		
	pK_a 3-4 ($mmol g^{-1}$)	pK_a 4-5 ($mmol g^{-1}$)	pK_a 5-6 ($mmol g^{-1}$)	pK_a 6-7 ($mmol g^{-1}$)	pK_a 7-8 ($mmol g^{-1}$)	pK_a 10-11 ($mmol g^{-1}$)	pK_a 11-12 ($mmol g^{-1}$)
CG1173	-	-	-	-	-	-	11,33 (1,23)
CON1023	-	4,16 (0,07)	5,95 (0,04)	-	7,43 (0,05)	-	11,27 (1,01)
CON723	3,58 (0,02)	-	5,29 (0,04)	-	-	-	11,09 (1,02)
CG	3,68 (0,07)	4,96 (0,01)	-	6,83 (0,04)	-	-	11,33 (0,94)
CON	3,15 (0,08)	-	5,14 (0,03)	-	-	10,7 (0,59)	-

- No se encontraron distribuciones de pK_a en estos rangos

De acuerdo al primer grupo de la gráfica se evidencia que todas las muestras contienen bandas en esta región excepto la muestra CG1173, lo que indica que este material no presenta especies ácidas de acuerdo a esta técnica, lo cual es concordante con la estabilidad térmica de estos, ya que, como se mencionó anteriormente tienden a descomponerse a temperaturas menores a 1173 K; a su vez, es un resultado interesante porque confirma los resultados obtenidos por las titulaciones Boehm para esta muestra con respecto a los grupos carboxílicos que son los que confieren el mayor carácter ácido de acuerdo a los grupos evaluados. A su vez, si se evalúa la presencia de ácidos carboxílicos (pK_a entre 2 y 4) el resultado también es consecuente con lo que se obtuvo por el método de Boehm puesto que las muestras que presentan bandas en estos rangos son CON, CG y CON723, que son precisamente las muestras que contenían este grupo funcional de acuerdo a la Tabla 1-5 y a su vez, la muestra CON es la banda con un corrimiento hacia el menor valor de pK_a de las muestras, lo que indica un mayor carácter ácido de la misma, lo que de nuevo concuerda con lo que se obtuvo por la técnica anterior. Por otro lado, también se muestra que CG, CON, CON723 y CON1023 contienen grupos lactónicos ya que desarrollaron bandas entre 4 y 7 atribuidas a este tipo de grupos funcionales [126] y del mismo modo grupos tipo pirona (pK_a 5-6) [86].

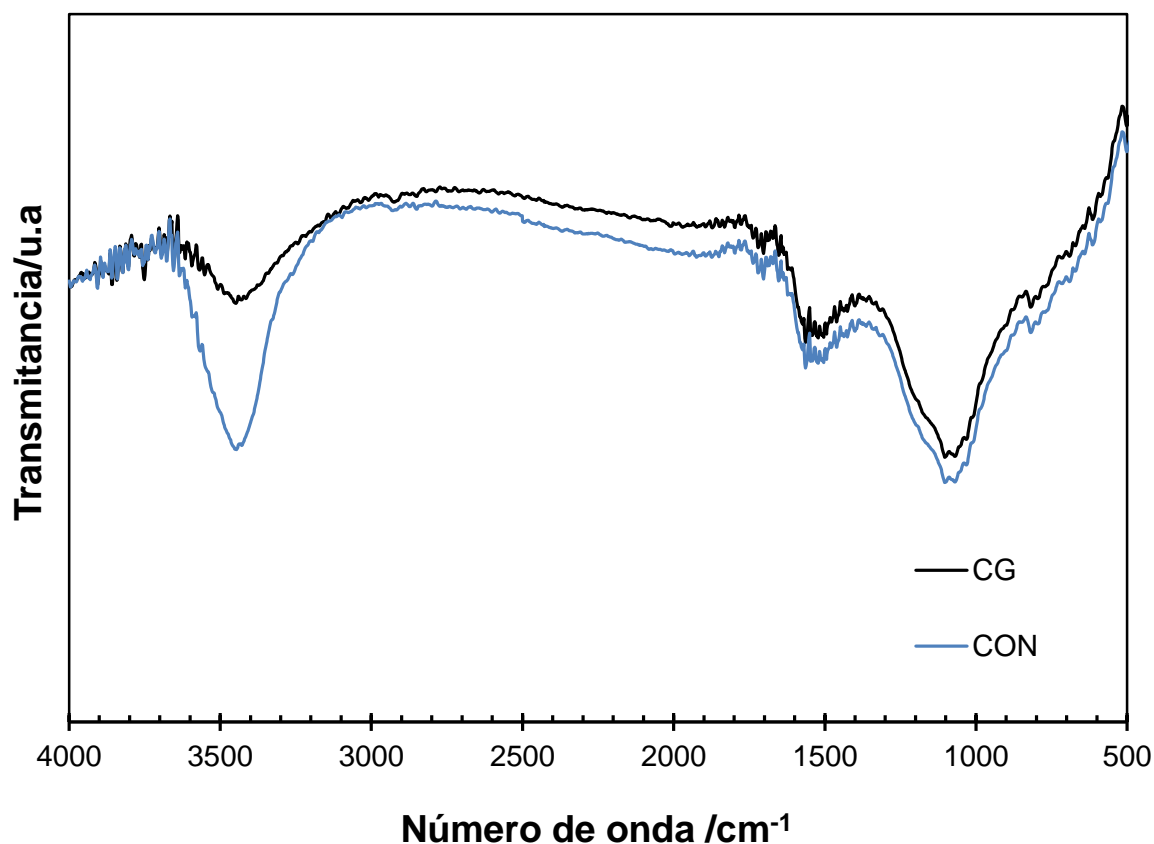
De acuerdo al comportamiento para $pK_a > 7$, todas las muestras presentan una banda por encima de 10 de mayor intensidad que las evidenciadas a $pK_a < 7$ con corrimientos de acuerdo a las modificaciones realizadas y también variaciones en la cantidad (mmol g^{-1}) contenida en el sólido. CON es la muestra con la banda de menor carácter básico ($pK_a: 10,70$) y menor cantidad ($0,59 \text{ mmol g}^{-1}$) ya que es la muestra oxidada sin tratamiento térmico, pero en la medida en que se aumentaba la temperatura de modificación, el carácter básico de las especies incrementaba sutilmente y prácticamente se duplicó la cantidad presente en el carbón activado: CON723 ($pK_a: 11,09$; $1,02 \text{ mmol g}^{-1}$), CON1023 ($pK_a: 11,27$; $1,01 \text{ mmol g}^{-1}$) y la muestra con mayor concentración de especies de este grupo fue la muestra CG1173 ($pK_a: 11,33$; $1,23 \text{ mmol g}^{-1}$). Las especies que pueden estar asociadas a estas bandas de acuerdo a lo que se ha reportado [86,87,126,127] son los grupos fenólicos ya que su pK_a es mayor a 7 [87,127] (allí también se podría incluir la banda que presenta la muestra CON1023 entre 7 y 8) y a cetonas y ciclos etéricos separados por anillos aromáticos ($pK_a \cong 10 - 14$) [128], estos anillos son importantes puesto que contienen electrones π que también contribuyen a la basicidad del carbón [86], ya que cuando un aromático se encuentra entre un grupo carboxílico y un ciclo etérico la basicidad

se incrementa; por ejemplo, los grupos tipo pirona en los que la cetona y la parte etérica están separados por 2 o 3 anillos de carbono podrían dar como resultado sitios básicos fuertes ($pK_a \cong 10-13$) [86,128], esto podría indicar la influencia de los electrones π en la contribución a la basicidad del carbón la cual aumentaría con la temperatura, ya que el tratamiento térmico genera la remoción de grupos oxigenados, mientras que los anillos aromáticos son más estables.

▪ Espectroscopia FTIR

En la Figura 1-10 se presentan los espectros obtenidos para la muestra de partida CG y la muestra sometida a la modificación química con el ácido nítrico CON ya que corresponden a la muestra de partida y a la muestra con mayor contenido de grupos ácidos de acuerdo a los resultados obtenidos en las titulaciones Boehm y potenciométricas.

Figura 1-10: Espectros infrarrojos de las muestras CG y CON



En los espectros se muestran similitudes, sin embargo, la diferencia más pronunciada se encuentra entre 3200 y 3700 cm^{-1} generando concordancia con lo que se evidenció en las titulaciones Boehm ya que esta banda está relacionada con $-\text{OH}$ de grupos hidroxilos, carboxílicos y fenólicos[129]. También hay presencia de bandas de baja intensidad entre 2950 y 2850 cm^{-1} que podrían asociarse a estructuras $-\text{CH}_3$ o $-\text{CH}_2-$ de tipo alifático; así mismo, hay una pequeña banda sobre los 1700 que se asigna usualmente a vibraciones de estiramiento de cetonas, aldehídos, lactonas o grupos carbonilos. De otro lado, se pueden hacer asignaciones a bandas relacionadas con vibraciones $\text{C}=\text{C}$ de compuestos poliaromáticos en carbonos con hibridación sp^2 (alrededor de 1580 cm^{-1}) características de materiales carbonosos, así como grupos tipo carboxilo-carbonatos (1590 cm^{-1}) [130] y quinonas e hidroxiquinonas (1675-1550 cm^{-1}) [131]. Al final del espectro se presenta una banda entre 1300 y 800 cm^{-1} de la cual se ha argumentado que es difícil asignar con precisión las bandas existentes puesto que se presenta superposición del estiramiento $\text{C}-\text{O}$ correspondiente a distintos grupos funcionales [129], de modo que de acuerdo a lo planteado se podrían hacer asignaciones a vibraciones de este tipo en lactonas (1370-1160 cm^{-1}), anhídridos cíclicos y ácidos carboxílicos (1300-1180 cm^{-1}), éteres (1300-942 cm^{-1}), ésteres (1250-1100 cm^{-1}), grupos fenólicos (1220-1180 cm^{-1}) y éteres cíclicos (1140 cm^{-1}) [102,129,132–135].

▪ **Determinación del pH en el punto de carga cero (pH_{pcc})**

En la Tabla 1-7 se muestran los valores de pH en el punto de carga cero para cada una de las muestras de trabajo.

Tabla 1-7: Valores del pH en el punto de carga cero (pH_{pcc}) para los sólidos

Carbón activado	pH en el punto de carga cero (pH_{pcc})
CG	5,4
CG1173	8,9
CON	3,4
CON723	7,9
CON1023	8,2

En esta tabla se muestra que los resultados son consistentes con lo que se ha venido mostrando con las otras técnicas de caracterización química ya que el pH_{pcc} aumenta con el contenido de basicidad total presentando el mismo orden de magnitud $\text{CG1173} > \text{CON1023} > \text{CON723} > \text{CG} > \text{CON}$ y disminuye para las muestras en las que se incrementa la acidez total, donde las muestras con modificaciones térmicas presentan los mayores pH_{pcc} y la modificación química muestra el menor valor. Esto puede ocurrir puesto que la muestra CON presenta un alto contenido de grupos carboxílicos los cuales pueden donar sus protones a las moléculas de agua, haciendo que la superficie se cargue negativamente y el pH de la solución disminuya, mientras que, para las muestras tratadas con temperatura, al aumentar el contenido de grupos básicos y de electrones π deslocalizados los sólidos tienden a recibir los protones de la solución y se cargan positivamente haciendo que el pH de la solución aumente [95,136–138].

1.5 Conclusiones

- Las muestras presentaron parámetros texturales similares, con áreas superficiales entre 934 y $819 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ de acuerdo al modelo de BET y entre 967 y $767 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para el modelo QSDFT (geometría de poro combinada ranura-cilíndrica con menores porcentajes de error: $0,25$ - $0,06$); volúmenes de microporo entre $0,33$ y $0,38 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ con respecto al modelo DR y $0,34$ y $0,38 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ para QSDFT; así como altos porcentajes de microporosidad (mayores a 87%) y mayor contenido de poros con tamaño menor a $1,2 \text{ nm}$ de acuerdo a la PSD. A pesar de la similitud de estas características, los valores de parámetros evaluados contienen variaciones que de manera consistente presentan la misma tendencia en magnitud: $\text{CG1173} > \text{CON1023} > \text{CON723} > \text{CG} > \text{CON}$.
- Para la caracterización química se encontraron diferencias más evidentes para las muestras, donde, de acuerdo a la caracterización Boehm, en las titulaciones potenciométricas y los espectros infrarrojos se detectó la presencia de grupos lactónicos y fenólicos para los sólidos mostrando consistencia entre las técnicas. Los grupos carboxílicos de acuerdo a las titulaciones Boehm presentan su máximo valor en la muestra CON ($257,55 \mu\text{mol g}^{-1}$) y disminuyen con el tratamiento térmico de modo que dejan de ser detectados por la técnica a temperaturas superiores a 1023 K , lo cual se corrobora con las titulaciones potenciométricas ya que las muestras que presentan bandas entre 2 y 4 son precisamente CG, CON y CON723. Los lactónicos muestran

valores entre 13,43 y 54,93 $\mu\text{mol g}^{-1}$ y se encuentran presentes en todas las muestras, lo cual también se corrobora con las titulaciones potenciométricas ya que las muestras presentan bandas entre 4 y 7. Lo mismo ocurre con los grupos fenólicos, ya que de acuerdo a las titulaciones potenciométricas todas las muestras presentan bandas con $\text{pK}_a > 7$ y en las titulaciones Boehm se muestra que todos los sólidos presentan grupos fenólicos con concentraciones entre 26,87 y 109,85 $\mu\text{mol g}^{-1}$.

- La acidez total presentó valores entre 40,30 y 373,45 $\mu\text{mol g}^{-1}$ y la basicidad entre 51,51 y 255,24 $\mu\text{mol g}^{-1}$ los cuales están en concordancia con los pH en el punto de carga cero para los sólidos (entre 3,4 y 8,9), donde este parámetro aumenta de manera directamente proporcional con la basicidad total en el siguiente orden: CG1173>CON1023>CON723>CG>CON, debido a que los grupos ácidos donan protones a la solución disminuyendo el pH y los grupos básicos reciben protones del medio de modo que el pH de la solución aumente.
- La modificación con ácido nítrico generó la disminución de los parámetros texturales, el pH_{pcc} y la basicidad total del sólido principalmente a causa de la formación de grupos carboxílicos en la superficie; mientras que la modificación térmica aumentó los parámetros texturales, la basicidad total y el pH_{pcc} debido a la estabilidad térmica de los grupos superficiales ya que a temperaturas mayores a 673 K se remueven los grupos carboxílicos, a 923 K los lactónicos y a 973 K los fenólicos.

2. Caracterización de la interacción entre carbones activados modificados con benceno, tolueno, ciclohexano y hexano: Adsorción desde fase gas y cinética de los procesos

2.1 Adsorción

La adsorción se produce cuando una superficie sólida es expuesta a un gas o líquido y se define como el enriquecimiento de moléculas, átomos o iones en la vecindad de una interfase. A su vez, es un proceso espontáneo que presenta una disminución de la energía libre del sistema, de modo que las moléculas adsorbidas presentan menores grados de libertad que aquellas que no, lo que implica una disminución de la entropía durante el proceso:

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

De acuerdo a esta expresión, la entalpía es negativa y por ende, la adsorción es un proceso exotérmico [139].

La adsorción de una partícula desde una fase líquida o gaseosa sobre un sólido puede implicar dos tipos de fuerzas: las que dan lugar a la adsorción física o fisisorción y las que generan adsorción química o quimisorción: las primeras están relacionadas con las fuerzas atractivas y repulsivas responsables de la condensación de vapores y la desviación del comportamiento de gas ideal y también a las interacciones moleculares específicas tales como la polarización y los momentos dipolares o cuadrupolares, resultantes de propiedades electrónicas del adsorbente y el adsorbato; las de quimisorción se asocian con la interacción que propicia a la formación de enlaces químicos entre las especies adsorbidas y los átomos o iones superficiales del sólido [61,140,141]. Por otro lado, la

fisisorción y quimisorción también se distinguen porque la adsorción física es un proceso con un bajo grado de especificidad, puede generar multicapas a presiones relativas altas, conserva la identidad de la especie adsorbida ya que puede ser recuperada a través del proceso de desorción, es un proceso exotérmico pero la energía involucrada no supera la energía de condensación del adsorbtivo, aunque se pueden evidenciar incrementos cuando se lleva a cabo en microporos estrechos; mientras que en la adsorción química las moléculas retenidas están unidas a sitios activos específicos, generando únicamente monocapa, si una molécula quimisorbida experimenta reacción o disociación, pierde su identidad y no puede ser recuperada por desorción y la energía de adsorción es cercana o del mismo orden de magnitud que la de una reacción química [140].

2.1.1 Adsorción desde fase gas

En el proceso de contacto entre un sólido y una fase gaseosa las moléculas del gas chocan con el sólido. Parte de estas moléculas se adhieren a su superficie y otras regresan a la fase gas hasta que se llega a un estado de equilibrio. Inicialmente, la proporción de adsorción es alta, pero luego de que varios de los espacios del sólido se ocupan por el gas, dicha proporción disminuye, haciendo que se propicie el proceso contrario: la desorción; luego se llega a un equilibrio de adsorción, que es el punto en que los procesos de adsorción y desorción ocurren en la misma proporción debido a que el número de moléculas que regresan a la fase gas es igual al número de moléculas que se retienen en la superficie del sólido.

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

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

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

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

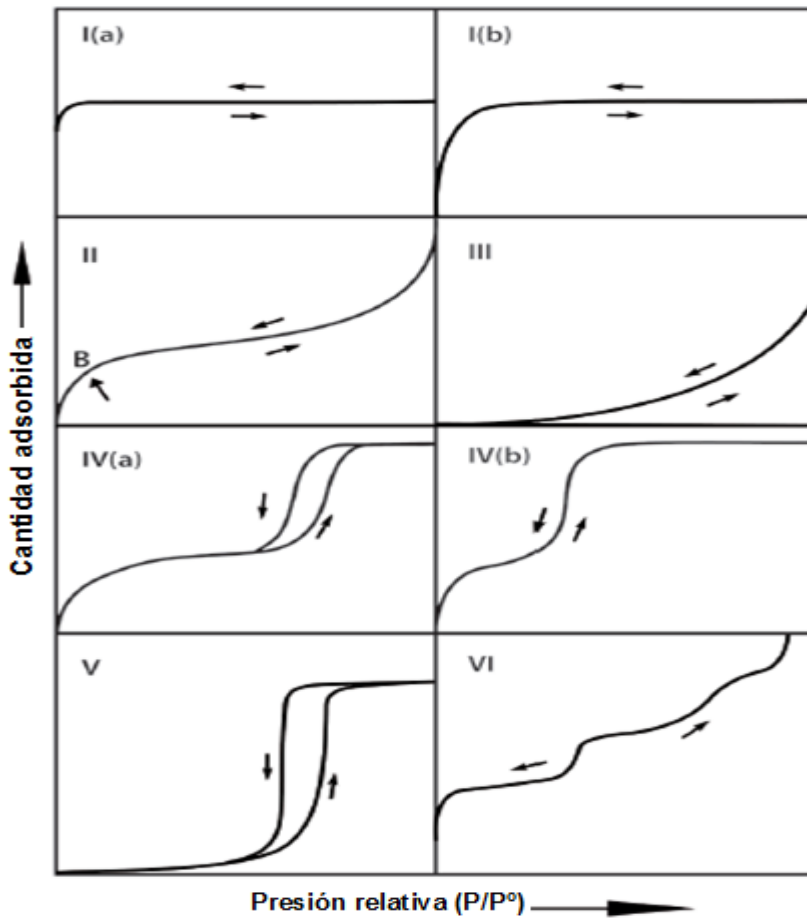
p^0 es la presión de saturación del adsorativo (molécula aun no adsorbida) a una temperatura T.

La variación de la cantidad adsorbida de un gas a temperatura constante da lugar a una isoterma de adsorción.

Una isoterma de adsorción se puede determinar volumétrica o gravimétricamente: en el primero se aplican las leyes de los gases ideales para que a partir de el volumen y la presión del adsorbato antes y después del proceso de adsorción se pueda calcular la cantidad adsorbida; mientras que, en el segundo, se mide el aumento en la masa del sólido debido a la adsorción del adsorbato [141]

Debido a que las isotermas presentan diferentes formas, la IUPAC las clasificó en 6 grupos que se muestran en la Figura 2.1 [61,140]. Dichas formas son importantes porque dan información preliminar relacionada con el tamaño de poro del adsorbente y los procesos que tienen lugar en la interfase adsorbente – adsorbato.

Figura 2-1. Tipos de isotermas [61]



- Las isothermas tipo I (a) y (b) corresponden a isothermas de procesos donde el llenado de poros ocurre a presiones relativas bajas.
- Las isothermas tipo II se asocian con procesos que pueden presentar adsorción en monocapa y multicapa.
- La isoterma tipo III se relaciona con procesos de adsorción de baja interacción entre el adsorbato y el adsorbente.
- Las isothermas tipo IV (a) y (b) muestran un comportamiento similar a la isoterma tipo II, con la diferencia de que a presiones relativas medias comienza la condensación capilar en los mesoporos generándose histeresis.
- La isoterma tipo V hay poca afinidad entre el adsorbente y el adsorbato; a su vez la histeresis enlaza con el llenado de poros.
- La isoterma tipo VI presenta adsorción cooperativa, esto quiere decir que cada una de las capas se adsorbe dentro de un rango específico de presiones relativas [44,80].

Modelos de adsorción desde fase gas

Son una herramienta a la que se ajustan los datos experimentales de las isothermas para evaluar variables como la cantidad adsorbida, volumen de poro, área superficial, además de parámetros energéticos a fin de predecir y comparar procesos de adsorción. Con la ayuda de estos parámetros y la explicación teórica de los supuestos planteados los modelos utilizados se puede obtener información relacionada con el proceso de interacción, el mecanismo de adsorción, características superficiales y el grado de afinidad adsorbato – adsorbente[142–144]. Existen varios modelos, entre los cuales, aquellos propuestos por Freundlich, Langmuir y Dubinin – Radushkevich son comúnmente empleados por los investigadores para comprender la adsorción [142–149].

▪ **Modelo de Langmuir**

Langmuir propuso varios mecanismos de adsorción, con la idea de un número limitado de sitios de adsorción, estos mecanismos incluían casos donde: a) hay solo un tipo de sitios de adsorción; b) hay más de un tipo de sitios de adsorción; c) la superficie es amorfa y presenta un continuo de sitios de adsorción; d) cada sitio puede alojar más de una molécula; e) la adsorción es disociativa; f) se presenta la adsorción en multicapa. Sin embargo, lo que usualmente se conoce como el modelo de Langmuir se basa en el mecanismo a, es decir, se considera la adsorción en una superficie plana que contiene un solo tipo de centros de adsorción y cada espacio solo puede contener una molécula adsorbida [142,150].

Inicialmente, la ecuación de Langmuir era de carácter cinético. Se contempla la superficie como un conjunto de sitios independientes n_m para la adsorción localizada (una molécula por sitio). La fracción de sitios ocupados (θ) por n moléculas es:

$$\theta = \frac{n}{n_m} \quad (2.4)$$

De acuerdo a la teoría cinética de los gases, la velocidad de adsorción depende de la presión y la fracción de sitios libres ($1 - \theta$). Así, la rapidez de desorción depende de θ y de la energía de activación E (equivalente a la energía de adsorción expresada como una cantidad positiva). Los valores de θ y E en el equilibrio son aquellos para los cuales

la velocidad de adsorción y desorción son iguales, de modo que la velocidad neta de adsorción es cero:

$$\frac{dn}{dt} = \alpha p(1 - \theta) - \beta \theta \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = 0 \quad (2.5)$$

Donde α y β son constantes características para el sistema gas – sólido.

Si en un caso ideal, la desorción de una molécula adsorbida desde la superficie es independiente de la cobertura de la superficie (no hay interacciones entre las moléculas adsorbidas), el valor E es constante para el sistema de adsorción. Entonces, la ecuación se puede aplicar en todo el rango de cubrimiento de la monocapa, reescribiéndose así:

$$\theta = \frac{bp}{(1 + bp)} \quad (2.6)$$

Donde b , es el coeficiente de adsorción, que se relaciona con el valor positivo de la energía de adsorción, E , y la afinidad de las moléculas de gas con los sitios de adsorción:

$$b = k \exp(E/RT) \quad (2.7)$$

k , corresponde a la relación de los coeficientes de adsorción y desorción, α/β , de manera alternativa, b , también puede considerarse como una función de la entalpía y entropía de adsorción.

De modo que la ecuación de Langmuir toma la forma:

$$n = n_m \frac{bp}{(1 + bp)} \quad (2.8)$$

A bajas presiones, se relaciona con la ley de Henry, cuando se llega a un *plateau*, $\theta \rightarrow 1$, indica que hay llenado de la monocapa. Su forma lineal es:

$$p/n = 1/(n_m b) + p/n_m \quad (2.9)$$

n , corresponde a la cantidad de gas adsorbida a una presión de equilibrio p y n_m es la capacidad máxima de adsorción de la monocapa, también $\theta = n/n_m$

- **Modelo de Freundlich**

En este modelo se describen procesos de adsorción no ideales y reversibles donde se puede dar lugar a formación de monocapa o multicapa de modo que la energía de adsorción no es la misma ya que existen distintos centros de adsorción relacionados con la heterogeneidad de la superficie. De acuerdo a esto, los sitios activos más energéticos van a interactuar primero con el adsorbato, hasta que la energía de adsorción disminuya exponencialmente llegando al final del proceso de adsorción [143,144,147,149,151].

Actualmente, el modelo de Freundlich es ampliamente empleado para procesos de adsorción en sistemas heterogéneos, especialmente para compuestos orgánicos o adsorbatos bastante afines con el carbón activado [149], como es el caso de los adsorbatos de estudio.

La relación matemática que propone el modelo es:

$$n = K_f p^{1/n} \quad (2.10)$$

n es la cantidad adsorbida; K_f , la constante de Freundlich, asociada con la capacidad de adsorción; P corresponde a la presión de equilibrio y $1/n$ se relaciona con la intensidad de la interacción y la heterogeneidad de la superficie, si este parámetro se encuentra en un intervalo entre 0 y 1 [142–144].

- **Modelo de Dubinin – Radushkevich (DR)**

La teoría del llenado de microporos (TVFM) fue propuesta por Dubinin y tiene en cuenta la curva característica de la teoría de potencial de Polanyi [26,152,153]. Esta teoría se formuló para materiales adsorbentes de tipo carbonoso con estructuras microporosas homogéneas [95], allí se menciona que el volumen de microporo es el parámetro determinante para evaluar la capacidad de adsorción de un sólido microporoso [154] y que éste se llena asumiendo el adsorbato como un líquido debido a su potencial de adsorción [147].

Más adelante, Dubinin y Radushkevich formularon una ecuación para la curva característica relacionada con la fracción del llenado del volumen del microporo, basándose en la suposición que la distribución del tamaño del microporo sigue una distribución Gaussiana, de modo que [116]:

$$\frac{W}{W_0} = \exp[-AE^2] \quad (2.11)$$

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

La ecuación (2.11) es la forma lineal de la ecuación de Dubinin-Radushkevich, donde A corresponde a:

$$A = RT \log \frac{p^0}{p} \quad (2.12)$$

$$\log W = \log W_0 - \frac{1}{E_0^2} A^2 \quad (2.13)$$

$$\log W = \log W_0 - \frac{1}{E_0^2} \left(RT \log \frac{p^0}{p} \right)^2 \quad (2.14)$$

Al graficar $\log W$ frente a $\log^2(p^0/p)$ se genera una línea recta cuyo intercepto corresponde a $\log W_0$, que permite hallar el volumen de microporo. El va de la pendiente permite determinar la energía característica de adsorción (E_0), que se asocia a la energía del proceso.

2.2 Cinética de adsorción

A fin de investigar el mecanismo del proceso de adsorción y los posibles pasos del control de la velocidad tales como la transferencia de masa, difusión a través de los poros y procesos de reacciones químicas, los datos experimentales se han venido ajustando a modelos cinéticos. Existen varios modelos, sin embargo, para carbones activados unos de los modelos más utilizados son los de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y el modelo intrapartícula.

2.2.1 Modelo de pseudo primer orden (Lagergren, 1898)

Este modelo se describe de acuerdo a la ecuación de la siguiente reacción irreversible:



La ecuación cinética se basa en cinco suposiciones:

- La sorción solo ocurre en sitios localizados y no involucra interacción entre las sustancias sorbidas
- La energía de adsorción no depende de la cobertura de la superficie.
- La adsorción máxima corresponde a una monocapa saturada de adsorbentes en la superficie adsorbente.
- La concentración del adsorbato se considera constante.
- La adsorción de iones metálicos en los carbones activados se rige por una ecuación de velocidad de primer orden.

Entonces, la velocidad de adsorción se puede describir como:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_{(t)}) \quad (2.16)$$

Si se integra la ecuación de acuerdo a las condiciones límites $q=0$ y $t=0$ y $q=q_e$ y $t=t$, se obtiene:

$$\log(q_e - q_{(t)}) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (2.17)$$

Esta es la forma lineal de la ecuación donde k_1 corresponde a la constante de la velocidad de adsorción (s^{-1}), q_e la cantidad adsorbida en el equilibrio ($mg\ g^{-1}$) y $q_{(t)}$ a la cantidad adsorbida en un instante t [155–159]:.

2.2.2 Modelo de pseudo segundo orden (Ho et al., 1996; Ho and McKay, 1999)

Este modelo se describe de acuerdo a la ecuación de la siguiente reacción irreversible:



Las suposiciones son casi las mismas que para el modelo de pseudo primer orden, excepto que el proceso se rige por una ecuación de velocidad de segundo orden, presentando mejores correlaciones con los datos experimentales.

La velocidad de adsorción se puede escribir como:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q(t))^2 \quad (2.19)$$

Si se integra la ecuación de acuerdo a las condiciones límites $q=0$ y $t=0$ y $q=q_e$ y $t=t$, se obtiene:

$$\frac{t}{q(t)} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.20)$$

Esta es la forma lineal de la ecuación donde k_2 corresponde a la constante de la velocidad de adsorción ($\text{mgs}^{-1}\text{g}^{-1}$), q_e la cantidad adsorbida en el equilibrio (mg g^{-1}) y $q(t)$ a la cantidad adsorbida en un instante t [155–159]:

2.2.3 Modelo de difusión intrapartícula

Existe la posibilidad de que el adsorbato se difunda en los poros interiores del adsorbente después de ser adsorbido inicialmente en la superficie del mismo. Por lo tanto, el modelo cinético propuesto por Weber y Morris en 1963 se usa para investigar la adsorción para la difusión intrapartícula:

$$q(t) = k_d t^{1/2} + \delta \quad (2.21)$$

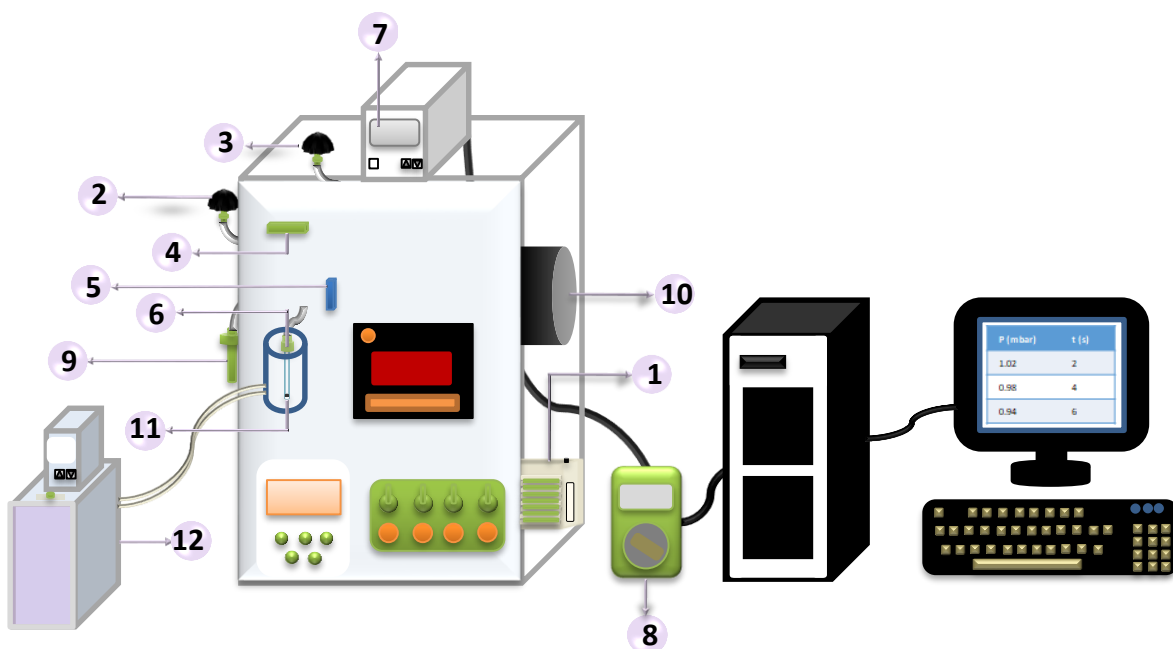
Donde k_d es la constante de la difusión intrapartícula, δ , es el intercepto de la recta que es proporcional al espesor de la capa limitante. La técnica más común para identificar el mecanismo del proceso de adsorción es el gráfico de difusión intrapartícula que expresa la relación entre la capacidad de adsorción ($q(t)$) y el tiempo $t^{1/2}$. La gráfica de $q(t)$ en función del tiempo $t^{1/2}$ presenta una pendiente de donde se determina la constante de difusión intrapartícula, k_d , si la recta pasa por el origen, entonces la difusión intrapartícula será el único proceso limitante de la velocidad [155,156,158].

2.3 Experimentación

2.3.1 Determinación de las isothermas de adsorción desde fase gas de los compuestos orgánicos sobre carbones activados modificados.

Los adsorbatos fueron benceno, tolueno, ciclohexano y hexano y se adsorbieron en las cinco muestras de carbono previamente mencionadas en el capítulo 1. El proceso se realizó en un sortómetro de construcción local que se muestra en la Figura 2-2 cuyas partes se encuentran respectivamente numeradas. Los números que se van a mencionar a continuación y se encuentran entre paréntesis corresponden a cada una de las partes del sortómetro ilustradas en la Figura.

Figura 2-2. Diagrama del sortómetro empleado para las determinaciones de adsorción desde fase gas [160]



El sortómetro está hecho de acero inoxidable y tiene una bomba de vacío (marca Pfeiffer) (1) que permite alcanzar presiones cercanas a 3×10^{-2} mbar. A su vez, el equipo tiene cinco válvulas que controlan la presión del sistema (medida por medio de un sensor digital) y el paso del adsorbente o de vacío: válvula de venteo (2), válvula de vacío (3), válvula del

adsortivo (4) y las válvulas que controlan el paso de adsorbato o vacío a la muestra (5 y 6).

La recolección de datos se realiza en un software Extech, que captura la variación de la presión en términos de voltaje en función del tiempo, ya que el sistema cuenta con un transductor de presión. Estos valores de voltaje son capturados con un multímetro (8) y posteriormente, por medio de una curva de calibración se obtienen de nuevo las variaciones de presión en función del tiempo para construir las isothermas.

Para realizar las isothermas, primero se toman 10 mL del adsorbato en fase líquida y se disponen en una celda que se ensambla al equipo (9), luego con la ayuda de un termostato se congela el adsorbato para poder evacuar el aire que quedó en la tubería o en la celda, esto se hace abriendo y cerrando continuamente la válvula del adsortivo (4) hasta que no haya variaciones de presión. Luego, con ayuda del termostato se calienta levemente la celda para favorecer la formación de vapor del solvente y se abre la válvula del adsortivo (4) para que éste se desplace por las tuberías y llegue al tanque (10) que se encuentra previamente en un rango de temperatura entre 373 y 393 K para asegurar que el solvente orgánico se encuentre en fase de vapor para el proceso de adsorción.

De manera alterna, en una celda de vidrio se toma 1,000 g de carbón activado, se ensambla al equipo (11) y se desgasifica la muestra (se abren las válvulas 3, 5 y 6) a 453 K por 24 h.

Una vez la muestra se encuentre desgasificada, se regula la presión para realizar el primer punto de la isoterma (cercano a 3×10^{-2} mbar), se abren las válvulas de la muestra (5 y 6) y se captura el cambio de la presión en función del tiempo hasta que esta se mantenga constante, repitiendo el proceso hasta llegar a la presión de saturación del adsortivo. Las isothermas se determinaron a 263 K con la ayuda de un termostato (marca Cole Parmer) que mantuvo la temperatura constante (12).

2.3.2 Determinación de los ensayos cinéticos

Se toma 1,000 g de la muestra de carbón activado y se realiza el proceso de adsorción con cada uno de los adsorbatos de acuerdo a la metodología descrita anteriormente en

2.3.1, haciendo lecturas de la presión del sistema en diferentes lapsos de tiempo hasta llegar a la presión de saturación, para luego calcular la cantidad adsorbida en los tiempos registrados.

2.4 Resultados y discusión

2.4.1 Isotermas de adsorción desde fase gas de los compuestos orgánicos sobre carbones activados modificados

De acuerdo a las determinaciones realizadas en el sortómetro se obtuvieron 20 isotermas correspondientes a los cuatro adsorbatos (benceno, tolueno, ciclohexano y hexano) sobre las cinco muestras (CG, CG1173, CON, CON723 y CON1023), las cuales expresan la cantidad adsorbida (mmol g^{-1}) con respecto a la presión relativa, los datos de las isotermas de adsorción tienen una incertidumbre de $1 \times 10^{-4} \text{ mmol g}^{-1}$. Posteriormente, estas isotermas se ajustaron a los modelos de Langmuir, Freundlich y Dubinin-Radushkevich; con el modelo de Langmuir se evaluaron la capacidad máxima adsorbida en la monocapa (n_m), el valor de la constante (b) y el coeficiente de correlación (R^2); con el de Freundlich se determinó la constante (K_f), el parámetro $1/n$ y el coeficiente de correlación, mientras que con el de Dubinin-Radushkevich se calcularon el volumen de microporo (W_o), la energía característica de adsorción (E_o) y el producto $E_o W_o$.

En la Figura 2-3 se encuentran las isotermas de adsorción desde fase gas de benceno sobre los cinco sólidos y su ajuste a los modelos de Langmuir (línea sólida) y Freundlich (línea punteada), mientras que en la Tabla 2-1 se muestran los resultados de los ajustes a los modelos en mención con sus respectivos parámetros.

Figura 2-3. Isotermas de adsorción desde fase gas de benceno sobre las muestras de carbón activado y los respectivos ajustes a los modelos de Langmuir y Freundlich

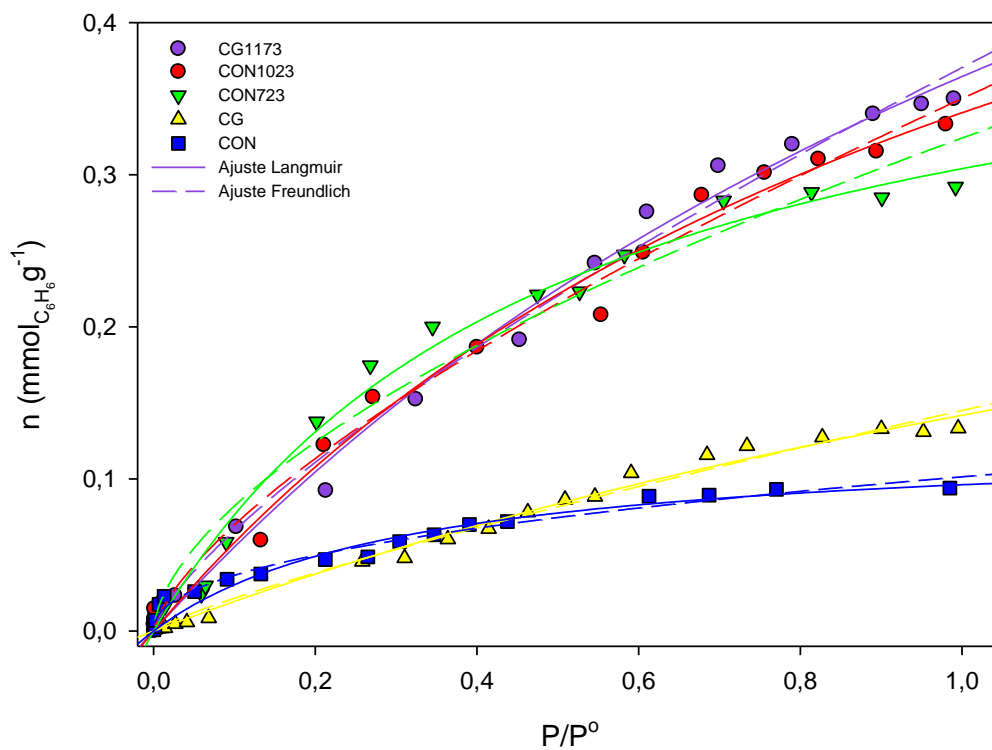


Tabla 2-1. Parámetros correspondientes al ajuste a los modelos de Langmuir y Freundlich de las isothermas de adsorción desde fase gas de benceno sobre las muestras de carbón activado

Modelo	Parámetro	CG1173	CON1023	CON723	CG	CON
Langmuir	n_m (mmol g^{-1})	0,963	0,740	0,454	0,204	0,126
	b (mbar $^{-1}$)	0,609	0,853	2,030	2,297	3,175
	R^2	0,993	0,991	0,991	0,993	0,956
Freundlich	$1/n$	0,749	0,700	0,596	0,826	0,442
	K_i (mmol $g^{-1} \cdot mbar^{-1}$)	0,370	0,350	0,324	0,145	0,101
	R^2	0,992	0,990	0,975	0,989	0,983

En las isotermas de la Figura 2-3 se puede evidenciar una diferencia marcada entre la capacidad de adsorción de los carbones activados modificados térmicamente con respecto a la muestra de partida y la muestra oxidada sin tratamiento térmico, siendo mayor la cantidad adsorbida en la muestra CG1173, seguida de CON1023 y CON723; esto también se corrobora con la información de la Tabla 2-1, donde el parámetro n_m obtenido a través del ajuste al modelo de Langmuir obedece al siguiente orden: CG1173>CON1023>CON734>CG>CON y a su vez, el parámetro K_f (asociado a la capacidad de adsorción de acuerdo a lo postulado por Freundlich) también guarda este orden de magnitud; así mismo, se puede decir que se trata de muestras de carácter heterogéneo tal como lo indica el parámetro $1/n$ del modelo de Freundlich puesto que todos los valores son menores a 1.

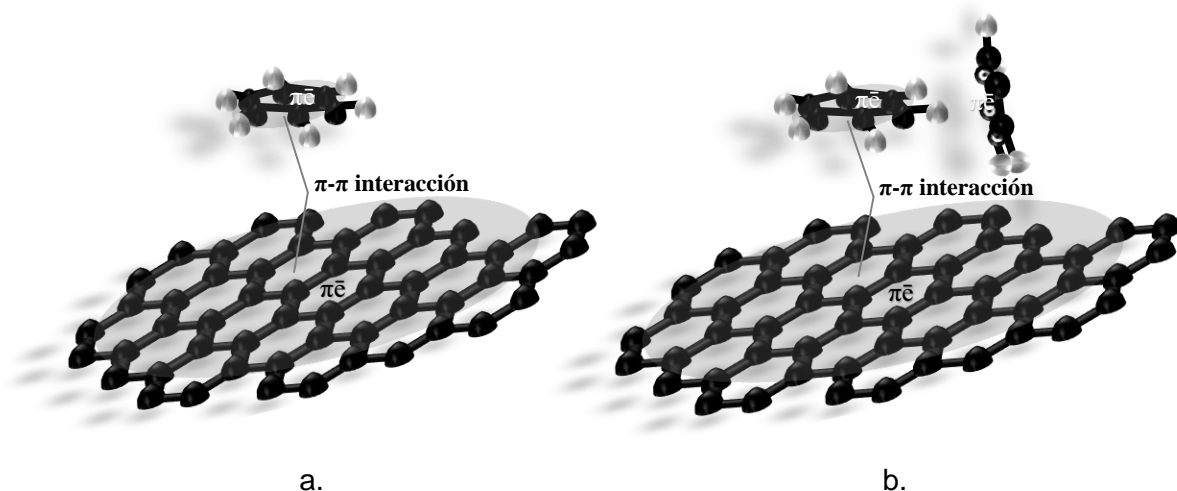
Este comportamiento puede generarse debido a dos razones: la estructura porosa y las características químicas de los carbones activados. En cuanto a la estructura porosa se presenta una mayor adsorción en CG1173 porque es el sólido con mayor porcentaje de microporosidad que es justamente donde hay una mayor adsorción de las moléculas debido al potencial de adsorción, a su vez muestra la mayor área para todas las muestras de acuerdo a los modelos BET y QSDFT, también contiene un ancho de poro de 8,89 Å de acuerdo al modelo QSDFT, donde el mayor volumen de distribución de tamaño de poro es menor a 10 Å. Estos tamaños de poro permiten que el benceno ingrese sin restricciones de tipo físico ya que todas las dimensiones del benceno son menores a ese ancho de poro promedio ($x = 6.628$ Å, $y = 7.337$ Å, $z = 3.277$ Å) y a la distribución que se muestra en la Figura 1-5. Mientras que la menor capacidad de adsorción la presenta la muestra CON porque es la muestra con menor área superficial, menor volumen de microporo, uno de los menores valores de ancho de poro (7,85 Å) y menor cantidad de porosidad con un ancho de poro inferior a 10 Å.

De acuerdo a determinaciones realizadas a través de cálculos DFT y simulaciones Monte Carlo se podría sugerir que la organización del benceno dentro de la estructura porosa del carbón activado una vez ingresa se puede dar de varias maneras dependiendo el tamaño del poro (Figura 2-4: Las esferas negras representan los átomos de carbono y las blancas los de hidrógeno; el área sombreada representa la densidad electrónica de electrones π del tolueno y del plano basal): cuando el tamaño es inferior a 7 Å, las moléculas de benceno

se organizan de forma paralela a las paredes del poro debido a que el tamaño del poro es muy pequeño para que el hidrocarburo se oriente de otra manera; cuando el tamaño del poro es cercano a 10 Å las moléculas del adsorbato adoptan una orientación perpendicular con respecto a las paredes de los poros organizándose en forma de "T", esto es debido a que con esta orientación se favorecen las interacciones de tipo cuadrupolar. En poros con tamaño superior a 14 Å se pueden dar los dos tipos de orientación, paralelo y perpendicular[161–163]. De acuerdo a ello, se puede decir que al inicio, se llenarán los poros hasta formar una monocapa, donde las moléculas de benceno se orientarán principalmente de manera paralela al poro; luego, cuando se haya formado una monocapa, se empezará a generar adsorción en multicapa en los poros de mayor tamaño, donde inicialmente se dará una orientación de las moléculas en forma de "T" y si hay el poro aún cuenta con espacio suficiente para adsorber otra molécula ésta se podrá organizar tanto de manera perpendicular como paralela y este proceso se dará hasta llegar a la presión de saturación.

En cuanto a las características químicas de los sólidos, los resultados obtenidos de la caracterización de grupos superficiales y carácter ácido o básico de las muestras también favorecen el proceso de adsorción de benceno sobre CG1173. Esto es debido a que es la muestra con menor contenido de grupos oxigenados de carácter ácido y a su vez mayor basicidad, que como se mencionó en el capítulo anterior se asocia al contenido de electrones π . Lo cual hace, que si la molécula se orienta de manera paralela cuando el tamaño de poro es pequeño se va a presentar una fuerte interacción entre el adsorbente y el adsorbato y va a favorecer un aumento de la cantidad adsorbida de benceno gracias a las fuerzas de atracción entre los electrones π de la molécula de benceno y los del carbón activado, haciendo que tiendan a apilarse. Cuando aumenta el tamaño de poro se da la orientación en forma de "T" puesto que se favorece la interacción electrostática entre la nube de electrones π cargados negativamente ubicada en el centro del anillo y el hidrógeno parcialmente positivo de la molécula subsecuente[161–163].

Figura 2-4. Vista superior de la posible interacción entre el carbón activado y benceno para un tamaño de poro menor a 7 Å (a) y cercano a 10 Å (b) [161–163]



En la Figura 2-5 se encuentran las isotermas de adsorción desde fase gas de tolueno sobre los cinco sólidos y su ajuste a los modelos de Langmuir (línea sólida) y Freundlich (línea punteada), mientras que en la Tabla 2-2 se muestran los resultados de los ajustes a los modelos en mención con sus respectivos parámetros.

Figura 2-5. Isotermas de adsorción desde fase gas de tolueno sobre las muestras de carbón activado y los respectivos ajustes a los modelos de Langmuir y Freundlich

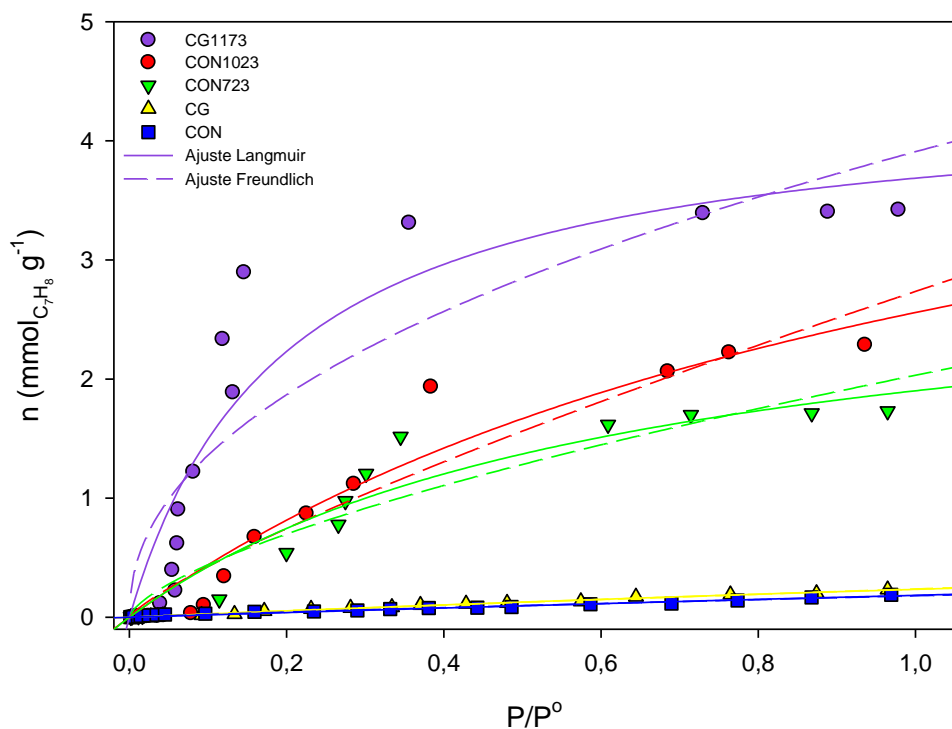


Tabla 2-2. Parámetros correspondientes al ajuste a los modelos de Langmuir y Freundlich de las isoterma de adsorción desde fase gas de tolueno sobre las muestras de carbón activado

Modelo	Parámetro	CG1173	CON1023	CON723	CG	CON
Langmuir	n_m (mmol g ⁻¹)	4,403	4,390	3,102	2,030	1,774
	b (mbar ⁻¹)	5,143	1,312	1,585	0,134	0,115
	R^2	0,860	0,970	0,944	0,995	0,983
Freundlich	$1/n$	0,863	0,808	0,716	0,930	0,885
	K_f (mmol g ⁻¹ * mbar ⁻¹)	9,235	2,736	2,036	0,241	0,181
	R^2	0,834	0,933	0,894	0,995	0,986

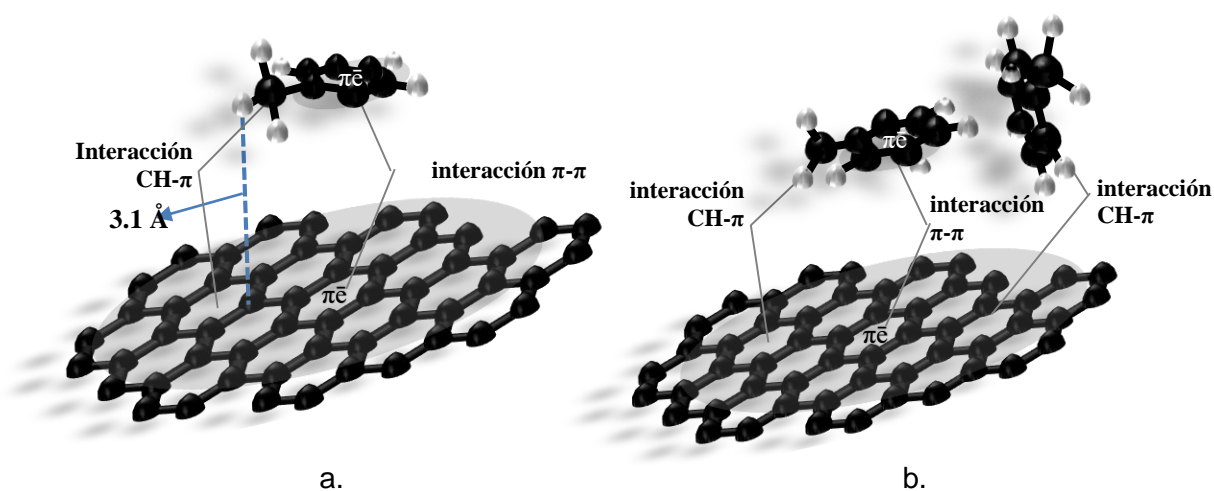
En las isotermas de la Figura 2-5 se puede evidenciar la misma correlación que se encontró con las isotermas de benceno. Las muestras CG y CON presentan la menor capacidad de adsorción con respecto a las muestras sometidas a modificación térmica, también siguen el mismo orden frente a la cantidad adsorbida determinada por el modelo de Langmuir: CG1173>CON1023>CON734>CG>CON; este mismo orden se sigue para la constante de Freundlich que también se relaciona con la capacidad de adsorción. En cuanto al parámetro b , asociado con la energía de adsorción, también es menor para las muestras CG y CON (las de menor capacidad de adsorción) y todas las muestras presentan un carácter heterogéneo de acuerdo al parámetro $1/n$. Las isotermas presentan un buen ajuste a los dos modelos, siendo la isoterma tolueno-CG1173 la que presenta el menor coeficiente de correlación para ambos (0.860 y 0.834).

En proceso de adsorción de tolueno sobre las muestras de carbón activado ocurre un proceso similar al del benceno, ya que C_7H_8 contiene también electrones π deslocalizados que van a interactuar con los electrones π ubicados en las capas gráficas. Debido a que la presencia de grupos carboxílicos aumenta la hidrofiliidad de los carbones activados [164] y las muestras CG y CON presentan el mayor contenido de estos grupos de acuerdo a las determinaciones Boehm presentadas en la Tabla 1-5 y las distribuciones de pK_a de la Tabla 1-6, esto hará que haya una menor interacción con el tolueno que es un compuesto de carácter hidrofóbico. A su vez, las áreas superficiales y los volúmenes de poro de estas dos muestras son menores que para los demás sólidos, lo que se traduce en una menor cantidad de poros disponibles para la adsorción y por ende una menor capacidad de adsorción.

En cuanto a la posible organización del tolueno cuando ingresa a la estructura porosa, de acuerdo a determinaciones por medio de cálculos DFT y simulaciones Monte Carlo se ha planteado que debido a que el tolueno y el material carbonoso tienen estructuras aromáticas se da una interacción de apilamiento π - π entre ellos, lo que aumenta las fuerzas dispersivas entre el adsorbato y el adsorbente, aún más cuando el grupo metil incrementa la densidad de electrones π y también genera una interacción de tipo CH- π [165], dando lugar a un proceso de fisisorción donde el tolueno muestra una orientación planar paralela al sólido con una distancia de 3.211 Å entre el hidrógeno del metil y la estructura del carbón activado[160,166]. Al igual que el benceno, cuando el tamaño de

poro es menor a 7 Å, la organización es paralela a las paredes del poro; cuando es cercano a 10 Å la orientación puede ser perpendicular pero con los grupos metil lejanos entre sí y cuando es mayor a 14 Å, se pueden presentar las dos orientaciones[161]. La vista superior de la posible interacción entre el carbón activado y tolueno para un tamaño de poro menor a 7 Å (a) y cercano a 10 Å (b) se encuentra en la Figura 2-6. De acuerdo a lo anterior, se puede decir que el proceso de adsorción es bastante similar al que ocurre con el benceno, de modo que al inicio, se llenarán los poros hasta formar una monocapa, donde las moléculas de tolueno se orientarán mayoritariamente de manera paralela al poro; luego, cuando se haya generado la monocapa, ocurrirá adsorción en multicapa en los poros de mayor tamaño, donde la disposición de las moléculas será con una paralela al poro donde el metil se oriente girado 30° y otra molécula de tolueno orientada perpendicular al poro donde el metil también se oriente girado a 30° y con dirección opuesta a la ubicación del metil de la otra molécula (Figura 2-6,b); finalmente, si hay poros que puedan albergar más moléculas de adsorbato, éstas se podrán organizar tanto de manera perpendicular como paralela y este proceso ocurrirá hasta llegar a la presión de saturación.

Figura 2-6. Vista superior de la posible interacción entre el carbón activado y tolueno para un tamaño de poro menor a 7 Å (a) y cercano a 10 Å (b) [161–163]



En la Figura 2-7 se encuentran las isotermas de adsorción desde fase gas de ciclohexano sobre los cinco sólidos y su ajuste a los modelos de Langmuir (línea sólida) y Freundlich

(línea punteada), mientras que en la Tabla 2-3 se muestran los resultados de los ajustes a los modelos en mención con sus respectivos parámetros.

Figura 2-7. Isotermas de adsorción desde fase gas de ciclohexano sobre las muestras de carbón activado y los respectivos ajustes a los modelos de Langmuir y Freundlich

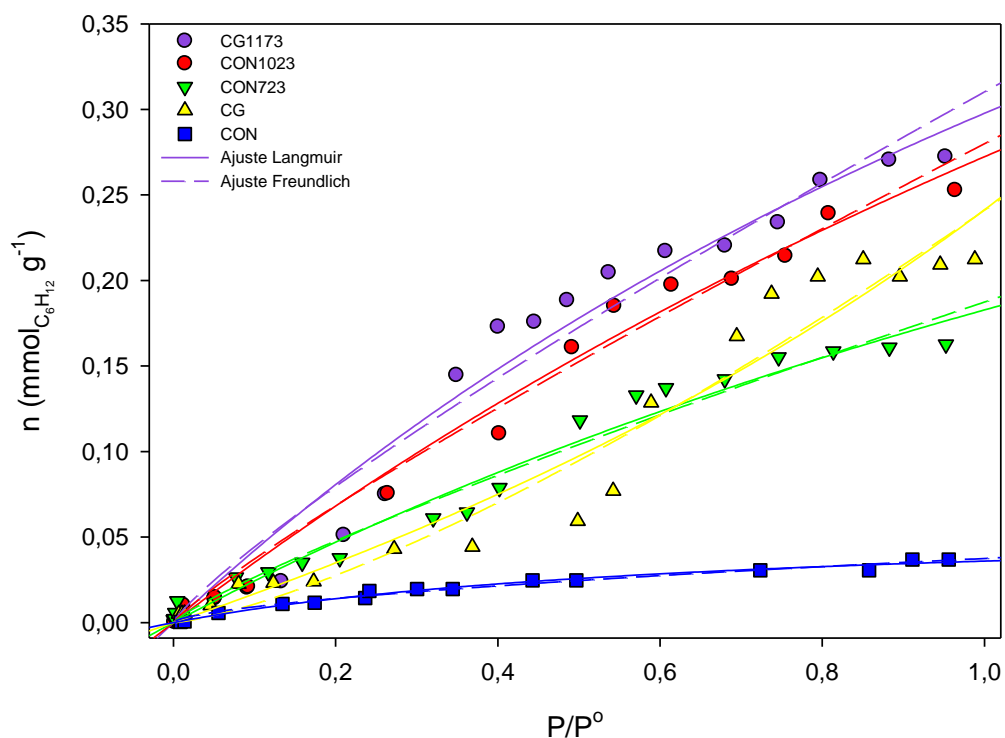


Tabla 2-3. Parámetros correspondientes al ajuste a los modelos de Langmuir y Freundlich de las isotermas de adsorción desde fase gas de ciclohexano sobre las muestras de carbón activado

Modelo	Parámetro	CG1173	CON1023	CON723	CG	CON
Langmuir	n_m (mmol g^{-1})	0,908	0,829	0,657	-	0,059
	b (mbar $^{-1}$)	0,488	0,459	0,385	-	1,542
	R^2	0,970	0,988	0,978	-	0,984
Freundlich	$1/n$	0,845	0,876	0,849	1,348	0,609

	K_f (mmol g^{-1} *mbar $^{-1}$)	0,310	0,280	0,187	0,241	0,037
	R^2	0,961	0,985	0,977	0,956	0,981

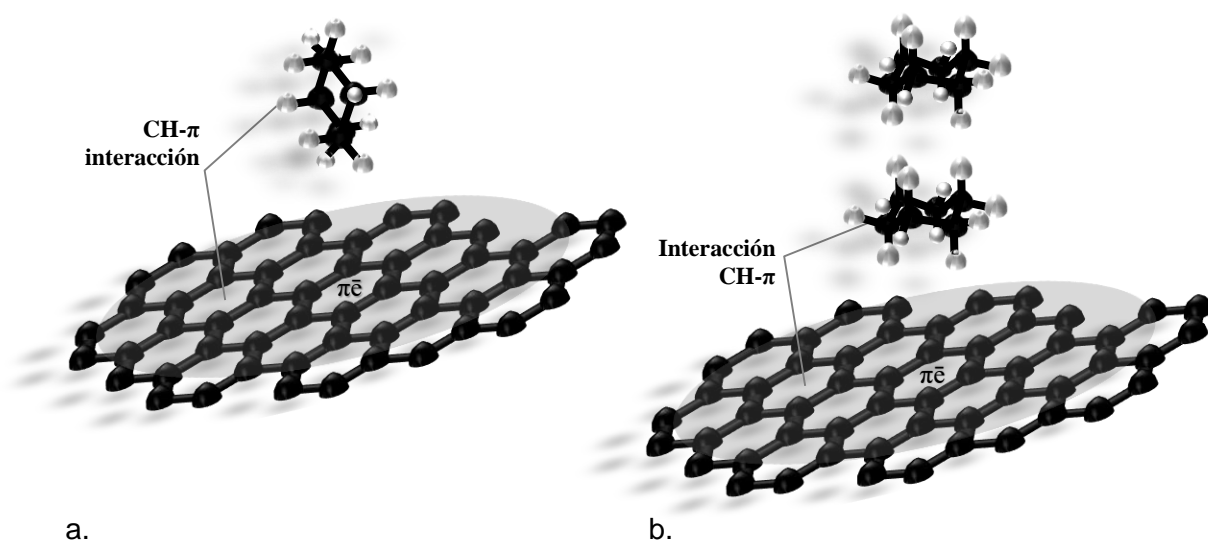
En cuanto a la capacidad de adsorción se tiende a mostrar una disminución de este parámetro frente a los valores obtenidos para los compuestos aromáticos, donde, de nuevo, la capacidad de adsorción es mayor para los compuestos modificados térmicamente y este parámetro aumenta casi un 10% cuando se incrementa la temperatura de tratamiento térmico de 1023 K a 1173 K; mientras que si solo se realiza modificación química con ácido nítrico y no se realiza tratamiento térmico a la muestra ya sea a 723 o 1023 K, ésta puede generar capacidades de adsorción entre 11 veces y 14 veces menores. Esto también se correlaciona con K_f que es mayor para CG1173 y CON1023 y su menor valor es para la muestra CON. A su vez, todas las muestras presentan un carácter heterogéneo de acuerdo al parámetro $1/n$; excepto para la muestra CG, cuya isoterma tampoco se ajusta al modelo de Langmuir, mientras que las demás presentan un buen ajuste a los dos modelos.

Lo anterior ocurre debido a lo que se viene describiendo anteriormente, ya que las muestras CG1173 y CON1023 son aquellas con mayores parámetros texturales favorecen el ingreso del adsorbato y debido a que también presentan menor cantidad de grupos oxigenados, principalmente de naturaleza ácida, se favorece el carácter hidrófobo de las muestras de modo que presentarán más afinidad para interactuar con un hidrocarburo como el ciclohexano. Mientras que el hecho de que CON contenga menor área superficial, menor volumen de poro y mayor carácter ácido hace que esta muestra tienda no solo a generar menor disponibilidad en su porosidad para adsorber este COV sino que también presente menor afinidad con él, por tanto la capacidad de adsorción tenderá a presentar un detrimento.

En cuanto a la posible organización del ciclohexano cuando ingresa a la estructura porosa, de acuerdo a determinaciones por medio de cálculos DFT y simulaciones Monte Carlo se ha planteado que inicialmente se ubica en poros de tamaño inferior a 8 Å y la cantidad aumenta con el incremento de la presión relativa, también se encontró que si los poros son en forma de rendija las moléculas de ciclohexano tienden a orientarse de manera vertical

o inclinada a la superficie de los poros donde solo hay espacio para adsorción para una sola molécula ya que el poro es muy pequeño para adsorber más. Cuando el tamaño de poro se encuentra cercano a 10 Å el ciclohexano se puede organizar en forma de bicapa con un empaquetamiento hexagonal apilado paralelo a la superficie del poro. Mientras que si el tamaño del poro es cercano a 12 Å las moléculas se pueden orientar en bicapa pero con un poco de inclinación. La vista superior de la posible interacción entre el carbón activado y el ciclohexano para un tamaño de poro menor a 8 Å (a) y cercano a 10 Å (b) se encuentra en la Figura 2-8. De acuerdo a lo anterior, se puede decir que el proceso de adsorción inicia con un llenado en monocapa para los poros con tamaño inferior a 8 Å donde la orientación del ciclohexano es vertical o inclinada a la superficie del poro, luego se inicia el llenado en multicapa para los poros con tamaño cercano a 10 Å donde las moléculas de ciclohexano se organizan en una bicapa apilada de forma paralela al poro, finalmente los poros de tamaño similar o mayor a 12 Å se llenan también en multicapa donde la orientación de las moléculas de ciclohexano es en apilamiento pero con un poco de inclinación.

Figura 2-8. Vista superior de la posible interacción entre el carbón activado y el ciclohexano para un tamaño de poro menor a 8 Å (a) y cercano a 10 Å (b) [167]



En la Figura 2-9 se encuentran las isotermas de adsorción desde fase gas de hexano sobre los cinco sólidos y su ajuste a los modelos de Langmuir (línea sólida) y Freundlich (línea

punteada), mientras que en la Tabla 2-4 se muestran los resultados de los ajustes a los modelos en mención con sus respectivos parámetros.

Figura 2-9. Isotermas de adsorción desde fase gas de hexano sobre las muestras de carbón activado y los respectivos ajustes a los modelos de Langmuir y Freundlich

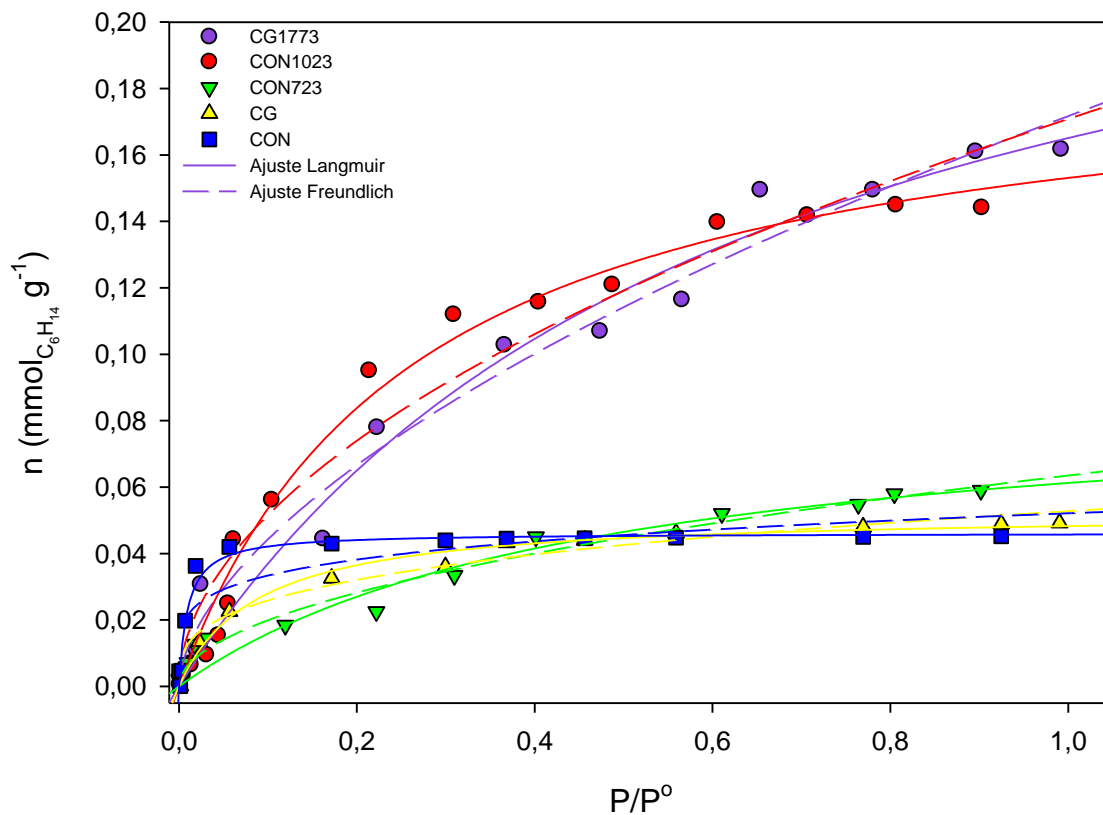


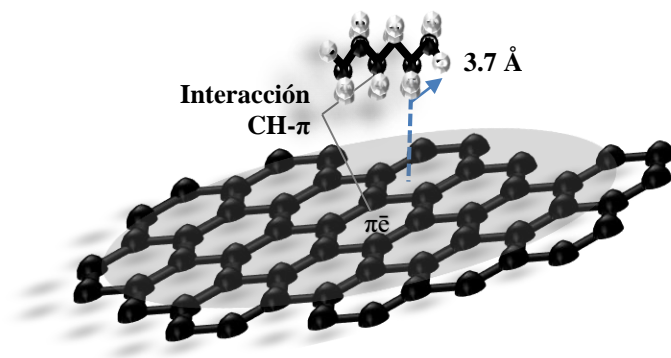
Tabla 2-4. Parámetros correspondientes al ajuste a los modelos de Langmuir y Freundlich de las isothermas de adsorción desde fase gas de hexano sobre las muestras de carbón activado

Modelo	Parámetro	CG1173	CON1023	CON723	CG	CON
Langmuir	n_m (mmol g^{-1})	0,269	0,193	0,090	0,052	0,046
	b (mbar^{-1})	0,627	0,261	0,463	0,087	0,010
	R^2	0,981	0,988	0,934	0,982	0,965
Freundlich	1/n	0,589	0,520	0,503	0,309	0,193
	K_f ($\text{mmol g}^{-1} * \text{mbar}^{-1}$)	0,172	0,171	0,064	0,053	0,052
	R^2	0.982	0.955	0.966	0.967	0.804

De acuerdo a las isothermas se presenta el comportamiento que se ha evidenciado con los anteriores adsorbatos, la mayor capacidad de adsorción la presentan los sólidos CG1173, CON1023 y CON723, mientras que ésta disminuye para las muestras de partida y la muestra CON, lo mismo ocurre con el parámetro b que se asocia con la energía de adsorción y con la constante de Freundlich, a su vez todos los sólidos presentan superficies de tipo heterogéneo de acuerdo a lo que menciona el parámetro 1/n. Esto confirma que la adsorción de hidrocarburos se favorece cuando hay una mayor área superficial, mayor volumen de poros (principalmente microporos) y cuando hay menor contenido de grupos oxigenados (máxime de carácter ácido) que favorecen la naturaleza hidrófoba del material. Si se comparan las capacidades de adsorción y las isothermas del hexano con las de los demás adsorbatos se evidencia que esta es la molécula que se adsorbe en menor proporción en los sólidos de trabajo, esto puede ser debido a su tamaño molecular y a la agrupación de sus átomos ya que su estructura elongada puede restringir su ingreso a los poros si no lo hace con la orientación que le permita ser adsorbido, por otro lado, al ser un compuesto alifático de cadena abierta presenta menor interacción con los carbones activados que los compuestos aromáticos ya que no cuenta con electrones π que pueden aumentar la interacción de tipo dispersivo entre la matriz carbonosa y el adsorbato.

En cuanto a la orientación que toma el hexano cuando ingresa a la estructura porosa se ha encontrado que esta molécula se alinea en forma paralela al poro con siete de sus hidrógenos apuntando a la superficie a una distancia de 3.69 Å mostrando interacciones de tipo CH- π [165]. También se ha encontrado que las moléculas de hexano tienden a ubicarse mayoritariamente en poros tipo rendija[167]. La vista superior de la posible interacción entre el carbón activado y el hexano se encuentra en la Figura 2-10.

Figura 2-10. Vista superior de la posible interacción entre el carbón activado y el hexano [165]

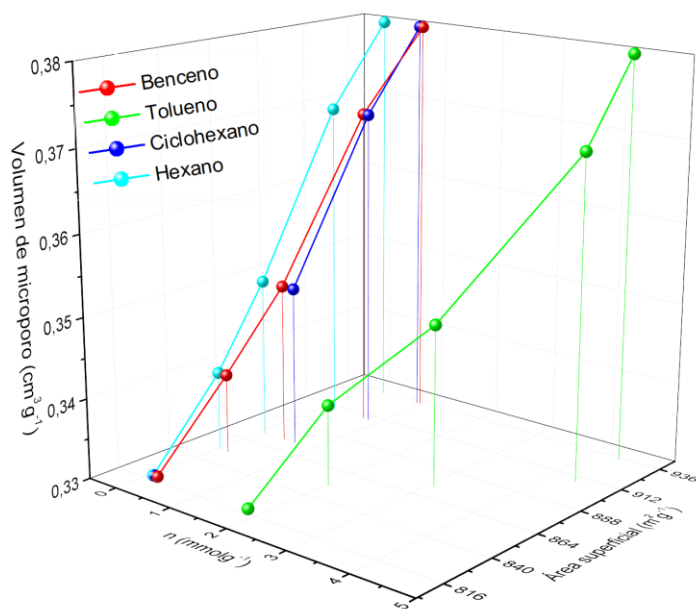


Cabe anotar que las capacidades de adsorción determinadas para las isotermas evaluadas y descritas en el presente capítulo con respecto a los cuatro adsorbatos se encuentran dentro de los datos reportados por la literatura, ya que los rangos de capacidad de adsorción de los COVs estudiados se encuentran entre 0,5 y 680 m^3g^{-1} donde los mayores valores los presentan el benceno y el tolueno en muestras sometidas a tratamiento térmico, lo cual concuerda con lo encontrado en este trabajo [168–177].

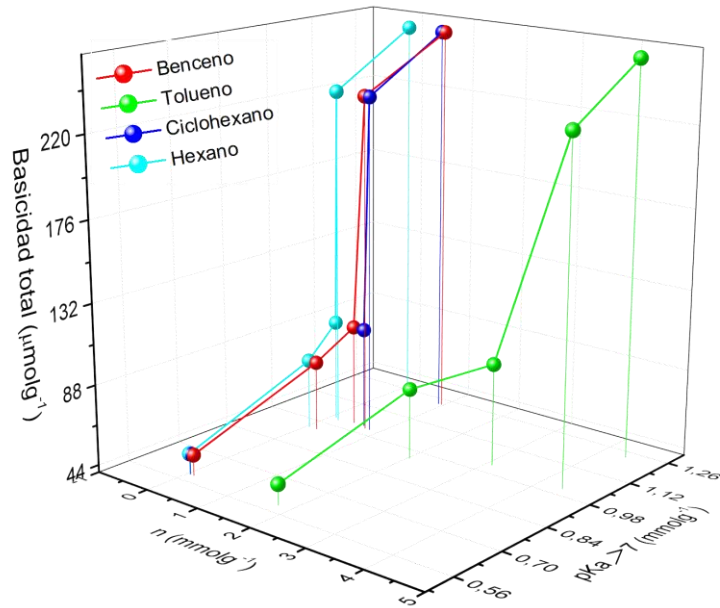
En la Figura 2-11 se presenta la correlación entre algunas características fisicoquímicas de los sólidos y su capacidad de adsorción. En la Figura 2-11 (a) se muestra el efecto del área superficial (m^2g^{-1}) y el volumen de microporo (cm^3g^{-1}) frente a la capacidad de adsorción evaluada por el modelo de Langmuir (mmol g^{-1}), mientras que en la Figura 2-11 (b) se muestra la influencia de la basicidad total de las muestras ($\mu\text{mol g}^{-1}$) y la concentración de grupos superficiales con $\text{p}K_a > 7$ con respecto a la capacidad de adsorción evaluada por el modelo de Langmuir (mmol g^{-1}). Se realizó la correlación de la Figura 2-11 (b) ya que, de acuerdo a la literatura, el contenido electrones π deslocalizados es uno de

los factores que puede generar basicidad en el carbón activado[86]; por ende, a mayor basicidad total probablemente hay una mayor concentración de electrones π deslocalizados los cuales son favorables para la interacción con los hidrocarburos, especialmente con los compuestos aromáticos[178]; a su vez, también se quería corroborar si había correlación frente a este parámetro obtenido por dos técnicas: las titulaciones Boehm y las titulaciones potenciométricas.

Figura 2-11. Correlación entre parámetros fisicoquímicos de las muestras y su capacidad de adsorción evaluada por el modelo de Langmuir. (a) Efecto del área superficial y el volumen de microporo frente a la capacidad de adsorción. (b). Efecto de la basicidad total y la concentración de grupos superficiales con $pK_a > 7$ con respecto a la capacidad de adsorción.



a.



b.

De acuerdo a la Figura 2-11 (a) se puede corroborar lo que se ha venido mencionando y es que cuando el sólido presenta mayores valores de volumen de microporo y área superficial la capacidad de adsorción del sólido aumenta, para todos los adsorbatos. Esto es debido a que un incremento en el área superficial propicia un mayor espacio para que se ubiquen los hidrocarburos[179], mientras que cuando se aumenta el volumen de microporo no solo aumenta la cantidad de poros disponibles para el proceso de adsorción, sino que también hay un alto potencial de adsorción que se genera en las paredes de los microporos que también acrecentará la interacción adsorbente-adsorbato[180].

En la Figura 2-11 (b) se ilustra que la química superficial del carbón activado también afecta el proceso de adsorción. Hay una correlación entre la evaluación del carácter básico a través de las titulaciones Boehm y las potenciométricas, donde este parámetro tiende a aumentar con la modificación térmica y disminuye con la modificación con ácido nítrico si no se realiza tratamiento térmico. Frente a su influencia en la capacidad de adsorción se evidencia que cuando el carácter básico de la muestra incrementa, la capacidad de adsorción se hace mayor. Esto también está relacionado con lo que se ha discutido previamente y es que el carácter básico de un carbón activado también se atribuye a la

presencia de electrones π deslocalizados ubicados en las capas gráficas, cuya contribución puede aumentar si se realizan modificaciones térmicas a mayores temperaturas ya que el tratamiento térmico genera la remoción de grupos oxigenados; además, debido a que la modificación térmica se llevó a cabo en atmósfera de nitrógeno, la hidrofobicidad del carbón activado probablemente aumentó a causa de la eliminación de grupos funcionales hidrófilos, lo cual favoreció la interacción con los adsorbatos y por ende aumentó la capacidad de adsorción de los mismos sobre la estructura porosa, máxime en los compuestos aromáticos gracias a que éstos también cuentan con electrones π deslocalizados[57,86,119,123–125].

2.4.2 Cinéticas de adsorción desde fase gas de los COVs sobre los carbones activados de trabajo

De acuerdo a los ensayos realizados se muestran los resultados para el proceso de cinética de adsorción de los cuatro adsorbatos sobre las muestras CG, CON y CG1173, puesto que CG es la muestra de partida, CON es la muestra que se modificó con HNO_3 , no tiene modificación térmica y presenta los parámetros texturales con menor magnitud así como mayor contenido de grupos ácidos y menor basicidad, mientras que CG1173 es la muestra que se modificó térmicamente a la mayor temperatura (sin tratamiento con ácido nítrico), presenta la menor cantidad de grupos ácidos, mayor basicidad y a su vez, los parámetros texturales con mayor magnitud.

A fin de caracterizar los datos experimentales éstos se ajustaron a los modelos cinéticos de pseudo primer y pseudo segundo orden, así como al modelo de difusión intraparticular para poder evaluar el mecanismo de difusión de los adsorbatos.

Las Figuras 2-12 (a,b,c) muestran el ajuste al modelo cinético de pseudo primer orden, las Figuras 2-13 (a,b,c) el ajuste al modelo cinético de pseudo segundo orden y las Figuras 2-14 (a,b,c) muestran el ajuste al modelo de difusión intrapartícula. La parte a de cada Figura ilustra los ajustes para los adsorbatos sobre la muestra CG1173, la parte b para CG y c para CON. Cada uno de ellos cuenta con una línea de tendencia para ilustrar dicho ajuste. Los coeficientes de correlación y los resultados de los parámetros evaluados se

encuentran en la Tablas 2-5 y 2-6. Cabe anotar que frente a los resultados encontrados en otros trabajos, los parámetros evaluados se encuentran dentro del rango reportado por otros investigadores [19,178,181–184].

Figura 2-12. Ajuste de los datos experimentales al modelo cinético de pseudo primer orden para la adsorción de benceno, tolueno, ciclohexano y hexano sobre la muestra CG1173 (a), CG (b) y CON (c)

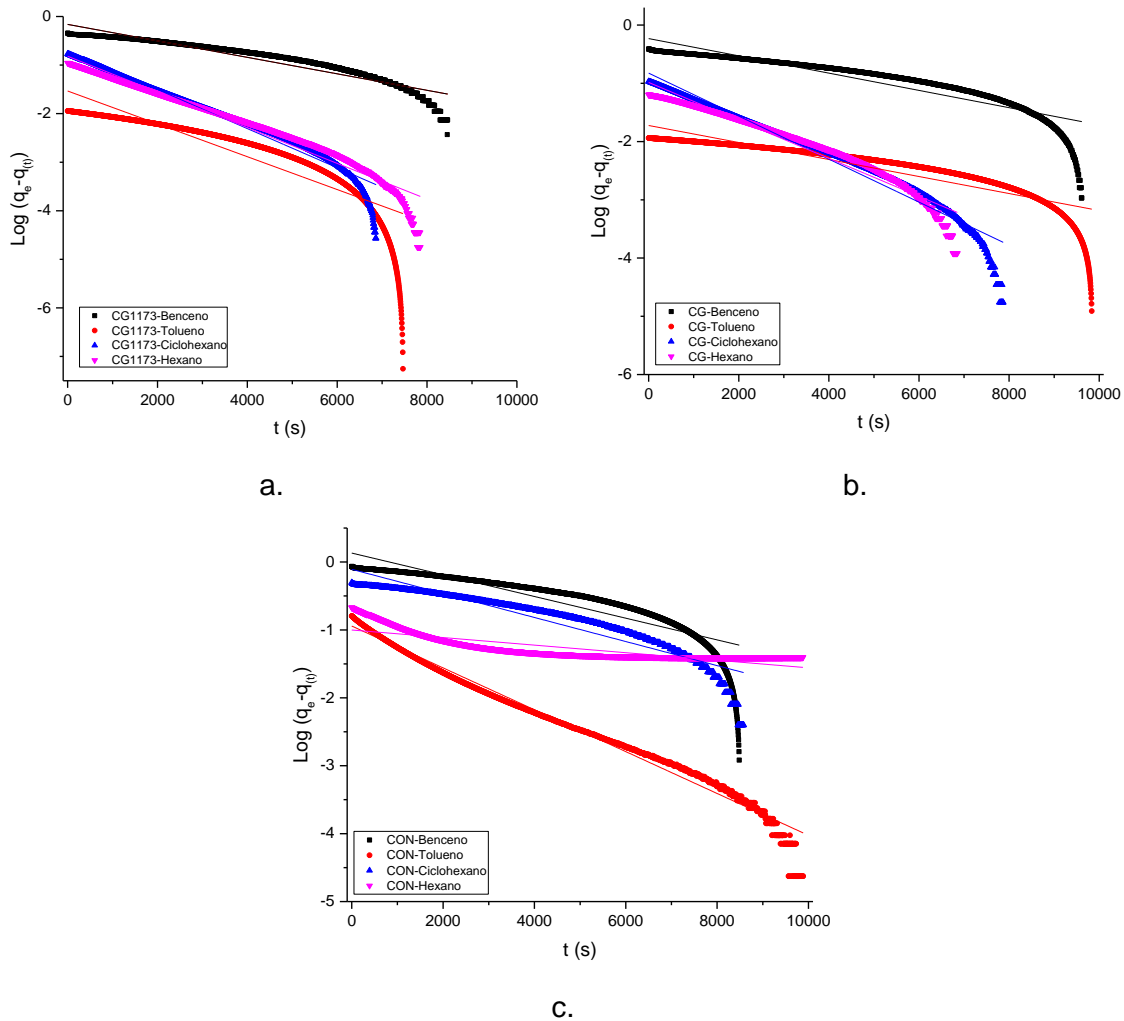
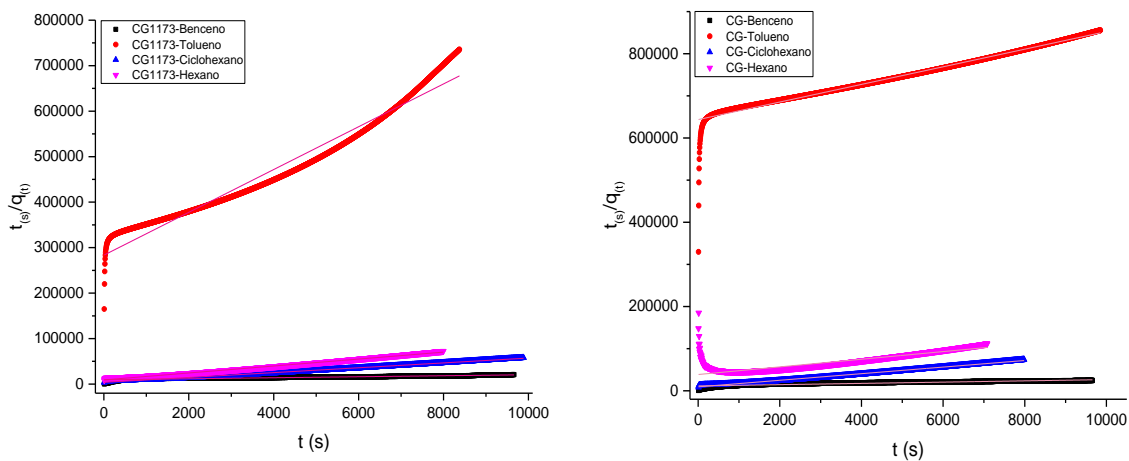
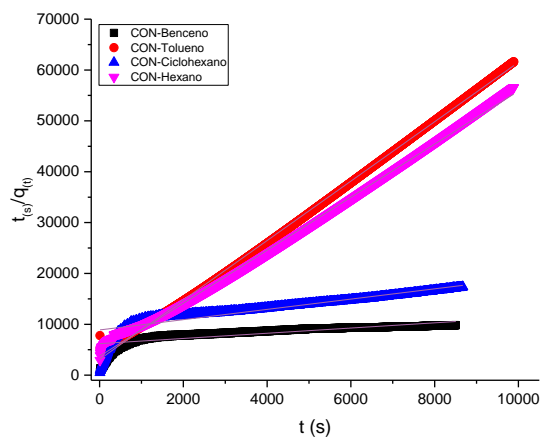


Figura 2-13. Ajuste de los datos experimentales al modelo cinético de pseudo segundo orden para la adsorción de benceno, tolueno, ciclohexano y hexano sobre la muestra CG1173 (a), CG (b) y CON (c).



a.

b.



c.

Figura 2-14. Ajuste de los datos experimentales al modelo de difusión intrapartícula para la adsorción de benceno, tolueno, ciclohexano y hexano sobre la muestra CG1173 (a), CG (b) y CON (c). Etapa 1: línea punteada color magenta; etapa 2: línea punteada roja; etapa 3: línea punteada negra.

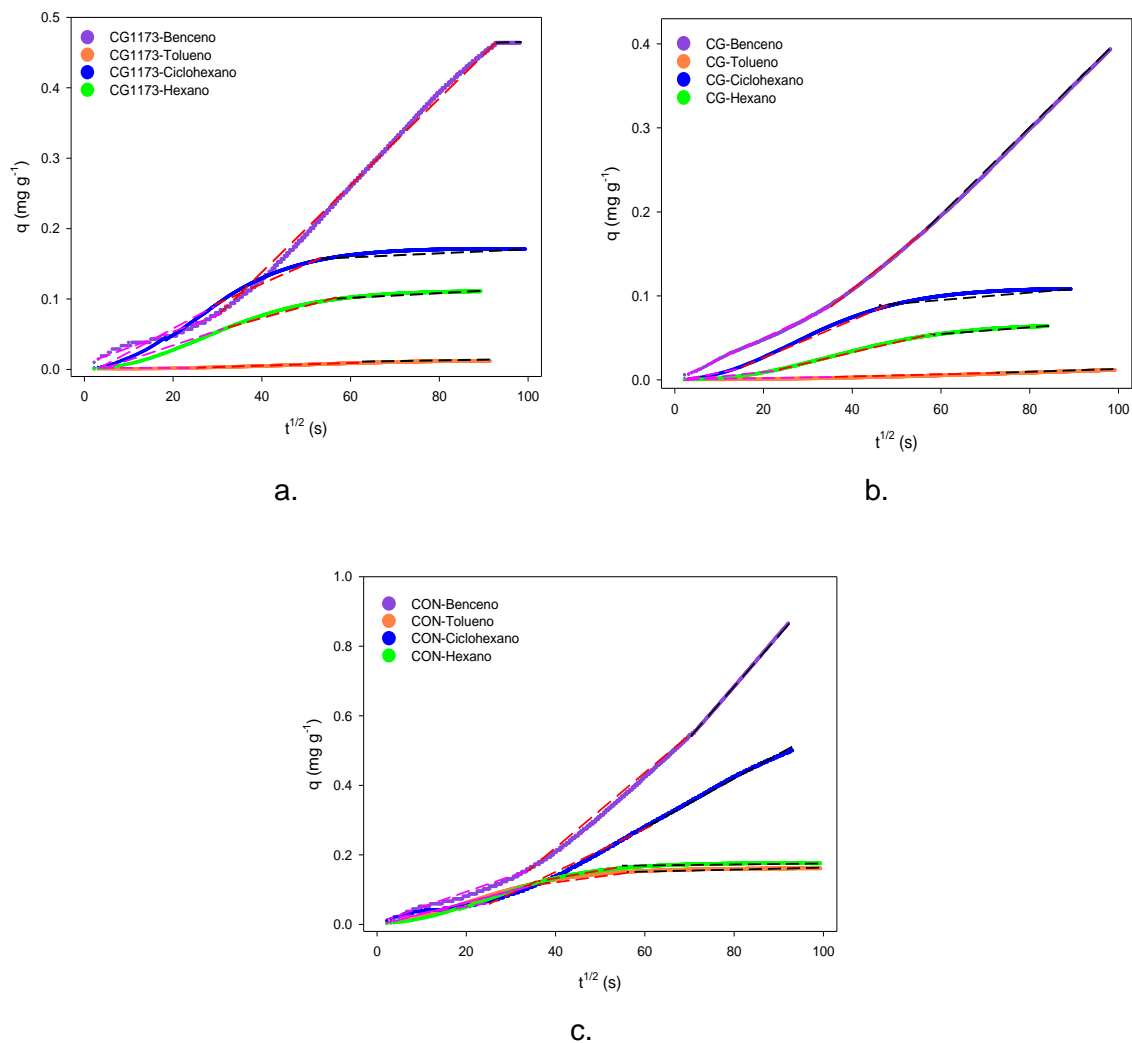


Tabla 2-5. Parámetros obtenidos de los modelos cinéticos de pseudo primer y pseudo segundo orden para la adsorción de benceno, tolueno, ciclohexano y hexano sobre las muestras CG1173, CG y CON.

Muestra	Adsorbato	Pseudo primer orden		Pseudo segundo orden	
		K_1 (s^{-1})	R^2	K_2 ($mg\ s^{-1}g^{-1}$)	R^2
CG1173	Benceno	0,000391	0,897	0,000129	0,863
CG1173	Tolueno	0,000779	0,785	0,00781	0,962
CG1173	Ciclohexano	0,000928	0,967	0,00745	0,997
CG1173	Hexano	0,000847	0,956	0,00638	0,995
CG	Benceno	0,000342	0,828	0,000195	0,854
CG	Tolueno	0,000336	0,807	0,00344	0,967
CG	Ciclohexano	0,000850	0,954	0,00649	0,995
CG	Hexano	0,000750	0,944	-	-
CON	Benceno	0,000368	0,789	0,0000423	0,677
CON	Tolueno	0,000710	0,980	0,0109	0,999
CON	Ciclohexano	0,000408	0,873	0,000115	0,813
CON	Hexano	0,000128	0,693	0,00726	0,997

- No ajusta al modelo

Tabla 2-6. Parámetros obtenidos del modelo de difusión intrapartícula para la adsorción de benceno, tolueno, ciclohexano y hexano sobre las muestras CG1173, CG y CON.

Muestra	Adsorbato	Difusión intrapartícula								
		k_{d1} ($mg\ s^{-1}g^{-1}$)	k_{d2} ($mg\ s^{-1}g^{-1}$)	k_{d3} ($mg\ s^{-1}g^{-1}$)	k_{d1} ($mg\ min^{-1}g^{-1}$)	k_{d2} ($mg\ min^{-1}g^{-1}$)	k_{d3} ($mg\ min^{-1}g^{-1}$)	$(R_1)^2$	$(R_2)^2$	$(R_3)^2$
CG1173	Benceno	0,00310	0,00130	0,00620	0,186	0,0780	0,372	0,931	0,800	0,994
CG1173	Tolueno	0,0000500	0,000100	0,000200	0,00300	0,00600	0,0120	0,968	0,994	0,960
CG1173	Ciclohexano	0,00280	0,00410	0,000300	0,168	0,246	0,0180	0,980	0,995	0,772
CG1173	Hexano	0,00110	0,00230	0,000400	0,0660	0,138	0,0240	0,971	0,995	0,884
CG	Benceno	0,00250	0,00390	0,00520	0,150	0,234	0,312	0,997	0,998	1,00
CG	Tolueno	0,0000600	0,000200	-	0,00360	0,0120	-	0,964	0,997	-
CG	Ciclohexano	0,00140	0,00210	0,000400	0,0840	0,126	0,0240	0,954	0,990	0,891
CG	Hexano	0,000600	0,00130	0,000500	0,0360	0,0780	0,0300	0,931	0,999	0,952
CON	Benceno	0,00440	0,0108	0,0147	0,264	0,648	0,882	0,979	0,997	1,00
CON	Tolueno	0,00370	0,00260	0,000300	0,222	0,156	0,0180	0,989	0,980	0,822
CON	Ciclohexano	0,00300	0,00250	0,00700	0,180	0,150	0,420	0,939	0,948	0,999
CON	Hexano	0,00390	0,00250	0,000300	0,234	0,150	0,0180	0,986	0,985	0,777

- No ajusta al modelo

De acuerdo a los parámetros observados en las Tablas 2-9 y 2-10 provenientes de los ajustes realizados a los modelos cinéticos de pseudo primer y pseudo segundo orden y difusión intrapartícula ilustrados en las Figuras 2-12 a 2-14 se puede evidenciar que con respecto a los modelos cinéticos hay un mayor ajuste al modelo de pseudo segundo orden con respecto al primero; sin embargo, los coeficientes de correlación son mucho mejores para el modelo de difusión intrapartícula.

De acuerdo al modelo de pseudo primer orden, todos los hidrocarburos se adsorben más rápido en CG1173 con respecto a las otras dos muestras porque este sólido, como se ha discutido anteriormente, presenta la mayor área superficial y el mayor volumen de microporo, lo que favorece el ingreso de las moléculas. En cuanto al modelo de pseudo segundo orden, la adsorción del benceno es más lenta para CON que para las demás muestras, para el tolueno la adsorción más lenta se da en la muestra CG y para el ciclohexano la adsorción es más rápida cuando ingresa al sólido CG1173 comparada con CG y CON, en el caso de CON el adsorbato que se adsorbe con mayor rapidez es el tolueno; probablemente no haya muchas correlaciones puesto que a pesar que se tengan algunos buenos R^2 lo que se ha encontrado en la literatura es que la adsorción de estos hidrocarburos es generalmente un proceso de adsorción física[185,186]; además hay un mayor ajuste al modelo de difusión intrapartícula, que se discutirá a continuación. Al comparar los datos de las constantes de ambos modelos se evidencia que la velocidad de los procesos es mayor si se contempla que la adsorción está determinada por la transferencia de masa más que por la adsorción química originada por la generación de enlaces químicos entre adsorbente y adsorbato, puesto que para la mayoría de los sistemas $k_1 > k_2$.

Debido a que es interesante obtener información de cómo es el mecanismo de difusión de las moléculas cuando entran en contacto con el adsorbente, los datos experimentales también se ajustaron al modelo de difusión intrapartícula (Figura 2-14, Tabla 2-6). Allí se evidencia que, para las tres etapas la molécula que ingresa más rápido es el benceno, excepto para la etapa 2 de la muestra CG1173.

En la primera etapa, la molécula que ingresa más rápido es el benceno para todas las muestras, lo cual puede ser debido principalmente a su tamaño, ya que la primera etapa

está regida por la difusión hacia la superficie disponible (generalmente la superficie externa no porosa) y solo para los sistemas CON-tolueno y CON-hexano representa la etapa más rápida del proceso de adsorción[19,182,187].

De acuerdo con los datos obtenidos para la segunda etapa, la velocidad aumenta para 9 de los 12 sistemas con respecto a la primera etapa, lo que quiere decir que hay una mayor rapidez en el proceso de adsorción que implica la interacción con los microporos frente a la interacción con la superficie externa[19], esto puede ser debido al alto porcentaje de microporosidad que presentan las muestras (entre 86,78% y 93,01%) y por ende, al potencial de adsorción de los mismos que hace que haya una gran fuerza de atracción entre la molécula y el poro[19,182,187].

Con respecto a la etapa tres, se presenta la particularidad de que es la etapa más rápida o más corta para todos los sistemas. Para 6 de los 12 sistemas es el proceso más lento y por ende, el que controla la velocidad global de adsorción[178]. Estos sistemas son aquellos donde el adsorbato es el hexano o el ciclohexano. En el caso del hexano ocurre en las tres muestras probablemente porque al ser un compuesto alifático de cadena abierta con estructura elongada puede presentar mayores restricciones para organizarse cuando se genera la formación de multicapa, que es lo que ocurre justamente en esta etapa del proceso de adsorción. El ciclohexano tiene menos restricciones de organización que el hexano, pero al no tener electrones π deslocalizados en su estructura, va a generar una menor interacción con la porosidad del sólido ya sea en la formación de monocapa o multicapa con respecto a un compuesto aromático. Estos compuestos aromáticos (benceno y tolueno) hacen parte de los sistemas para los cuales la etapa que se da con mayor rapidez es la etapa 3, principalmente para el benceno. Esto ocurre porque cuando hay un tamaño de poro mayor a 14 Å estas moléculas se pueden organizar tanto de forma paralela como perpendicular al eje; si lo hacen de forma paralela, tienden a agruparse de manera apilada aumentando así la interacción tipo π - π entre la molécula y la estructura del poro, lo cual probablemente hace más rápida la adsorción de estas moléculas ya que no solo depende del tamaño del poro sino también a las características de la química superficial del mismo, puesto que la adsorción del compuesto aromático no solo va a ocurrir porque hay disponibilidad para ingresar a la estructura porosa sino también porque se pueden generar interacciones de tipo dispersivo entre el orbital π de la capa gráfica

sobre los planos basales del carbono y la densidad electrónica del anillo del compuesto aromático [19,182,187].

2.5 Conclusiones

- El ajuste de las isotermas de adsorción desde fase gas de benceno, tolueno, ciclohexano y hexano sobre las cinco muestras de carbón activado al modelo de Langmuir presentó coeficientes de correlación entre 0,860 y 0,995, donde las capacidades de adsorción (n_m) se encontraron dentro de un rango entre 4,403 y 0,046 mmol g^{-1} . Las mayores capacidades de adsorción se obtuvieron para los compuestos aromáticos (tolueno y benceno), seguidos del compuesto alifático de cadena cerrada (ciclohexano) y por último el alifático de cadena abierta (hexano) en el siguiente orden con respecto a las muestras CG1173>CON1023>CON723>CG>CON.
- El ajuste al modelo de Freundlich generó R^2 entre 0,804-0,995, donde el parámetro K_f (asociado también a la capacidad de adsorción) presentó la misma tendencia observada para la capacidad de adsorción (n_m) mostrando correlación entre los dos modelos. Hay un carácter heterogéneo de las muestras de acuerdo al parámetro $1/n$ con valores entre 0,193 y 0,930.
- Cuando los compuestos aromáticos ingresan a la estructura porosa y el tamaño del poro es inferior a 7 Å, las moléculas de forma paralela a las paredes del poro; cuando el tamaño del poro es cercano a 10 Å las moléculas del adsorbato adoptan una orientación perpendicular con respecto a las paredes de los poros organizándose en forma de "T" (en el caso del tolueno con los grupos metil lejanos entre sí. En poros con tamaño superior a 14 Å se pueden dar los dos tipos de orientación, paralelo y perpendicular.
- Cuando el ciclohexano ingresa a la estructura porosa con tamaño menor 8 Å, la orientación del ciclohexano es vertical o inclinada a la superficie del poro; cuando el tamaño es cercano a 10 Å las moléculas se organizan en una bicapa apilada de forma paralela al poro, para los poros de tamaño similar o mayor a 12 Å la orientación de las moléculas es en apilamiento, pero con un poco de inclinación.

- Cuando el hexano entra a la estructura porosa se alinea en forma paralela al poro con siete de sus hidrógenos apuntando a la superficie, ubicándose mayoritariamente en poros tipo rendija.
- Tanto las propiedades físicas como químicas del sólido afectan los procesos de adsorción, los cuales se ven favorecidos para los hidrocarburos cuando se encuentra una mayor área superficial, un mayor volumen de microporo y un mayor contenido de basicidad, esto porque se favorece el espacio disponible en el sólido para el ingreso de las moléculas, también incrementa el potencial de adsorción presente en las paredes de los microporos, la hidrofobicidad y la cantidad de electrones π deslocalizados ubicados en los bordes de las capas grafénicas que aumentarán la interacción principalmente con los compuestos aromáticos gracias a que éstos también cuentan con electrones π deslocalizados.
- Con respecto a los modelos cinéticos hay un mayor ajuste al modelo de pseudo segundo orden (R^2 : 0,677-0,997) con respecto al pseudo primero (R^2 : 0,693-0,980); sin embargo, los coeficientes de correlación son mucho mejores para el modelo de difusión intrapartícula (R^2 : 0,772 y 1,000).
- De acuerdo al modelo de pseudo primer orden, todos los hidrocarburos se adsorben más rápido en CG1173 con respecto a las otras dos muestras y las constantes están entre $0,000128 \text{ s}^{-1}$ y $0,000928 \text{ s}^{-1}$. En cuanto al modelo de pseudo segundo orden las constantes se encuentran entre $0,0000423 \text{ mgs}^{-1}\text{g}^{-1}$ y $0,0109 \text{ mgs}^{-1}\text{g}^{-1}$, no hay muchas correlaciones puesto que a pesar que se tengan algunos buenos R^2 lo que se ha encontrado en la literatura es que la adsorción de estos hidrocarburos es generalmente un proceso de adsorción física, además hay un mayor ajuste al modelo de difusión intrapartícula.
- Para el modelo de difusión intrapartícula las constantes para la primera etapa se encuentran entre $0,0000500 \text{ mgs}^{-1}\text{g}^{-1}$ y $0,00440 \text{ mgs}^{-1}\text{g}^{-1}$ con coeficientes de correlación entre 0,931 y 0,997, para la segunda entre $0,000100 \text{ mgs}^{-1}\text{g}^{-1}$ y $0,0108 \text{ mgs}^{-1}\text{g}^{-1}$ (R^2 : 0,800 - 0,999) y para la tercera entre $0,0120 \text{ mgs}^{-1}\text{g}^{-1}$ y $0,882 \text{ mgs}^{-1}\text{g}^{-1}$ (R^2 : 0,772- 1,000).

- Para la primera etapa del proceso de adsorción, la molécula que ingresa más rápido es el benceno para todas las muestras, lo cual puede ser debido principalmente a su tamaño, ya que la primera etapa está regida por la difusión hacia la superficie disponible (generalmente la superficie externa no porosa) y solo para los sistemas CON-tolueno y CON-hexano representa la etapa más rápida del proceso de adsorción.
- De acuerdo con los datos obtenidos para la segunda etapa, la velocidad aumenta para 9 de los 12 sistemas con respecto a la primera etapa, mostrando mayor rapidez en el proceso de adsorción que implica la interacción con los microporos frente a la interacción con la superficie externa.
- Con respecto a la etapa tres, es la etapa más rápida o más corta para todos los sistemas. Para 6 de los 12 sistemas es el proceso más lento y, por ende, el que controla la velocidad global de adsorción, estos sistemas son aquellos donde el adsorbato es el hexano o el ciclohexano. Los adsorbatos aromáticos hacen parte de los sistemas para los cuales la etapa que se da con mayor rapidez es la etapa 3. Esto ocurre porque cuando hay un tamaño de poro mayor a 14 Å estas moléculas se pueden organizar tanto de forma paralela como perpendicular al eje; si lo hacen de forma paralela, tienden a agruparse de manera apilada aumentando así la interacción tipo π - π entre la molécula y la estructura del poro, lo cual probablemente hace más rápida la adsorción de estas moléculas.

3. Caracterización de la interacción entre carbones activados modificados con benceno, tolueno, ciclohexano y hexano: Adsorción desde fase líquida y cinética del proceso

3.1 Adsorción desde fase líquida

La adsorción desde la fase líquida se ha utilizado en procesos como la remoción de compuestos presentes en efluentes como metales pesados, tintes, productos farmacéuticos; recuperación de petróleo, purificación de productos (combustibles), recuperación de metales provenientes de lixiviados (Au, Ag, Cu), tratamiento de aguas, separación de sustancias presentes en soluciones o mezclas, entre otros. Cuando se ponen en contacto el adsorbente y la fase líquida, debido a un desequilibrio de fuerzas, el adsorbato es atraído por el material poroso provocando que los grados de libertad disminuyan y esto continúa hasta alcanzar el equilibrio; la afinidad adsorbente – adsorbato define la distribución del soluto y el solvente en la fase sólida y líquida [188,189].

En este tipo de procesos existe una competencia entre el solvente y el soluto que se debe tener en cuenta en cualquier análisis de los datos experimentales. La “adsorción aparente” de un soluto en la interfase sólido - líquido se evalúa usualmente midiendo la disminución de su concentración cuando entra en contacto con el adsorbente. De acuerdo a la forma de la isoterma, Giles y colaboradores propusieron una clasificación [190,191] (Figura 3-1: Adaptada y modificada de [191]) donde las curvas de equilibrio están categorizadas de acuerdo con la forma de la pendiente inicial, denominadas S, L, H y C; éstas a su vez, tienen subclases: 1, 2, 3, 4 y mx, las cuales están relacionados a las formas de las secciones superiores y cambios en la pendiente (s) [190,191].

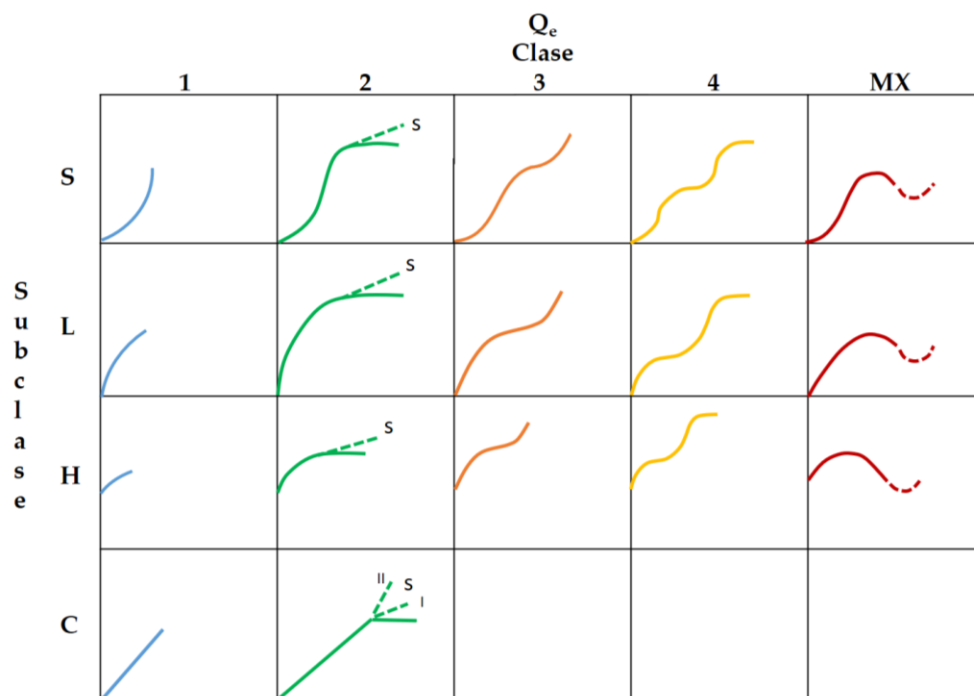


Figura 3-1. Clasificación de las isothermas desde fase líquida de acuerdo a lo propuesto por Giles (Adaptado y modificado de [191])

A bajas concentraciones, las isothermas presentan generalmente dos tipos de formas: la tipo "L", cóncava al eje de concentración (análoga a una isoterma tipo I, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC) y la tipo S, la cual es convexa y luego cóncava al eje de concentración (análoga a la tipo III o IV, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC). Una isoterma tipo L tiene una meseta bien definida, que se asocia a la adsorción en monocapa del soluto con una competencia mínima del solvente. Una isoterma de tipo S presenta un equilibrio diferente entre las interacciones adsorbato-adsorbente e adsorbato-adsorbato: se cree que estas últimas son responsables de un mecanismo de adsorción "cooperativo" que produce una oscilación hacia arriba sobre la primera parte de la isoterma de adsorción[140]. Las curvas tipo "H" son similares a las tipo "L" pero muestran mayor afinidad entre el adsorbato y el adsorbente, ya que las tipo "H" inician orientadas verticalmente (similar a las isothermas la (clasificación IUPAC); las tipo "C" presentan un comportamiento lineal hasta el máximo de adsorción donde se puede generar un *plateau* horizontal[140,188].

3.1.1 Modelos de adsorción desde fase líquida

De acuerdo a Limousin et al. [192], las isothermas en fase líquida se pueden ajustar a los modelos de Langmuir y Freundlich, cuyas características se enunciaron en el capítulo anterior. Las relaciones matemáticas planteadas por estos modelos presentan las siguientes modificaciones para la fase líquida:

- **Modelo de Langmuir**

$$n = n_m \frac{bC_e}{(1 + bC_e)} \quad (3.1)$$

Donde n (mmol g^{-1}) es la cantidad adsorbida a una concentración en equilibrio; n_m (mmol g^{-1}) corresponde a la capacidad máxima de adsorción; b (L mmol^{-1}) es la constante de Langmuir asociada a la energía de adsorción y C_e (mmol L^{-1}) está relacionada con la concentración en el equilibrio.

- **Modelo de Freundlich**

$$n = K_f C_e^{1/n} \quad (3.2)$$

n (mmol g^{-1}) es la cantidad adsorbida a una concentración en el equilibrio; K_f ($\text{mmol g}^{-1} \cdot \text{mmol L}^{-1}$) es la constante de Freundlich asociada a la capacidad de adsorción; C_e (mmol L^{-1}) está relacionada con la concentración en el equilibrio; $1/n$ se asocia con la heterogeneidad de la superficie.

En esta parte de la investigación relacionada con la fase líquida se abordará el estudio de la adsorción de benceno y tolueno como solutos y el hexano y ciclohexano como solventes. Se eligieron el benceno y tolueno como solutos puesto que fueron los que presentaron mayores cantidades adsorbidas desde la fase gas, ambos son compuestos aromáticos y a su vez, porque son los más nocivos para la salud de los cuatro; el hexano y ciclohexano se eligieron como solventes para evidenciar cómo se comportan los sistemas cuando uno de los solutos es de cadena abierta y muestra una disposición elongada (hexano), mientras

que el otro es un hidrocarburo de cadena cerrada (ciclohexano) con una disposición un poco plegada (warped).

Lo anterior es debido a que, aunque la adsorción en fase líquida se ha usado ampliamente en los procesos que se mencionan al inicio de este apartado, la mayoría de estudios se realizan sobre fase acuosa [193–196] y poco se ha investigado acerca de la adsorción desde fase líquida para hidrocarburos donde el solvente es otra sustancia apolar [194]. Así que la investigación de este tipo de sistemas es interesante puesto que los adsorbatos empleados pertenecen a los COVs, los cuales pueden encontrarse en el ambiente tanto en fase gas como en fase líquida.

3.2 Cinética de adsorción

Para evaluar el mecanismo del proceso de adsorción y los posibles pasos del control de la velocidad tales como la transferencia de masa, difusión a través de los poros y procesos de reacciones químicas, los datos experimentales se ajustaron a los modelos cinéticos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y difusión intrapartícula, los cuales fueron descritos en el capítulo 2 (Apartado 2.2).

3.3 Experimentación

3.3.1 Determinación de las isotermas de adsorción desde fase líquida de los compuestos orgánicos sobre carbones activados modificados

Se emplearon soluciones de benceno y tolueno en hexano y ciclohexano (reactivos grado cromatográfico) a concentraciones de 20, 40, 60, 100, 250 y 500 mgL⁻¹. Las soluciones se adsorbieron en las cinco muestras de carbono previamente mencionadas en el capítulo 1.

Para ello, se tomaron 0,100 g de carbón activado que se almacenaron en un recipiente, posteriormente se adicionaron 10 mL de la solución de trabajo y se dejaron en agitación y temperatura constante (273 K), por el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio, luego

se filtró la solución para remover el sólido y se determinó la concentración final de la solución una vez realizado el proceso de adsorción.

La realización de la curva de calibración y la lectura de las soluciones de las isothermas se llevó a cabo en un cromatógrafo de gases GC-2010 con una columna VF-624ms (6% cianopropilfenil, 94 % dimetilpolisiloxano) de dimensiones 0.32mm x 30 m x 1.8 μm , empleando un detector de ionización de llama (FID). Se utilizó helio como el gas portador con un flujo de 3 mL min^{-1} . El volumen de inyección fue de 1 μL y el inyector se encontraba a 493 K en modo "split"; el horno se mantuvo inicialmente a 318 K por 10 min y luego se empezó a aumentar la temperatura a una velocidad de 3 K min^{-1} hasta llegar a 473 K, manteniéndola por 5 minutos. La temperatura del FID fue 523 K [197–199].

Primero se realiza una curva de calibración de acuerdo a las concentraciones de las soluciones patrón y el área correspondiente al pico de la señal que emite el analito, generada por el cromatograma. Posteriormente, se determina la concentración del mismo por medio de una regresión lineal de la recta proveniente de la curva de calibración, donde se grafica concentración vs. área de pico, y se interpola en ella el valor del área del pico de la muestra.

3.3.2 Determinación de los ensayos cinéticos

Se eligió el sistema benceno (soluto) – ciclohexano (solvente) debido a que fue la solución que más se adsorbió sobre los sólidos, preparándose a una concentración de 500 mg L^{-1} . Para el proceso de adsorción se tomaron 0,100 g de cada una de las muestras de carbón activado descritas en el capítulo 1 y se agregaron en diferentes recipientes; posteriormente, se adicionaron 10 mL de la solución de trabajo dejando en agitación y temperatura constante (273 K) haciéndose lecturas en diferentes lapsos de tiempo (20', 40', 60', 120', 4h, 6h, 48h y 240h) a fin de determinar la concentración de la solución luego del proceso de adsorción al tiempo (t).

3.4 Resultados y discusión

3.4.1 Isotermas de adsorción desde fase líquida de los compuestos orgánicos sobre carbones activados modificados

De acuerdo a las determinaciones realizadas se obtuvieron 20 isotermas desde fase líquida correspondientes a los cuatro sistemas benceno-ciclohexano (B-CH), benceno-hexano (B-H), tolueno-ciclohexano (T-CH), tolueno-hexano (T-H) sobre las cinco muestras (CG, CG1173, CON, CON723 y CON1023), las cuales expresan la cantidad adsorbida (mmol g^{-1}) con respecto a la concentración en el equilibrio (C_e). Posteriormente, estas isotermas se ajustaron a los modelos de Langmuir y Freundlich. Con el modelo de Langmuir se evaluaron la capacidad máxima adsorbida en la monocapa (n_m), el valor de la constante (b) y el coeficiente de correlación (R^2); con el de Freundlich se determinó la constante (K_f), el parámetro $1/n$ y el coeficiente de correlación. Cabe anotar que las capacidades de adsorción determinadas para las isotermas evaluadas y descritas en este capítulo se encuentran dentro de los rangos reportados por la literatura, aunque son pocos los trabajos encontrados para la adsorción de estos sistemas desde fase líquida sobre carbones activados [30,175,200,201].

En la Figura 3-2 se encuentran las isotermas de adsorción desde fase líquida de los cuatro sistemas sobre la muestra CG1173 y su ajuste a los modelos de Langmuir (línea sólida) y Freundlich (línea punteada), mientras que en la Tabla 3-1 se muestran los resultados de los ajustes a los modelos en mención con sus respectivos parámetros.

Figura 3-2. Isotermas de adsorción desde fase líquida de soluciones de benceno en ciclohexano (B-CH), benceno en hexano (B-H), tolueno en ciclohexano (T-CH) y tolueno en hexano (T-H) sobre la muestra CG1173 y los respectivos ajustes a los modelos de Langmuir y Freundlich

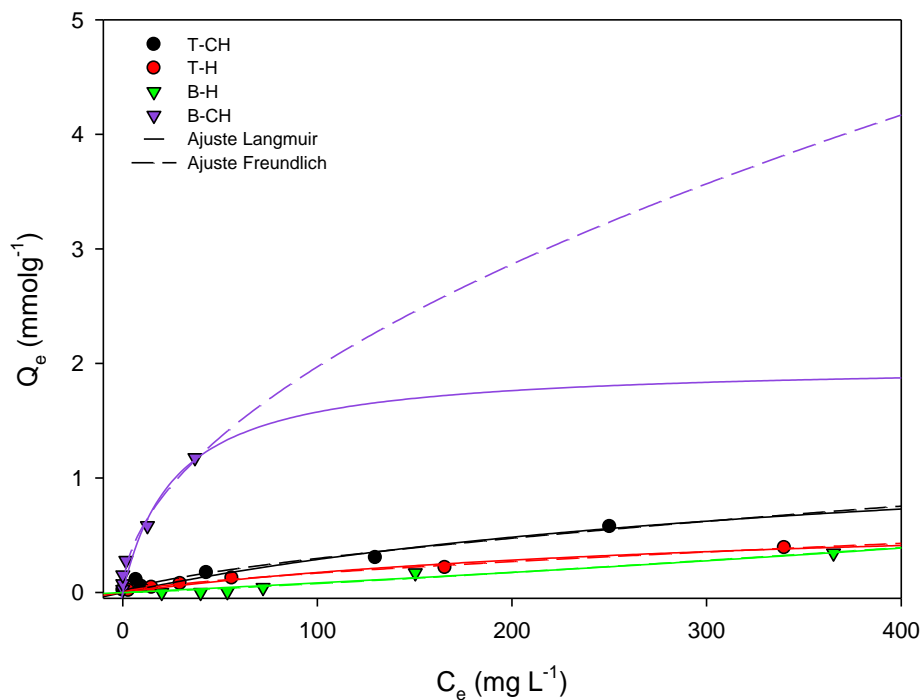


Tabla 3-1. Parámetros correspondientes al ajuste a los modelos de Langmuir y Freundlich de las isothermas de adsorción desde fase líquida de soluciones de benceno en ciclohexano (B-CH), benceno en hexano (B-H), tolueno en ciclohexano (T-CH) y tolueno en hexano (T-H) sobre la muestra CG1173

Modelo	Parámetro	B-CH	B-H	T-CH	T-H
Langmuir	n_m (mmol g ⁻¹)	2,000	-	1,482	0,746
	B (L mmol ⁻¹)	0,037	-	0,002	0,003
	R ²	0,936	-	0,940	0,978
Freundlich	1/n	0,541	1,162	0,670	0,670
	K _f (mmol g ⁻¹ * mmol L ⁻¹)	0,163	0,001	0,014	0,008
	R ²	0,960	0,960	0,964	0,994

De acuerdo a las isothermas de la Figura 3-2 se puede evidenciar que la cantidad adsorbida es mayor para los sistemas donde el ciclohexano es el solvente comparado con el hexano, donde el sistema B-CH se adsorbe en mayor proporción. Esto se corrobora en la Tabla 3-1 con la capacidad máxima de adsorción evaluada por el modelo de Langmuir y también por la constante de Freundlich asociada con la capacidad de adsorción, en estos parámetros se observa que hay una mayor adsorción tanto del benceno como del tolueno cuando el solvente es la molécula alifática de cadena cerrada. A su vez, las isothermas presentan forma tipo L de acuerdo a la clasificación de Giles, con forma cóncava al eje de concentración. Debido a que no hay un plateau bien definido indica que hay competencia con el solvente por ocupar los sitios de adsorción, lo cual se evidencia con un mejor ajuste de las isothermas al modelo de Freundlich con respecto al de Langmuir, dicha competencia es más marcada cuando el solvente es el ciclohexano ya que la pendiente es un poco más inclinada para los sistemas B-CH y T-CH. También se evidencia que la adsorción de la solución de benceno en hexano no ajusta al modelo de Langmuir, esto puede ser debido a que en los primeros puntos de la isoterma ésta tiene forma convexa al eje de concentración y la cantidad adsorbida no es directamente proporcional a la concentración del adsorbato, lo cual no concuerda con lo planteado con el modelo ya que este menciona que a bajas concentraciones la cantidad adsorbida es directamente proporcional a la concentración en equilibrio hasta que ocurre el llenado de la monocapa donde se llega a un plateau y esto no ocurre con los puntos de la isoterma de adsorción de B-H sobre la muestra de carbón activado; la isoterma puede tener esta forma debido a que desde el inicio hay una competencia por los sitios de adsorción porque es la muestra con menor volumen de microporo y menor afinidad con los adsorbatos (dada la naturaleza apolar de los hidrocarburos) lo que implica que incluso a bajas concentraciones se esté dando el proceso de desplazamiento de moléculas de hexano para que se adsorba el benceno [201].

Con respecto a la pendiente de las isothermas, esto puede indicar que hubo mayor competencia a altas concentraciones entre el ciclohexano y los solutos (benceno, tolueno) por ingresar a los microporos porque ellos tienen dimensiones moleculares similares en algunas de sus orientaciones [202], teniendo posibilidades parecidas de ingresar a los poros si se ubican de estas maneras. Sin embargo, si el hexano era el solvente, hubo menor inclinación de la pendiente hacia los puntos finales, lo que pudo deberse a que el

hexano tiene dimensiones mayores en x [202], comparado a cualquier dimensión del tolueno o el benceno en cualquier orientación; de modo que si esta molécula se ubica de esta manera, tendrá mayores dificultades para entrar, ocasionando menor competencia por los sitios de adsorción, lo que haría más fácil alcanzar el plateau debido a la formación de la monocapa del soluto [203].

Por otro lado, lo que pudo haber pasado en el proceso de adsorción es que, de acuerdo a algunas referencias, a bajas concentraciones, tanto los solutos como los solventes se orientan de manera paralela a la superficie, ya que los poros son muy pequeños para tener otra orientación [165–167,204,205], donde en tamaños de poro menores a 10 \AA , ni el benceno, ni el tolueno ni el ciclohexano tienen restricciones con respecto al tipo de orientación. Luego, a tamaños cercanos o mayores a 12 \AA , con respecto a los solventes, el hexano ya no tiene restricciones para cualquiera de sus orientaciones, mientras que el ciclohexano se puede orientar en bicapa; por su parte el benceno y el tolueno también pueden formar dos capas en paralelo dando lugar a la adsorción en multicapa. Cuando el tamaño del microporo aumenta a 14 \AA , la orientación de los compuestos aromáticos cambia y se pueden orientar tanto paralela como perpendicularmente formando más capas, mientras que el ciclohexano se puede organizar en empaquetamiento de rendija hexagonal [165–167]. Este tipo de organización de los hidrocarburos en la estructura porosa es lo que pudo haber generado el comportamiento de las isothermas de adsorción.

En la Figura 3-3 se encuentran las isothermas de adsorción desde fase líquida de los cuatro sistemas sobre la muestra CON1023 y su ajuste a los modelos de Langmuir (línea sólida) y Freundlich (línea punteada), mientras que en la Tabla 3-2 se muestran los resultados de los ajustes a los modelos en mención con sus respectivos parámetros.

Figura 3-3. Isothermas de adsorción desde fase líquida de soluciones de benceno en ciclohexano (B-CH), benceno en hexano (B-H), tolueno en ciclohexano (T-CH) y tolueno en hexano (T-H) sobre la muestra CON1023 y los respectivos ajustes a los modelos de Langmuir y Freundlich

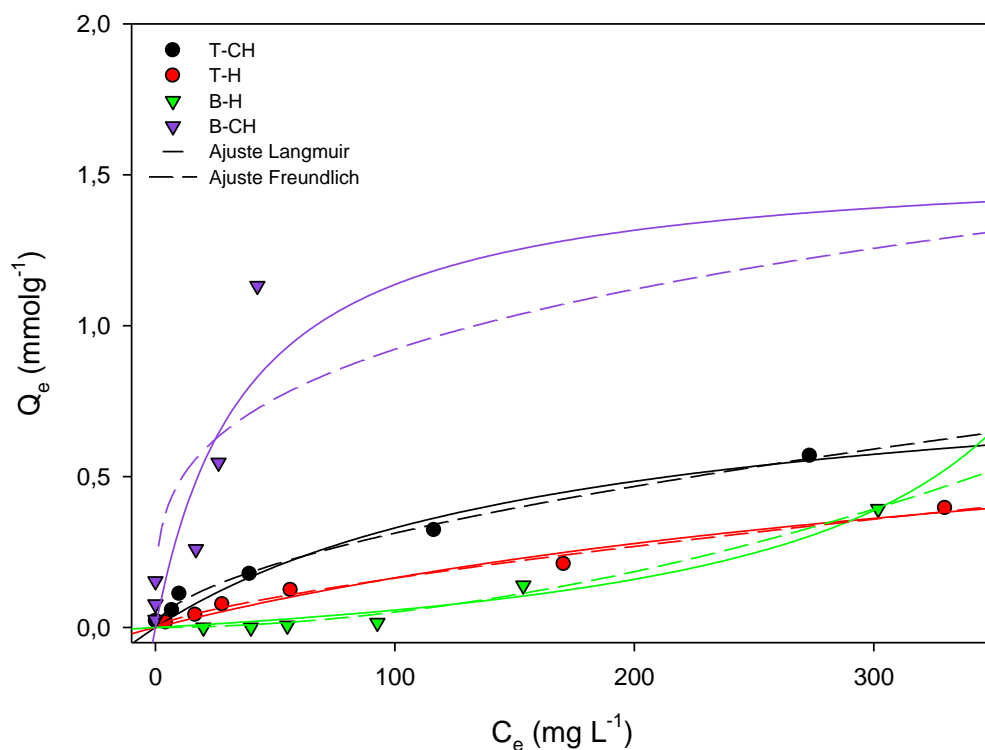


Tabla 3-2. Parámetros correspondientes al ajuste a los modelos de Langmuir y Freundlich de las isoterma de adsorción desde fase líquida de soluciones de benceno en ciclohexano (B-CH), benceno en hexano (B-H), tolueno en ciclohexano (T-CH) y tolueno en hexano (T-H) sobre la muestra CON1023

Modelo	Parámetro	B-CH	B-H	T-CH	T-H
Langmuir	n_m (mmol g ⁻¹)	1,560	-	0,910	0,902
	b (L mmol ⁻¹)	0,027	-	0,006	0,002
	R^2	0,947	-	0,967	0,970
Freundlich	$1/n$	0,282	1,854	0,580	0,715
	K_f (mmol g ⁻¹ * mmol L ⁻¹)	0,252	1,00E-05	0,022	0,006
	R^2	0,835	0,986	0,992	0,986

En la Figura 3-3 se evidencia la misma tendencia que en la gráfica anterior donde la mayor cantidad adsorbida se obtiene cuando benceno es el soluto y ciclohexano es el solvente (B-CH), seguido del sistema tolueno-ciclohexano (T-CH) y tolueno-hexano (T-H), la menor cantidad adsorbida se observa cuando el soluto es benceno, pero el solvente es hexano (B-H); también esta última isoterma presenta forma convexa (tipo S), distinto a las otras tres que muestran una forma cóncava (tipo L).

En cuanto a la capacidad de adsorción (Tabla 3-2), se presenta la misma tendencia que con la muestra CG1173, donde la capacidad máxima de adsorción es mayor para B-CH, seguida de T-CH y T-H; la muestra B-H no presenta ajuste al modelo de Langmuir debido a la forma de la isoterma. También hay una correlación con el parámetro K_f evaluado por el modelo de Freundlich, asociado con la capacidad de adsorción, donde se muestra el siguiente orden de magnitud; B-CH>T-CH>TH>BH, concordante con el parámetro n_m determinado por el modelo de Langmuir. Por otro lado, el parámetro b relacionado con la energía de adsorción también es congruente en magnitud con la anterior relación encontrada (B-CH>T-CH>TH). Evidenciándose que la capacidad de adsorción de los compuestos aromáticos aumenta cuando el solvente es el ciclohexano.

Lo que ocurre con esta muestra es similar a lo descrito para la muestra sometida a tratamiento térmico a 1173 K, inicialmente ingresan los compuestos aromáticos y se disponen de manera paralela a las paredes del poro; a su vez, los solventes también se organizan de esta manera hasta que se forma una monocapa sobre la superficie y posteriormente se empieza a formar multicapa en los microporos de mayor tamaño mostrándose una mayor competencia por ingresar a la estructura porosa en el sistema B-CH, lo cual se puede atribuir a la similitud en sus dimensiones, a su estructura de seis carbonos de tipo cerrado y a que ambos se pueden organizar en tamaños de poro $<10 \text{ \AA}$ inicialmente de manera paralela y luego de forma perpendicular y cuando el tamaño del poro superior a 14 \AA , las dos moléculas se pueden ordenar tanto de manera paralela como de manera perpendicular. En cuanto al sistema B-H, la isoterma probablemente presenta esa forma debido a que el hexano tiende a ubicarse mayoritariamente en poros de tipo rendija, entonces, en un inicio, tanto el benceno como el hexano competirían por este tipo de poros, dado que el hexano tiene mayores dimensiones puesto que se alinea en forma paralela al poro con siete de sus hidrógenos apuntando a la superficie, tenderá a ocupar

mayor espacio, de modo que algunas moléculas de benceno tendrán que desplazar a las del hexano para poder ingresar a poros previamente ocupados por el hexano; una vez ubicadas allí, las moléculas de benceno podrán apilarse y formar multicapa; es allí donde empieza a aumentar la pendiente de la isoterma y por ende, la cantidad de soluto adsorbida [161–163,165,167,204,205].

En la Figura 3-4 se encuentran las isotermas de adsorción desde fase líquida de los cuatro sistemas sobre la muestra CON723 y su ajuste a los modelos de Langmuir (línea sólida) y Freundlich (línea punteada), mientras que en la Tabla 3-3 se muestran los resultados de los ajustes a los modelos en mención con sus respectivos parámetros.

Figura 3-4. Isotermas de adsorción desde fase líquida de soluciones de benceno en ciclohexano (B-CH), benceno en hexano (B-H), tolueno en ciclohexano (T-CH) y tolueno en hexano (T-H) sobre la muestra CON723 y los respectivos ajustes a los modelos de Langmuir y Freundlich

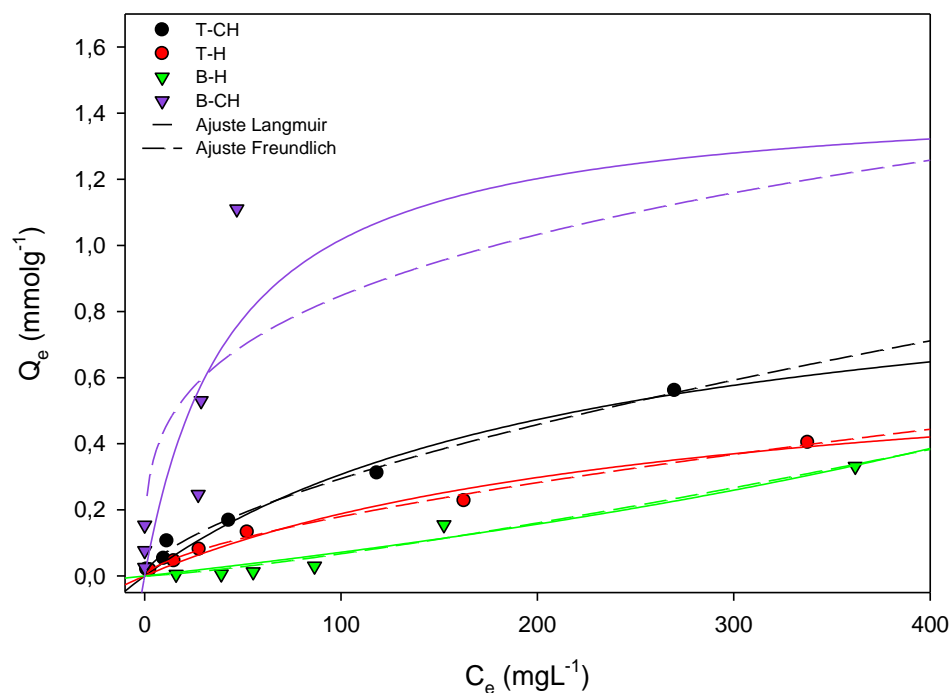


Tabla 3-3. Parámetros correspondientes al ajuste a los modelos de Langmuir y Freundlich de las isothermas de adsorción desde fase líquida de soluciones de benceno en ciclohexano (B-CH), benceno en hexano (B-H), tolueno en ciclohexano (T-CH) y tolueno en hexano (T-H) sobre la muestra CON723

Modelo	Parámetro	B-CH	B-H	T-CH	T-H
Langmuir	n_m (mmol g^{-1})	1,468	-	1,026	0,715
	b (L mmol $^{-1}$)	0,023	-	0,004	0,004
	R^2	0,916	-	0,974	0,977
Freundlich	1/n	0,284	1,255	0,636	0,652
	K_f (mmol g^{-1} * mmol L $^{-1}$)	0,229	2,07E-04	0,016	0,009
	R^2	0,890	0,966	0,992	0,993

Con respecto a lo que ocurre para el proceso de adsorción sobre la muestra CON723 (Figura 3-4, Tabla 3-3) se observa la misma tendencia que con las muestras anteriores, siendo menor la cantidad adsorbida cuando el tolueno es el soluto y el hexano es el solvente (n_m : 0,715 mmol g^{-1}) aumentando cuando el ciclohexano es el solvente; cuando el C₆H₁₂ es el solvente, el soluto que más se adsorbe es el benceno (n_m : 1,468 mmol g^{-1}) con respecto al tolueno (n_m : 1,026 mmol g^{-1}). De nuevo también se evidencia que las isothermas son tipo L, excepto para el sistema B-H (tipo S), que tampoco se ajusta al modelo de Langmuir por esta razón. También hay concordancia con el parámetro K_f del modelo de Freundlich, donde de nuevo, hay una menor capacidad de adsorción cuando el solvente es el hexano. En cuanto al parámetro b, se encuentra la misma tendencia hay mayor intensidad en la interacción del sistema B-CH con la muestra, seguido de T-CH y T-H.

El proceso se puede llevar a cabo como se mencionó anteriormente, al inicio tanto soluto como solvente se adsorben en la estructura porosa del carbón activado y cuando hay poca disponibilidad de sitios de adsorción, el benceno o tolueno reemplazan a las moléculas de solvente[201]. Para el caso de los poros cilíndricos (también existentes debido a la geometría combinada entre ranura y cilíndrica registrada en la Tabla 1-4), Cárdenas y Müller (2019) propusieron que el ordenamiento de las moléculas tiende a ser de manera

lineal, con tendencia a adsorber en mayor proporción compuestos con estructura cerrada que moléculas lineales [206].

En la Figura 3-5 se encuentran las isotermas de adsorción desde fase líquida de los cuatro sistemas sobre la muestra CG y su ajuste a los modelos de Langmuir (línea sólida) y Freundlich (línea punteada), mientras que en la Tabla 3-4 se muestran los resultados de los ajustes a los modelos en mención con sus respectivos parámetros.

Figura 3-5. Isotermas de adsorción desde fase líquida de soluciones de benceno en ciclohexano (B-CH), benceno en hexano (B-H), tolueno en ciclohexano (T-CH) y tolueno en hexano (T-H) sobre la muestra CG y los respectivos ajustes a los modelos de Langmuir y Freundlich

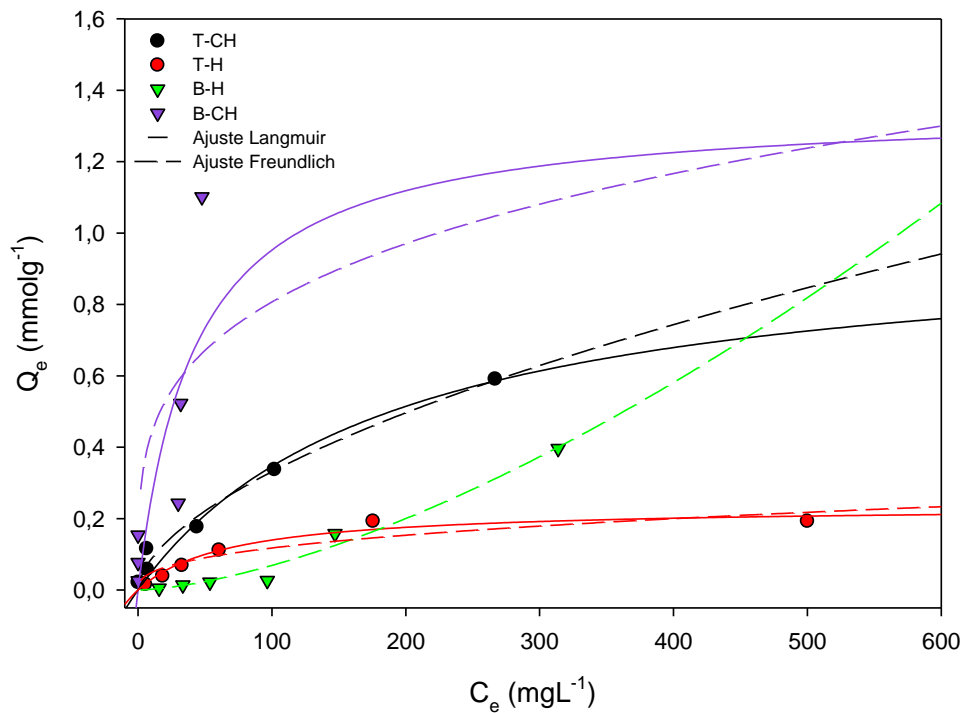


Tabla 3-4. Parámetros correspondientes al ajuste a los modelos de Langmuir y Freundlich de las isothermas de adsorción desde fase líquida de soluciones de benceno en ciclohexano (B-CH), benceno en hexano (B-H), tolueno en ciclohexano (T-CH) y tolueno en hexano (T-H) sobre la muestra CG

Modelo	Parámetro	B-CH	B-H	T-CH	T-H
Langmuir	n_m (mmol g ⁻¹)	1,355	-	0,999	0,235
	b (L mmol ⁻¹)	0,024	-	0,005	0,015
	R ²	0,963	-	0,964	0,968
Freundlich	1/n	0,266	1,537	0,583	0,382
	K _f (mmol g ⁻¹ * mmol L ⁻¹)	0,237	5,80E-05	0,023	0,020
	R ²	0,760	0,978	0,983	0,858

De acuerdo a la Figura 3-5 y la Tabla 3-4 hay de nuevo una congruencia con la tendencia de las otras muestras (n_m y b: B-CH>T-CH>T-H; K_f: B-CH>T-CH>T-H>B-H), pero se observan menores valores de capacidad máxima de adsorción para esta muestra de partida, ya que si se compara CG con la muestra sometida a tratamiento térmico a 1173 hay un aumento de parámetros como la capacidad de adsorción: para la adsorción del sistema B-CH, n_m aumentó un 47,6% (pasó de 1,355 mmol g⁻¹ para la muestra CG a 2,000 mmol g⁻¹ para la muestra CG1173); para la adsorción del sistema T-CH, n_m aumentó un 48,4 % (pasó de 0,999 mmol g⁻¹ para la muestra CG a 1,482 mmol g⁻¹ para la muestra CG1173); para la adsorción del sistema T-H, n_m aumentó tres veces su valor (pasó de 0,235 mmol g⁻¹ para la muestra CG a 0,746 mmol g⁻¹ para la muestra CG1173).

Aquí se corrobora cómo la modificación de la muestra a este tratamiento térmico y la variación en las propiedades fisicoquímicas favoreció la adsorción de todas las soluciones, debido a que el área superficial y el volumen de microporo aumentaron, también disminuyó el contenido de grupos ácidos y aumentó el carácter básico, asociado al incremento de la presencia de electrones π en el sólido[86]. El proceso de adsorción probablemente ocurre como se ha mencionado para las anteriores muestras: inicialmente los solutos se orientan de manera paralela generando una fuerte interacción entre el adsorbente y el adsorbato,

gracias a las fuerzas de atracción entre los electrones π de la molécula y los del carbón activado, haciendo que posteriormente tiendan a apilarse, presentando una mayor atracción hacia el carbón activado con respecto a los solventes ya que los hidrocarburos alifáticos tienen interacciones mayoritariamente tipo CH- π , mientras que los compuestos aromáticos además de este tipo de interacción también cuentan con la tipo π - π , aumentando las fuerzas dispersivas entre el adsorbato y el adsorbente [161–163,165].

En la Figura 3-6 se encuentran las isotermas de adsorción desde fase líquida de los cuatro sistemas sobre la muestra CG y su ajuste a los modelos de Langmuir (línea sólida) y Freundlich (línea punteada), mientras que en la Tabla 3-5 se muestran los resultados de los ajustes a los modelos en mención con sus respectivos parámetros.

Figura 3-6. Isotermas de adsorción desde fase líquida de soluciones de benceno en ciclohexano (B-CH), benceno en hexano (B-H), tolueno en ciclohexano (T-CH) y tolueno en hexano (T-H) sobre la muestra CON y los respectivos ajustes a los modelos de Langmuir y Freundlich

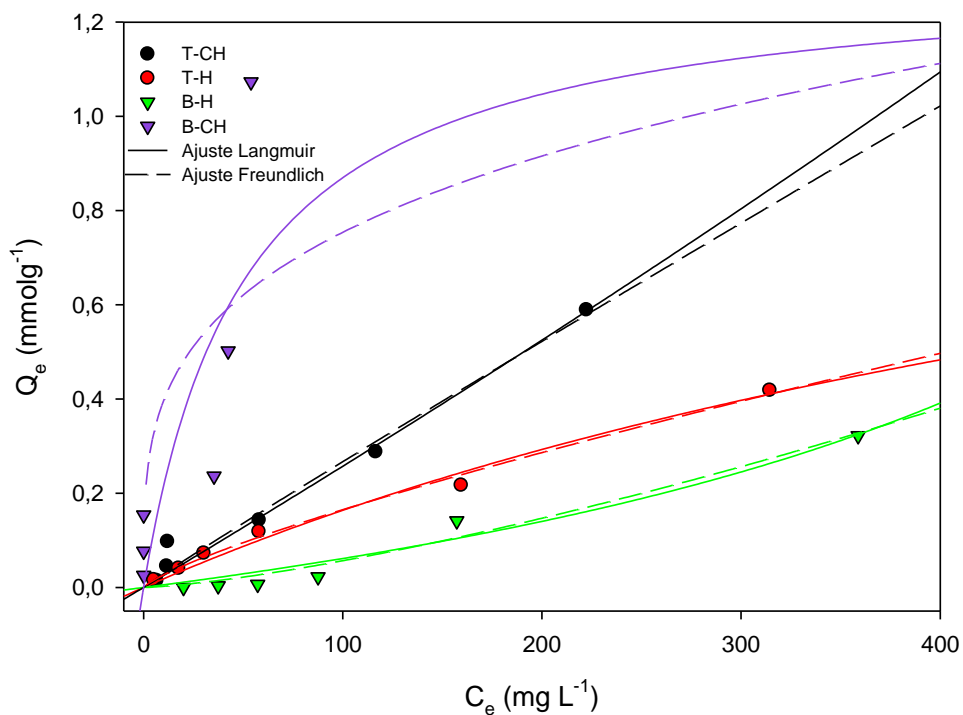


Tabla 3-5. Parámetros correspondientes al ajuste a los modelos de Langmuir y Freundlich de las isotermas de adsorción desde fase líquida de soluciones de benceno en ciclohexano (B-CH), benceno en hexano (B-H), tolueno en ciclohexano (T-CH) y tolueno en hexano (T-H) sobre la muestra CON

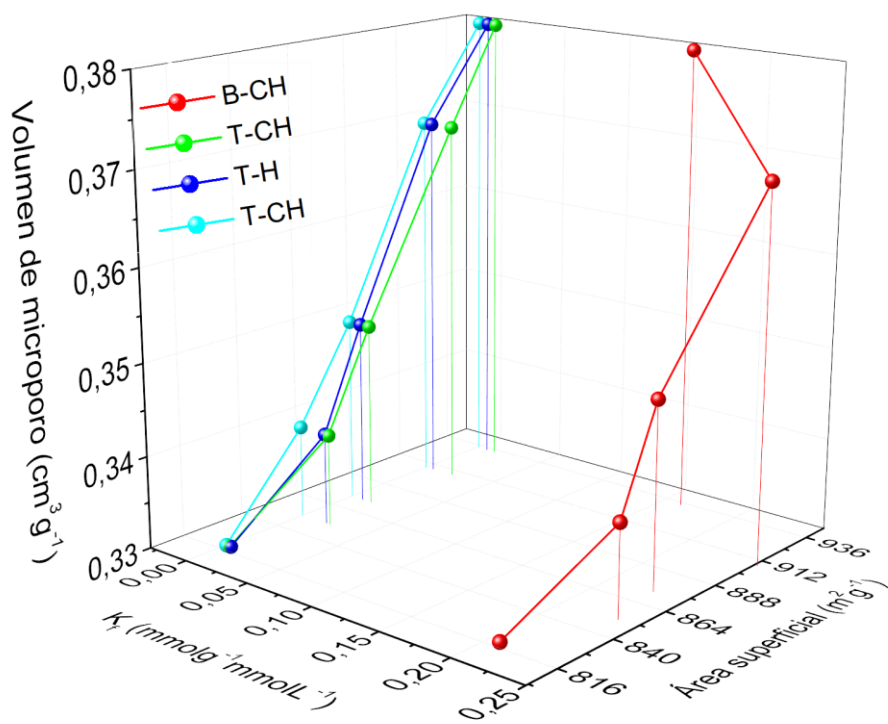
Modelo	Parámetro	B-CH	B-H	T-CH	T-H
Langmuir	n_m (mmol g^{-1})	1,315	-	-	1,380
	b (L mmol $^{-1}$)	0,020	-	-	0,001
	R^2	0,978	-	-	0,986
Freundlich	1/n	0,281	1,373	0,968	0,795
	K_f (mmol g $^{-1}$ * mmol L $^{-1}$)	0,207	1,02E-04	0,003	0,004
	R^2	0,978	0,958	0,978	0,986

De acuerdo a la Figura 3-6 y la Tabla 3-5 hay algunas variaciones con respecto a la adsorción de las soluciones, ya que la adsorción de los sistemas B-H y T-CH no se ajustaron al modelo de Langmuir y se evidencia un buen coeficiente de correlación para el ajuste al modelo de Freundlich (0,958-0,986), a su vez las isotermas tienen una pendiente mucho más pronunciada con respecto a lo ocurrido con las otras muestras, lo que puede indicar porque hay un mayor ajuste al modelo de Freundlich con respecto al de Langmuir; esto pudo ocurrir porque CON es la muestra con características menos favorables para la adsorción de los hidrocarburos debido a su porosidad y los grupos superficiales existentes, con una disponibilidad de sitios activos menor y por tanto, la competencia por los sitios de adsorción se incrementa, luego de que la mayoría de la superficie está cubierta, inicia el proceso de intercambio donde el adsorbato con menor afinidad es desplazado por el adsorbato con mayor afinidad; debido a las características de los compuestos aromáticos, estos tenderán a desplazar a los solventes (hexano o ciclohexano) y en una menor proporción habrá desplazamiento de los aromáticos por los compuestos alifáticos, dándose así la competencia entre estos durante todo el proceso de adsorción[207–209]. Probablemente hay un mayor ajuste al modelo de Freundlich debido a que la muestra CON es aquella con mayor acidez, por ende, tiene mayor cantidad de

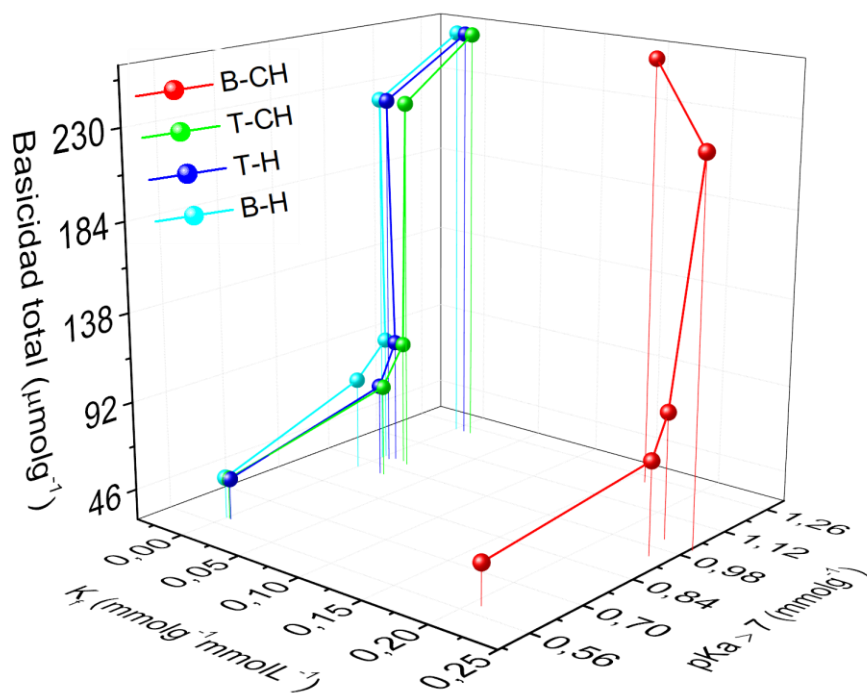
heteroátomos, lo que hace que su superficie sea más heterogénea energéticamente comparada con las otras muestras y a su vez, de acuerdo a la literatura, los adsorbatos pueden formar multicapas lo cual está contemplado dentro del modelo de Freundlich, ya que este modelo aplica superficies heterogéneas donde se puede presentar adsorción en multicapa [143,144,147,149,151].

En la Figura 3-7 se presenta la correlación entre algunas características fisicoquímicas de los sólidos y su capacidad de adsorción tal como se realizó también en el capítulo anterior para la fase gas, a fin de observar si hay correspondencia entre estos parámetros para los ensayos realizados desde la fase líquida. En la Figura 3-7 (a) se muestra el efecto del área superficial (m^2g^{-1}) y el volumen de microporo (cm^3g^{-1}) frente al parámetro de la constante de Freundlich (K_f) asociada a la capacidad de adsorción de los sólidos (se eligió K_f en vez de n_m puesto que todas las isothermas ajustaron al modelo de Freundlich), mientras que en la Figura 3-7 (b) se muestra la influencia de la basicidad total de las muestras (μmolg^{-1}) y la concentración de grupos superficiales con $\text{pK}_a > 7$ con respecto a la capacidad de adsorción evaluada por el modelo de Freundlich (K_f).

Figura 3-7. Correlación entre parámetros fisicoquímicos de las muestras y la constante de Freundlich para la adsorción de las soluciones sobre las cinco muestras de carbón activado. (a) Efecto del área superficial y el volumen de microporo frente a K_f . (b). Efecto de la basicidad total y la concentración de grupos superficiales con $\text{pK}_a > 7$ con respecto a K_f .



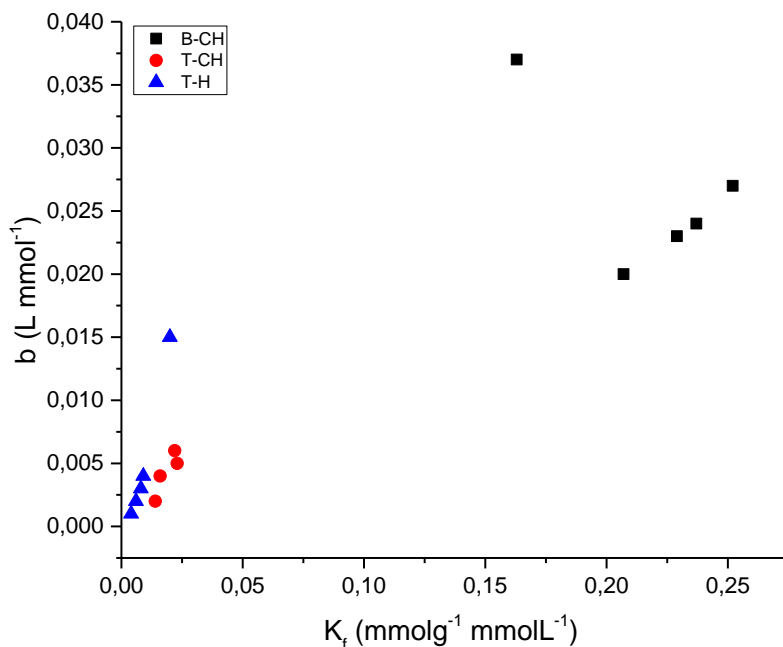
a.



b.

De acuerdo a la Figura 3-7 se evidencia de nuevo que la tendencia es que las muestras sometidas a tratamiento térmico tengan una mayor capacidad de adsorción gracias a sus características fisicoquímicas, ya que el hecho de que estos carbones activados tengan mayor área superficial, mayor volumen de poro y mayor carácter básico favorecerá la adsorción de las moléculas de estudio también para la fase líquida debido a la mayor disponibilidad de sitios de adsorción, a un mayor potencial de adsorción en las paredes de los poros y a un aumento en el contenido electrones π deslocalizados ubicados en los bordes de las capas grafénicas que interactuarán con los solutos [57,86,119,123–125,180]. También se muestra que la capacidad de adsorción es mayor cuando el solvente es el ciclohexano teniendo el siguiente orden en magnitud B-CH>T-CH>T-H>B-H debido a lo que se mencionaba previamente, y es que inicialmente las moléculas tienden a orientarse de manera paralela al poro, como el hexano tiene mayores dimensiones si se orienta de esta manera, tenderá a ocupar mayor espacio, haciendo que menos moléculas del soluto puedan ser adsorbidas con respecto al otro solvente (ciclohexano); luego, algunas moléculas del compuesto aromático empezarán a desplazar a las del alifático para poder ubicarse en los poros previamente ocupados por el solvente para luego apilarse y formar multicapa, aumentando la cantidad de soluto adsorbida [161–163,165,167,201,204,205]. A fin de establecer una correlación entre la intensidad de la interacción entre las soluciones y los sólidos con la capacidad de adsorción obtenidas por los dos modelos de adsorción utilizados, se graficó el parámetro b evaluado por el modelo de Langmuir asociado con la energía de adsorción en función de la constante de Freundlich (K_f) relacionada con la cantidad adsorbida para la adsorción de los sistemas (Figura 3-8) [67,70,142–144,210–213]. No se muestra el sistema B-H ya que no presentó ajustes al modelo de Langmuir.

Figura 3-8. Correlación entre el parámetro b obtenido por el modelo de Langmuir y la constante de Freundlich para la adsorción de las soluciones de benceno y tolueno en ciclohexano y hexano sobre las cinco muestras de carbón activado.



En la Figura 3-8 se evidencia que hay relación directamente proporcional entre la energía de adsorción (obtenida por el modelo de Langmuir) y la cantidad adsorbida (obtenida por el modelo de Freundlich) siendo mayor para el sistema B-CH, seguido de T-CH y T-H. Hay una mayor energía de adsorción puesto que en la medida en la que aumenta la cantidad de soluto adsorbida hay más moléculas interactuando con la estructura porosa; ya que ambos son compuestos aromáticos se presenta principalmente una interacción tipo π - π entre ellos y el sólido, lo que aumenta las fuerzas dispersivas entre el soluto y el adsorbente y por ende, la energía de adsorción; a su vez, en las partes de la superficie donde se encuentren heteroátomos se puede dar una interacción con el momento cuadrupolar de la molécula aromática[214].

También se puede ver una particularidad en un punto del sistema B-CH que se sale de la tendencia, esto indica que a pesar de que esta muestra presenta menor cantidad adsorbida de benceno, hay mayor intensidad en la interacción, lo cual ocurre porque esta es la muestra CG1173 que es aquella que presenta el mayor carácter básico, asociado al contenido de electrones π deslocalizados, por tanto habrá mayor energía involucrada producto de la interacción entre el orbital π ubicado sobre los planos basales del carbono y la densidad electrónica del anillo aromático del benceno [19,182,187].

En cuanto a los solventes, es mayor la tendencia a un valor más elevado de b y K_f cuando el ciclohexano es el solvente porque a pesar de que los compuestos alifáticos son apolares, difieren un poco en sus constantes dieléctricas (hexano: 1,89, ciclohexano 2,02 [215,216])

de modo que el ciclohexano es más sensible ante la presencia de un campo eléctrico [217], como hay un campo generado por los electrones deslocalizados que se encuentran en los bordes de las capas gráficas, se puede generar un mayor efecto en la interacción con el ciclohexano si se compara con el hexano.

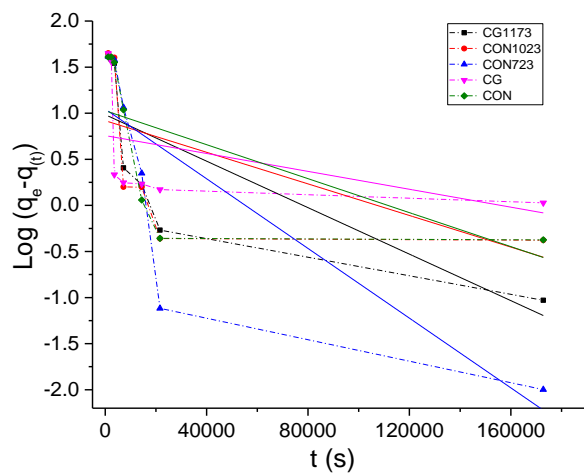
3.4.2 Cinéticas de adsorción desde fase líquida

Debido a que las soluciones donde el benceno era el soluto y el ciclohexano era el solvente presentaron las mayores capacidades de adsorción sobre todas las muestras, se eligió este sistema para realizar las cinéticas de adsorción sobre los cinco carbones activados.

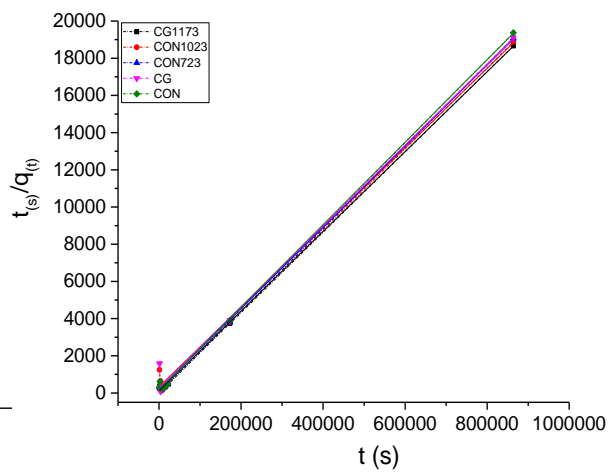
Los datos experimentales se ajustaron a los modelos cinéticos de pseudo primer y pseudo segundo orden, así como al modelo de difusión intraparticular para poder evaluar el mecanismo de difusión de los adsorbatos.

La Figura 3-9 muestra el ajuste al modelo cinético de pseudo primer orden (a), de pseudo segundo orden (b) y el ajuste al modelo de difusión intrapartícula (c). Cada una de ellas cuenta con una línea de tendencia (línea continua-modelo pseudo primer y pseudo segundo orden; línea punteada- modelo de difusión intraparticular) para ilustrar dicho ajuste. Los coeficientes de correlación y los resultados de los parámetros evaluados se encuentran en la Tablas 3-6 y 3-7. Cabe anotar que en cuanto a ensayos cinéticos acerca de la adsorción de soluciones de benceno en ciclohexano sobre carbones activados no se encontraron referencias relacionadas con estos procesos.

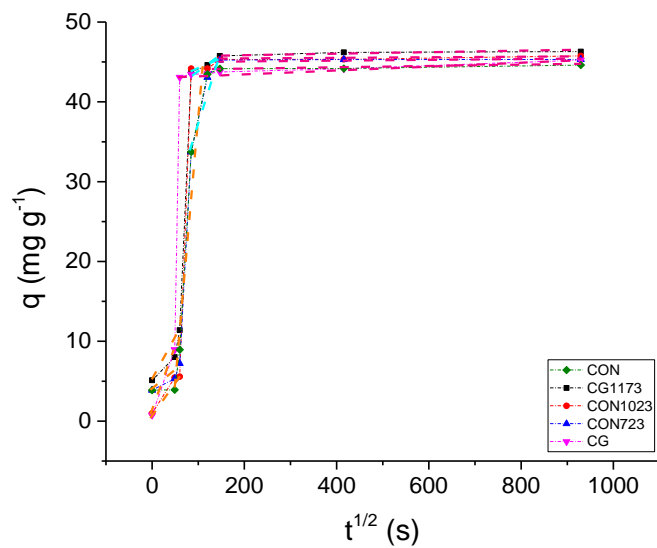
Figura 3-9. Ajuste de los datos experimentales al modelo cinético de pseudo primer orden (a), de pseudo segundo orden (b) y el ajuste al modelo de difusión intrapartícula (c) para la adsorción de soluciones de benceno (soluto) en ciclohexano (solvente) sobre las muestras CG1173, CON1023, CON723, CG y CON



a.



b.



c.

Tabla 3-6. Parámetros obtenidos de los modelos cinéticos de pseudo primer y pseudo segundo orden para la adsorción de soluciones de benceno (soluto) en ciclohexano (solvente) sobre las muestras CG1173, CON1023, CON723 CG y CON

Muestra	Pseudo primer orden		Pseudo segundo orden	
	K_1 (s^{-1})	R^2	K_2 ($mg s^{-1} g^{-1}$)	R^2
CG1173	2,90E-05	5,77E-01	4,12E-06	9,99E-01
CON1023	1,97E-05	3,25E-01	1,31E-06	9,96E-01
CON723	4,35E-05	6,56E-01	2,64E-06	9,99E-01
CG	1,12E-05	1,93E-01	1,16E-06	9,94E-01
CON	2,12E-05	3,86E-01	2,54E-06	9,99E-01

Tabla 3-7. Parámetros obtenidos del modelo de difusión intrapartícula para la adsorción de soluciones de benceno (soluto) en ciclohexano (solvente) sobre las muestras CG1173, CON1023, CON723 CG y CON

Muestra	Difusión intrapartícula								
	k_{d1} ($mg s^{-1} g^{-1}$)	k_{d2} ($mg s^{-1} g^{-1}$)	k_{d3} ($mg s^{-1} g^{-1}$)	k_{d1} ($mg min^{-1} g^{-1}$)	k_{d2} ($mg min^{-1} g^{-1}$)	k_{d3} ($mg min^{-1} g^{-1}$)	$(R_1)^2$	$(R_2)^2$	$(R_3)^2$
CG1173	9,09E-02	5,80E-03	6,00E-04	5,45E+00	3,48E-01	3,60E-02	8,53E-01	6,18E-01	7,36E-01
CON1023	8,13E-02	1,76E-02	6,00E-04	4,88E+00	1,06E+00	3,60E-02	9,78E-01	6,86E-01	9,08E-01
CON723	4,79E-02	1,89E-01	9,00E-05	2,87E+00	1,13E+01	5,40E-03	8,29E-01	9,29E-01	7,00E-01
CG	1,67E-01	2,20E-03	-	1,00E+01	1,32E-01	-	1,00E+00	9,57E-01	-
CON	5,85E-01	6,00E-04	-	3,51E+01	3,60E-02	-	9,30E-01	8,58E-01	-

De acuerdo a los parámetros observados en la Tabla 3-6 proveniente de los ajustes realizados a los modelos cinéticos de pseudo primer y pseudo segundo orden ilustrados en la Figura 3-9 (a y b) se puede evidenciar que hay un mayor ajuste al modelo de pseudo segundo orden (R^2 : 0,996-0,999) con respecto al primero (R^2 : 0,193-0,656). El poco ajuste de los datos experimentales al modelo de pseudo primer orden indica que velocidad de la adsorción no solo depende de un componente (el soluto) sino que también hay influencia del solvente en el proceso. Por otro lado, un mejor ajuste al modelo de pseudo segundo orden indica que la velocidad de adsorción depende mayoritariamente de la capacidad de adsorción del sólido y no de la concentración del adsorbato[218], además el modelo de pseudo segundo orden aplica para adsorciones que requieren largos períodos de tiempo

[219], mientras que el modelo de pseudo primer orden es más apropiado generalmente para los 30 primeros minutos de la adsorción [218]. En cuanto a las velocidades de adsorción obtenidas del ajuste al modelo de pseudo segundo orden se muestra que la adsorción ocurre más rápido en CG1173, donde la velocidad de la adsorción del sistema B-CH incrementa en la siguiente proporción si se compara CG1173 con otras muestras: K_2 aumenta 3.5 veces si se compara con la muestra CG, 3 veces si se compara con la muestra CON1023, 56% si se compara con CON723 y 62% si se compara con CON; el proceso más lento ocurre en la muestra de partida, estos comportamientos se deben probablemente a las características fisicoquímicas de las muestras que ya se han discutido previamente.

Finalmente, la Figura 3-9 (c) y a la Tabla 3-7 muestran el ajuste de los datos experimentales al modelo intrapartícula que ilustra el mecanismo de difusión de las moléculas cuando entran en contacto con el adsorbente cuyo coeficiente de correlación muestra valores entre 0,618 y 1,00. Con respecto a la primera etapa, es aquella que ocurre a la mayor velocidad en todas las muestras (excepto CON723) lo que indica que los procesos están regidos inicialmente por la difusión hacia la superficie disponible (generalmente la superficie externa no porosa) [19,182,187]. En cuanto a la segunda etapa, es el proceso más lento que ocurre en las muestras CG y CON, indicando que es el que controla la velocidad global de adsorción para dichas muestras [178], en esta etapa del proceso de adsorción se presenta principalmente la interacción con los microporos [19]. Frente a la tercera etapa, solo se evidencia en las muestras sometidas a modificación térmica (CG1173, CON723 y CON1023) y a su vez es la etapa más lenta para la adsorción de la solución sobre estos tres carbones, controlando así la velocidad del proceso de adsorción sobre estos sólidos; debido a que esta etapa está asociada a la formación de multicapa, puede que sea el paso más lento debido a la competencia entre el soluto y el solvente por ocupar los sitios de adsorción y el posterior desplazamiento que debe hacer el soluto para ingresar a las estructuras porosas previamente ocupadas por el solvente y luego formar también multicapas[220].

3.5 Conclusiones

- El ajuste al modelo de Langmuir de las isothermas de adsorción desde fase líquida de soluciones de benceno y tolueno en hexano y ciclohexano sobre las cinco muestras de carbón activado presentó coeficientes de correlación entre 0,916 y 0,986, donde las capacidades de adsorción (n_m) se encontraron dentro de un rango entre 2,00 y 0,235 mmol g^{-1} (las isothermas de la adsorción de soluciones de benceno en hexano no ajustaron a este modelo). Las mayores capacidades de adsorción se obtuvieron para las soluciones donde el benceno era el soluto y el ciclohexano era el solvente, seguidas de las soluciones de tolueno en ciclohexano y de tolueno en hexano.
- El ajuste al modelo de Freundlich generó coeficientes de correlación entre 0,760 y 0,994 donde el parámetro K_f (asociado a la capacidad de adsorción) mostró una relación de proporcionalidad directa con el parámetro b del modelo de Langmuir (relacionado con la energía de adsorción) y también la misma tendencia con respecto a las soluciones que n_m : B-CH>T-CH>T-H>B-H, presentando correlación entre los dos modelos.
- El proceso de adsorción de las soluciones sobre los carbones activados inicia cuando tanto los solutos como los solventes ingresan al sólido y se orientan de manera paralela al poro hasta que se forma una monocapa sobre la superficie; posteriormente se empieza a formar multicapa en los microporos de mayor tamaño mostrándose una mayor competencia entre los adsorbatos por ingresar a la estructura porosa; luego los solutos intentarán desplazar moléculas de solvente para poder ingresar a poros previamente ocupados por los hidrocarburos alifáticos, para posteriormente formar multicapas si el tamaño del poro es superior a 12 Å.
- Existe una fuerte interacción entre el soluto y el adsorbato gracias a las fuerzas de atracción entre los electrones π de la molécula y los del carbón activado, es por esto que también pueden apilarse, presentando una mayor atracción hacia el carbón activado con respecto a los solventes ya que los hidrocarburos alifáticos tienen interacciones mayoritariamente tipo CH- π , mientras que los compuestos aromáticos además de este tipo de interacción también cuentan con la tipo π - π , aumentando las fuerzas dispersivas entre el adsorbato y el adsorbente.

- Las muestras sometidas a tratamiento térmico tienden a mostrar mayor capacidad de adsorción gracias a sus características fisicoquímicas, ya que el hecho de que estos carbones activados tengan mayor área superficial, mayor volumen de poro y mayor carácter básico favorecerá la adsorción de las moléculas de estudio también para la fase líquida debido a la mayor disponibilidad de sitios de adsorción, a un mayor potencial de adsorción en las paredes de los poros y a un aumento en el contenido electrones π deslocalizados ubicados en los bordes de las capas grafénicas que interactuarán con los solutos.
- Con respecto a los modelos cinéticos hay un mayor ajuste al modelo de pseudo segundo orden (R^2 : 0,996-0,999) con respecto al pseudo primero (R^2 : 0,193-0,656). Las constantes de velocidad obtenidas por el modelo del pseudo primer orden se encuentran entre $0,0000112 \text{ s}^{-1}$ y $0,0000435 \text{ s}^{-1}$ y las evaluadas por el modelo de pseudo segundo orden están entre $0,00000116 \text{ mgs}^{-1}\text{g}^{-1}$ y $0,00000412 \text{ mgs}^{-1}\text{g}^{-1}$.
- El poco ajuste de los datos experimentales al modelo de pseudo primer orden indica que velocidad de la adsorción no solo depende de un componente (el soluto) sino que también hay influencia del solvente en el proceso. Por otro lado, un mejor ajuste al modelo de pseudo segundo orden indica que la velocidad de adsorción depende mayoritariamente de la capacidad de adsorción del sólido y no de la concentración del adsorbato.
- Para el modelo de difusión intrapartícula las constantes para la primera etapa se encuentran entre $0,0479 \text{ mgs}^{-1}\text{g}^{-1}$ y $0,585 \text{ mgs}^{-1}\text{g}^{-1}$ con coeficientes de correlación entre 0,829 y 1,00, para la segunda entre $0,000600 \text{ mgs}^{-1}\text{g}^{-1}$ y $0,189 \text{ mgs}^{-1}\text{g}^{-1}$ (R^2 : 0,618 - 0,957) y para la tercera entre $0,00540 \text{ mgs}^{-1}\text{g}^{-1}$ y $0,0360 \text{ mgs}^{-1}\text{g}^{-1}$ (R^2 : 0,700- 0,908).
- La primera etapa del proceso de adsorción ocurre a la mayor velocidad en todas las muestras (excepto CON723) indicando que los procesos están regidos inicialmente por la difusión hacia la superficie disponible (generalmente superficie externa).

- La segunda etapa es el proceso más lento para adsorción en las muestras CG y CON, y controla la velocidad global de adsorción sobre estas muestras, en esta etapa se presenta principalmente la interacción con los microporos.
- La tercera etapa, solo se evidencia en las muestras sometidas a modificación térmica (CG1173, CON723 y CON1023) y a su vez es la etapa más lenta para la adsorción de la solución sobre estos tres carbones; debido a que esta etapa está asociada a la formación de multicapa, puede ser el paso más lento debido a la competencia entre el soluto y el solvente por ocupar los sitios de adsorción y el posterior desplazamiento que debe hacer el soluto para ingresar a las estructuras porosas previamente ocupadas por el solvente y luego formar también multicapas.

4. Caracterización energética de la interacción entre carbones activados modificados y benceno, tolueno, ciclohexano y hexano como solventes puros y mezclas binarias: Evaluación desde la entalpía de inmersión y la energía característica de adsorción

4.1 Caracterización calorimétrica para la determinación de la entalpía de inmersión

La calorimetría de inmersión es una técnica que se emplea para determinar la energía que se produce al poner en contacto un sólido y un líquido. Dicha energía se evalúa calculando el parámetro termodinámico de la entalpía de inmersión para así establecer la intensidad de la interacción entre el carbón activado y los solventes de estudio. Debido a que no es una técnica convencional puede mostrar resultados interesantes y complementarios a los que se obtienen de las isotermas de adsorción desde fase gas y fase líquida.

El cambio de la entalpía de inmersión ocurrido durante el proceso puede ayudar a determinar el efecto de la química superficial o de las características del solvente sobre las interacciones sólido-líquido, ya que se puede conocer el calor involucrado en las interacciones entre el material poroso y el líquido de mojado [221].

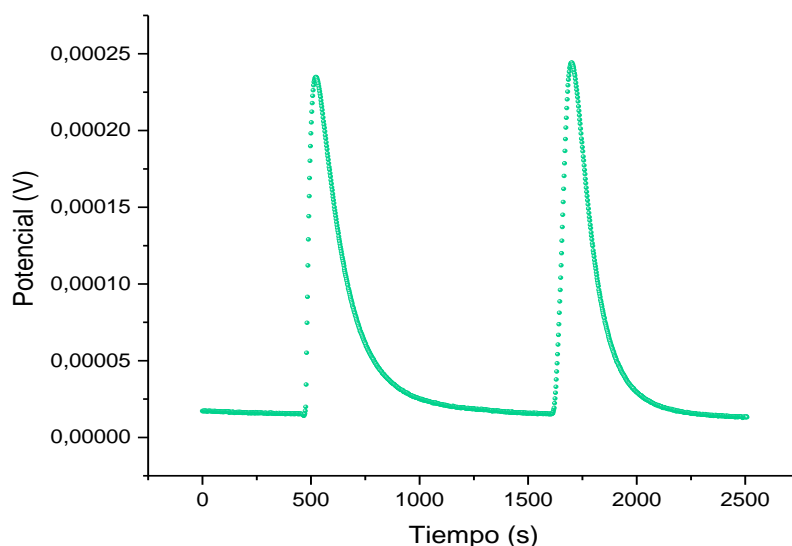
Por otro lado, la calorimetría de inmersión es una técnica de alta sensibilidad y precisión para evaluar pequeños cambios de energía (del orden de 10 a 100 mJ) tales como los que ocurren en la interacción sólido-gas y sólido-líquido[221].

4.1.1 Calorimetría isotérmica de inmersión

Con esta técnica se genera un intercambio grande de energía entre la celda y los alrededores; el proceso es de naturaleza isotérmica donde la celda y los alrededores están a una misma temperatura constante.

Los calorímetros isotérmicos utilizan una resistencia térmica R_T , muy pequeña y la capacidad calorífica de los alrededores es infinitamente grande, de modo que la temperatura de los alrededores, T_A , y la temperatura de la celda, T_C , puede permanecer constante en el tiempo, pero no se presenta flujo de calor. En los casos reales se presenta un flujo de energía entre la celda y los alrededores, el cual se detecta por medio de sensores térmicos ubicados entre ellos. Este flujo se debe a la pequeña diferencia de temperatura entre T_A y T_C durante el proceso, dicha magnitud depende de la cantidad de calor liberada por unidad de tiempo, las conductividades térmicas y geometría de la celda y el tipo de aislamiento de los sensores térmicos. A pesar que dichas temperaturas difieran, se considera un proceso isotérmico si cada una de ellas se mantiene constante durante todo el proceso que ocasiona el flujo de energía. Al realizar la medición se obtiene una curva calorimétrica donde se captura la variación del potencial eléctrico en función del tiempo (Figura 4-1).

Figura 4-1. Curva calorimétrica determinada por medio de un calorímetro de inmersión.



La curva calorimétrica (Figura 4-1) contiene dos picos: el primero asociado a la inmersión, ruptura de la celda y mojado de la muestra, y el segundo relacionado con la calibración eléctrica del calorímetro que se realiza mediante el calentamiento del sistema con una resistencia eléctrica. Una vez se han determinado las curvas calorimétricas se puede calcular la entalpía de inmersión que es proporcional al área bajo la curva del pico de inmersión.

La celda se conecta a los alrededores a través de una resistencia térmica R_T la cual relaciona el flujo de calor $\frac{dQ}{dt}$ con la diferencia de temperatura, dada por:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{\Delta T}{R_T} \quad (4.1)$$

Y al integrar, se obtiene

$$Q = \frac{1}{R_T} \int \Delta T(t) dt \quad (4.2)$$

Para una misma cantidad de calor:

$$\int \frac{\Delta T(t)}{R_T} = \text{constante} \quad (4.3)$$

Es complejo calcular R_T (asocia cuantitativamente la diferencia de la temperatura medida con el correspondiente flujo de calor) por la complejidad de la conducción de calor dentro del instrumento real; de modo que se determina por calibración. El valor recíproco de la resistencia térmica es el factor de calibración $K_{(t)}$

$$Q = K \int \Delta T(t) dt \quad (4.4)$$

Generalmente, el factor de calibración se puede asumir como constante dentro del rango de temperatura en que se lleva a cabo la reacción [222].

4.1.2 Entalpía de inmersión

Para sólidos microporosos sin superficie externa [221,222], el cambio en la entalpía de inmersión ΔH_{inm} , está asociado con el calor isostérico de adsorción q^{isost} :

$$-\Delta H_{inm}(T) = \int_{\theta}^1 q^{isost}(T, \theta) d\theta - \Delta H_{vap}(T) \quad (4.5)$$

Θ es el factor de llenado de microporos, W/W_0 .

Dubinín define el calor neto de adsorción (q^{net}) como [71,223,224]:

$$q^{net} = q^{isost} - \Delta H_{vap}(T) \quad (4.6)$$

q^{isost} corresponde al calor isostérico y ΔH_{vap} a la entalpía de vaporización del adsorbato.

q^{net} también se puede describir en términos de los parámetros de adsorción:

$$q^{net} = \beta E_0 \left[\left(\ln \frac{a_0}{a} \right) + \left(\frac{\alpha T}{n} \right) \left(\ln \frac{a_0}{a} \right)^{\left(\frac{1}{n} \right)^{-1}} \right] \quad (4.7)$$

donde α es el coeficiente de expansión térmica del adsorbato, a representa la cantidad adsorbida a la presión relativa p/p^0 , corresponde al valor límite de adsorción, E_0 es la energía característica de adsorción, β representa el coeficiente de afinidad y n está relacionado con la heterogeneidad de la superficie.

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

$$q^{net} = \beta E_0 \left[\left(\ln \frac{1}{\theta} \right)^{\frac{1}{2}} + \left(\frac{\alpha T}{2} \right) \left(\ln \frac{1}{\theta} \right)^{-\frac{1}{2}} \right] \quad (4.8)$$

Reemplazando se obtiene:

$$-\Delta H_{inm} = \beta E_0 \int_0^1 \left(\ln \frac{1}{\theta} \right)^{\frac{1}{2}} d\theta + \frac{\alpha T \beta E_0}{2} \int_0^1 \left(\ln \frac{1}{\theta} \right)^{-\frac{1}{2}} d\theta \quad (4.9)$$

En su forma integrada[223]:

$$-\Delta H_{imm} = \frac{\beta E_o W_o \sqrt{\pi} (1 + \alpha T)}{2} \quad (4.10)$$

Para carbones con volumen de microporo W_o y un adsorbato con volumen molar V_m , Stoeckli y Kraehenbuehl proponen la ecuación [225]:

$$-\Delta H_{imm} = \frac{\beta E_o W_o \sqrt{\pi} (1 + \alpha T)}{2V_m} \quad (4.11)$$

Aquí se muestra la relación hay entre la entalpía de inmersión y el proceso de adsorción en los microporos; esta ecuación se denomina Ecuación de Stoeckli-Kraehenbuehl.

4.1.3 Entalpía de los componentes de una mezcla

El sistema adsorbente – solución es de tipo multicomponente y a condiciones de temperatura y presión específicas, la variación de una propiedad termodinámica como la entalpía (dH) se puede expresar como:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,n_i} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T,n_i} dp + \left(\frac{\partial H}{\partial n_1}\right)_{T,p,n_j} dn_1 + \left(\frac{\partial H}{\partial n_2}\right)_{T,p,n_j} dn_2 + \left(\frac{\partial H}{\partial n_3}\right)_{T,p,n_j} dn_3, \quad (4.12)$$

Donde

$$\left(\frac{\partial H}{\partial n_1}\right)_{T,p,n_2} = \bar{H}_1 \quad (4.13)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial n_2}\right)_{T,p,n_1} = \bar{H}_2 \quad (4.14)$$

Corresponden a la entalpía molar parcial del componente 1 y 2 respectivamente, a T , p , y n_j constantes, de modo que se puede establecer la contribución de cada uno

de los componentes del sistema a la entalpía total. Es posible determinar experimentalmente un cambio en la entalpía del proceso relacionado con la interacción adsorbente – solución y definir el cambio en la entalpía diferencial para cada componente de la mezcla ΔH_{DIFi} , como la diferencia entre la entalpía molar parcial del componente i , \bar{H}_i , y la entalpía molar del componente i puro, H_i .

$$\Delta H_{DIFi} = \bar{H}_i - H_i \quad (4.15)$$

Se puede calcular la diferencia entre la contribución entálpica del componente en el sistema y el componente puro. El cambio en la entalpía diferencial, ΔH_{DIFi} , también se expresa como:

$$\Delta H_{DIFi} = \left(\frac{\partial \Delta H_{exp}}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (4.16)$$

Cada componente del sistema realiza una contribución a la entalpía de mezcla, de modo que el cambio en la entalpía diferencial se puede determinar ya que esta propiedad es una herramienta muy útil para describir propiedades de la mezcla y los cambios que ocurren cuando se cambian, por ejemplo, las cantidades de los componentes.

Cuando se calcula la entalpía diferencial para los componentes de una mezcla, las variaciones termodinámicas se pueden expresar por mol; sin embargo, en el caso de una mezcla en la cual se determina el cambio de la entalpía experimental para una solución con un material carbonoso, es más adecuado calcular gramos de cada componente del sistema en vez de moles [226–228].

4.1.4 Determinación de la hidrofobicidad del carbón activado por medio de la calorimetría de inmersión

La capacidad de adsorción de un sólido poroso se encuentra altamente influenciada por su química superficial del mismo, de modo que la naturaleza hidrofílica o hidrofóbica del mismo es importante porque que permite determinar la afinidad que

puede tener el sólido poroso con el adsorbato. La mayoría de carbones activados son de naturaleza hidrofóbica, por lo tanto, son más adecuados para la adsorción de compuestos orgánicos neutros o no polares y muestran poca afinidad por compuestos polares e iónicos. Por otro lado, si se realiza un proceso de modificación con agentes oxidantes, se puede generar una superficie con alto contenido de grupos oxigenados, de modo que el carbón activado presentará mayor afinidad por sustancias de tipo polar que por compuestos apolares. Para estimar la naturaleza hidrofóbica del carbón activado se calcula el factor hidrofóbico (F_h), el cual determina dividiendo el valor de la entalpía de inmersión de un líquido de naturaleza apolar (generalmente benceno), sobre la entalpía de inmersión de un líquido de naturaleza polar (agua) [189,229–232]

$$F_h = \frac{\Delta H_{inm}C_6H_6}{\Delta H_{inm}H_2O} \quad (4.17)$$

De acuerdo a lo anterior, se deduce que la entalpía de inmersión es un parámetro termodinámico que no solo permite determinar las interacciones que se presentan entre el sólido poroso y el líquido de inmersión como componente puro o en mezclas binarias, sino también el cálculo del factor hidrofóbico que está relacionado con la química superficial del carbón activado y puede dar cuenta del tipo de adsorbatos con los que generaría mayor afinidad.

4.2 Caracterización de las isothermas de adsorción desde fase gas y fase líquida para la determinación de la energía característica de adsorción y el volumen de microporo (fase gas)

4.2.1 Modelo de Dubinin – Radushkevich (DR)

La teoría del llenado de microporos (TVFM) fue propuesta por Dubinin y tiene en cuenta la curva característica de la teoría de potencial de Polanyi [26,152,153]. Esta teoría se formuló para materiales adsorbentes de tipo carbonoso con estructuras microporosas homogéneas [95], allí se menciona que el volumen de microporo es el parámetro determinante para evaluar la capacidad de adsorción de un sólido microporoso [154] y que éste se llena asumiendo el adsorbato como un líquido debido a su potencial de adsorción [147].

Más adelante, Dubinin y Radushkevich formularon una ecuación para la curva característica relacionada con la fracción del llenado del volumen del microporo, basándose en la suposición que la distribución del tamaño del microporo sigue una distribución Gaussiana, de modo que [116]:

$$\frac{W}{W_0} = \exp[-AE^2] \quad (4.18)$$

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

La forma lineal de la ecuación de Dubinin-Radushkevich se muestra en la ecuación 4.20, donde A corresponde a:

$$A = RT \log \frac{p^0}{p} \quad (4.19)$$

$$\log W = \log W_0 - \frac{1}{E_0^2} A^2 \quad (4.20)$$

$$\log W = \log W_0 - \frac{1}{E_0^2} \left(RT \log \frac{p^0}{p} \right)^2 \quad (4.21)$$

Al graficar $\log W$ frente a $\log^2(p^0/p)$ se genera una línea recta cuyo intercepto corresponde a $\log W_0$, que permite hallar el volumen de microporo. El valor de la pendiente permite determinar la energía característica de adsorción (E_0), que se asocia a la energía del proceso.

4.2.2 Modelo de Dubinin – Radushkevich – Kaganer (DRK)

Kaganer generó una modificación a la ecuación propuesta por Dubinin – Radushkevich con la cual se pretende calcular la superficie de un carbón poroso a partir de dicha relación matemática, asumiendo que la adsorción a concentraciones bajas genera la formación de una monocapa sobre las paredes de todos los poros [27]. Por tanto, este método está enfocado al cálculo la cantidad de soluto adsorbida en la monocapa y no en el cálculo del volumen de microporo, a partir del cual se puede obtener el valor de la superficie para un carbón determinado [229], cuya expresión es:

$$n = n_m \exp\left(-\frac{RT \log \frac{C_o}{C_{eq}}}{E_0}\right)^{n^*} \quad (4.22)$$

Como se mencionó previamente en la descripción del modelo de Dubinin – Radushkevich, E_0 corresponde a la energía característica del proceso, R , la constante de los gases y T , la temperatura del sistema; la expresión en término de las presiones se modifica en función de las concentraciones debido a que el proceso se lleva a cabo desde fase líquida, donde C_o corresponde a la concentración inicial de la solución, C_{eq} , a la concentración en equilibrio, n a la cantidad adsorbida del soluto y n_m a la cantidad máxima adsorbida en la monocapa; en cuanto al exponente n^* , es un número entero relacionado con las variaciones de heterogeneidad del sólido microporoso y que en el caso de la ecuación de Dubinin – Radushkevich presenta un valor de 2 para los carbones activados. De modo, que la forma lineal de la ecuación es:

$$\log n = \log n_m - \frac{1}{E_0^2} \left(RT \log \frac{C_o}{C_{eq}} \right)^2 \quad (4.23)$$

Al igual que con el modelo de Dubinin – Radushkevich, al graficar $\log n$ en función de $\log^2(C_o/C_{eq})$ se genera una línea recta; donde la intersección es igual al $\log n_m$, del cual se determina el valor de n_m ; correspondiente a la cantidad máxima adsorbida en la monocapa. El valor de la pendiente permite determinar la energía característica de adsorción (E_0)[233].

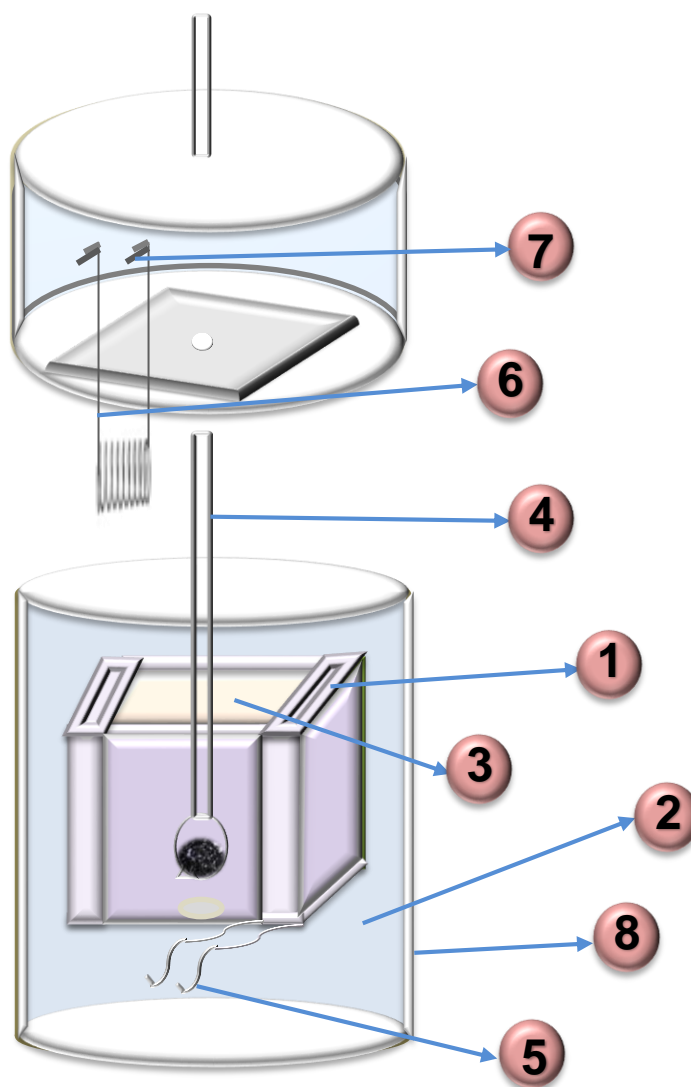
En el presente capítulo se pretende realizar una caracterización de la energía involucrada en las interacciones entre los sólidos y los hidrocarburos desde el proceso de inmersión de los sólidos en los solventes por medio del parámetro termodinámico de la entalpía de inmersión y desde el proceso de adsorción desde fase gas y fase líquida por medio de la energía característica de adsorción.

4.3 Experimentación

4.3.1 Determinación de las entalpías de inmersión

Para la caracterización calorimétrica se empleó un microcalorímetro de conducción de calor (Figura 4-2) [234] que utiliza termopilas de materiales semiconductores como sensores térmicos (Figura 4-2: 1) y como depósito de calor un bloque de aluminio (Figura 4-2: 2) en el que se inserta una celda de acero inoxidable (Figura 4-2: 3) de 10 mL de capacidad donde va dispuesto el líquido, a una temperatura de 293 K. Se pesan 0,100 g del carbón activado y se colocan en una ampollita de vidrio (Figura 4-2: 4) (con una capacidad aproximada de 2 mL y un pico frágil en el fondo para asegurar su rompimiento en el momento de la inmersión del carbón activado en el solvente) dentro de la celda calorimétrica y se empieza a capturar el potencial eléctrico de salida de las termopilas (Figura 4-2: 5) por aproximadamente 40 minutos hasta obtener la línea base estable, se realiza la inmersión de la muestra, se registra el aumento de potencial producto del mojado del sólido, se continúa el registro del potencial eléctrico hasta que se regrese nuevamente a la línea base y se procede a realizar la calibración eléctrica con una resistencia de 100 Ω para determinar la constante del calorímetro (Figura 4-2: 6) [221,222,227,235,236].

Figura 4-2. Esquema del microcalorímetro de conducción de calor: 1. Sensores; 2. Depósito de calor; 3. Celda para el líquido de inmersión; 4. Ampolleta de vidrio de pico frágil; 5. Conexión de salida de los sensores a la interfase del multímetro; 6. Resistencia; 7. Conexión de salida a la fuente de energía; 8. Cobertura para aislar el sistema (Adaptado de [234,237])



De acuerdo a lo anterior, se realiza la determinación de la entalpía de inmersión de los sólidos porosos en los solventes de estudio: benceno, tolueno, ciclohexano y hexano y mezclas binarias de los solventes: benceno, tolueno, ciclohexano y hexano en ciclohexano y hexano, para lo cual se pretende hacer un barrido partiendo del solvente puro (ciclohexano o hexano) e ir adicionando soluto de modo que la fracción molar del mismo vaya aumentando (de 0,2 a 0,8), finalizando con la determinación de la entalpía de inmersión del soluto puro (benceno, tolueno, ciclohexano o hexano). Se tendrían las mezclas binarias benceno-ciclohexano (B-CH), tolueno-ciclohexano (T-CH), hexano-ciclohexano (H-CH), benceno-hexano (B-H), tolueno-hexano (T-H), ciclohexano-hexano (CH-H) a fracciones molares de 0,2 a 0,8.

De otro lado, a fin de calcular el factor hidrofóbico de la superficie que se determina por medio del cociente de las entalpías de inmersión en benceno sobre las entalpías de inmersión en agua, se realizarán ensayos de calorimetría de inmersión en agua, también para todas las muestras de trabajo.

4.3.2 Determinación de la energía característica de adsorción de los solventes desde la fase gas y la fase líquida y del volumen de microporo desde la fase gas

Para determinar el parámetro E_o se emplearon las isotermas de adsorción desde fase gas y fase líquida sobre los carbones activados de trabajo cuya determinación se describe en los capítulos 2 (apartado 2.3.1) y 3 (apartado 3.3.1), respectivamente; posteriormente, se ajustaron a los modelos de Dubinin- Radushkevich (fase gas) y Dubinin-Radushkevich-Kaganer (fase líquida). En el caso de la fase gas también se determina el volumen de microporo (W_o)

4.4 Resultados y discusión

4.4.1 Evaluación de la entalpía de inmersión de los carbones activados en benceno, tolueno, ciclohexano y hexano

De acuerdo a los ensayos calorimétricos realizados se obtuvieron curvas calorimétricas (dos y tres repeticiones) producto de la inmersión de los cinco carbones activados (CG1173, CON1023, CON723, CG y CON) en benceno (Figura 4-3: a), tolueno (Figura 4-3: b), ciclohexano (Figura 4-3: c) y hexano (Figura 4-3: d). Posteriormente, con estas curvas se obtuvieron los valores de las entalpías de inmersión de los cinco sólidos en los cuatro solventes, las cuales se encuentran en la Tabla 4-1. También se evaluó la entalpía de inmersión de los sólidos en agua para determinar el factor hidrofóbico, los valores de estas entalpías también se incluyen en la Tabla 4-1.

Figura 4-3. Curva calorimétrica de la inmersión de CG1173, CON1023, CON723, CG y CON en (a) benceno, (b) tolueno, (c) ciclohexano y (d) hexano.

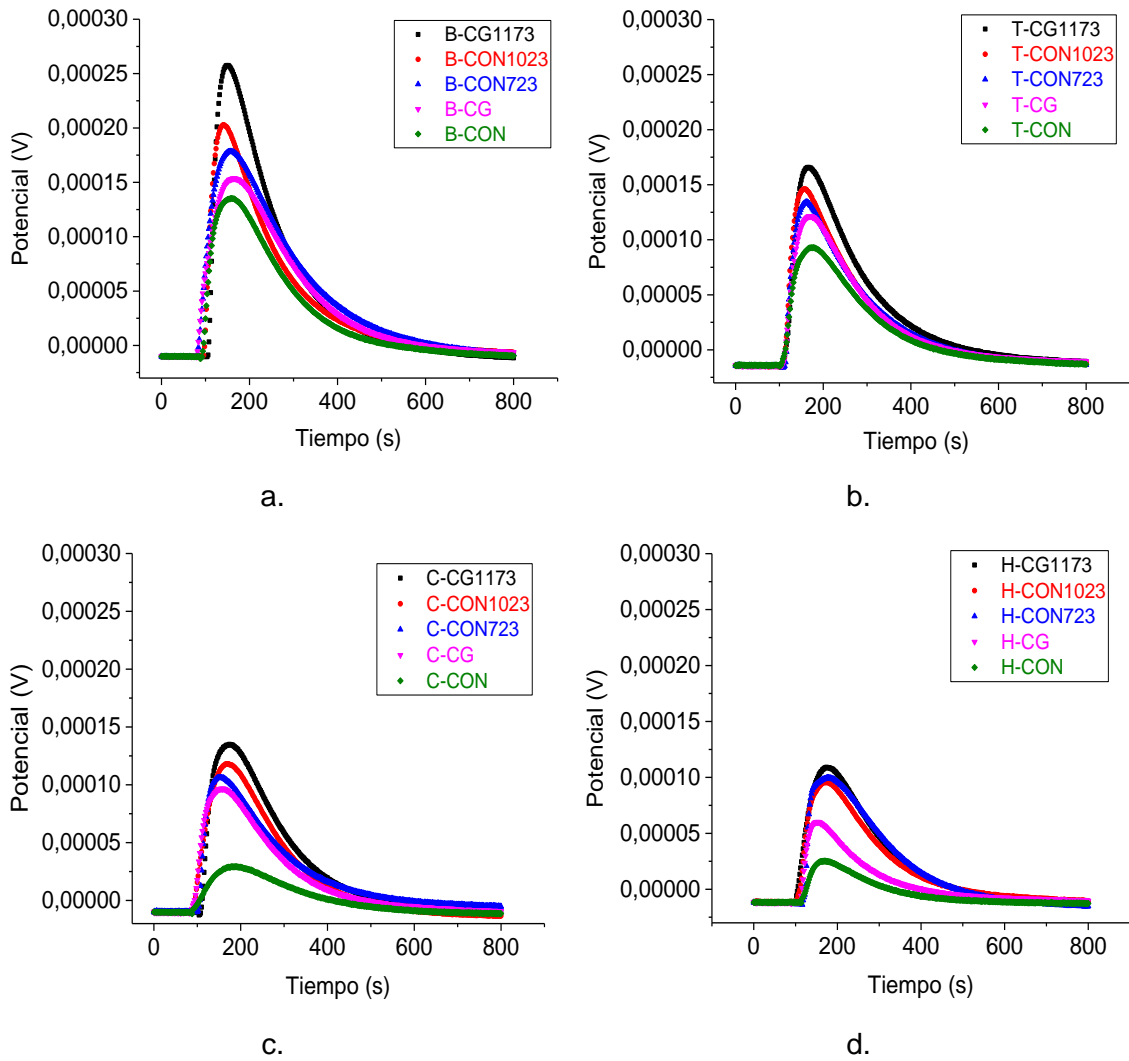


Tabla 4-1. Entalpías de inmersión de CG1173, CON1023, CON723, CG y CON en benceno, tolueno, ciclohexano, hexano y agua

Muestra Solvente	CG1173	CON1023	CON723	CG	CON
$-\Delta H_{Inm}$ (J g ⁻¹) Benceno	145,1± 2,1	128,8±2,2	107,9±1,9	106,4±1,9	94,98±1,71
$-\Delta H_{Inm}$ (J g ⁻¹) Tolueno	126,1±2,0	112,7±2,0	109,3±1,9	104,7±1,9	59,06±1,06
$-\Delta H_{Inm}$ (J g ⁻¹) Ciclohexano	91,71±1,65	69,66±1,25	76,66±1,38	65,97±1,19	21,23±0,38
$-\Delta H_{Inm}$ (J g ⁻¹) Hexano	66,14±1,26	53,35±1,01	57,65±1,04	40,87±0,74	16,36±0,29
$-\Delta H_{Inm}$ (J g ⁻¹) Agua	32,39	37,39	53,32	49,65	66,59

*Para el agua la desviación estándar tiene un valor aproximado de 0,58 Jg⁻¹

De acuerdo a las curvas calorimétricas para los solventes orgánicos mostradas en la Figura 4-3 se evidencia que todos los procesos son exotérmicos (tal como se muestra en la Tabla 4-1) puesto que al sumergir los sólidos en los solventes se observó un aumento en el potencial evaluado, también cabe anotar que los valores obtenidos para las entalpías de inmersión se encuentran dentro de los rangos presentados en otros trabajos [230,238–240]. Debido a que el área bajo la curva de estas Figuras es directamente proporcional al valor de la entalpía de inmersión, se muestran áreas mayores para las muestras que presentaron modificación térmica y los menores valores para la muestra sometida a modificación química con ácido nítrico con la siguiente tendencia CG1173>CON1023>CON723>CG>CON. En cuanto a los solventes, los valores de entalpía de inmersión de los sólidos presentan la siguiente tendencia: benceno>tolueno>ciclohexano>hexano, de modo que la interacción con los compuestos aromáticos libera mayor energía que la interacción con los compuestos alifáticos.

En el caso del benceno esto ocurre porque, como se ha mencionado en anteriores capítulos, cuando esta molécula se pone en contacto con el carbón activado hay una interacción entre las regiones de alta densidad electrónica localizadas en las capas grafénicas y los electrones π de la molécula, particularmente cuando el sólido se trató a temperaturas más altas; ya que la remoción de grupos oxigenados favorece las interacciones de tipo específico entre las capas grafénicas y el anillo aromático del

benceno; además, cuando la cantidad de moléculas de benceno aumenta sobre la superficie, estas tienden a apilarse dando lugar a una mayor interacción molecular tipo π - π [241,242].

Con respecto al tolueno, la interacción es similar a la del benceno, de modo que hay una atracción entre la densidad electrónica del anillo aromático de la molécula y los orbitales π de los planos basales del carbón; además, el compuesto tiene un momento dipolar que le permite interactuar también con sitios polares presentes en la superficie del sólido, aumentando la energía de interacción entre el adsorbente y el adsorbato; sin embargo, la interacción puede ser menor que la del benceno probablemente por la presencia del grupo metil que puede crear restricciones para el ingreso de la molécula y su subsecuente interacción con la estructura porosa [193,216,243,244].

En cuanto a los compuestos alifáticos, la interacción del ciclohexano con los sólidos es menor que con los aromáticos debido a que no tiene electrones deslocalizados en su estructura de modo que éste interactúa con el plano basal de la estructura porosa del carbón activado pero con menor intensidad, siendo las fuerzas de tipo dispersivo las responsables de la interacción entre el ciclohexano y el sólido poroso [242,245,246]. Con respecto a la interacción carbón activado – hexano también es de tipo dispersivo, pero con menor intensidad puesto que es una molécula que puede tomar estructura de cilindro plano y elongado lo que puede generar restricciones de ingreso a los poros, haciendo que el número de moléculas que interactúen con la red porosa sea menor. Por otro lado, la interacción adsorbente-adsorbato incluye fuerzas atractivas de dispersión (van der Waals), fuerzas repulsivas de corto alcance y fuerzas electrostáticas; Las fuerzas de dispersión pueden ser causadas por fluctuaciones en la densidad electrónica de los átomos que inducen un momento dipolar eléctrico en los átomos vecinos, generando una atracción entre los átomos. Todos los solventes son apolares, pero el momento dipolar, por ejemplo, del tolueno es cuatro veces mayor que el del n-hexano, esto hizo que la contribución de las interacciones entre las muestras y este hidrocarburo fuera menor que para los otros compuestos [242,247].

Para las entalpías de inmersión de los sólidos en agua el comportamiento es completamente opuesto con respecto a la interacción con las muestras ya que CON>CG>CON723>CON1023>CG1173. Esto ocurre porque al ser una molécula polar, la interacción adsorbato-adsorbente ocurre por interacciones electrostáticas directas entre

las moléculas de agua y la superficie de carbón o interacciones de tipo inductivo entre las moléculas de agua y los grupos oxigenados de la superficie; a su vez, se pueden generar cuadrupolos superficiales ubicados en el plano basal del carbono lo que ocasionaría que a medida que aumenta el número de grupos oxigenados, aumentará este tipo de interacciones, mientras que el incremento de la temperatura genera remoción de heteroátomos, por lo que la energía involucrada en el proceso disminuye [248,249].

4.4.2 Evaluación de la entalpía de inmersión de los carbones activados en mezclas binarias de benceno, tolueno, ciclohexano y hexano

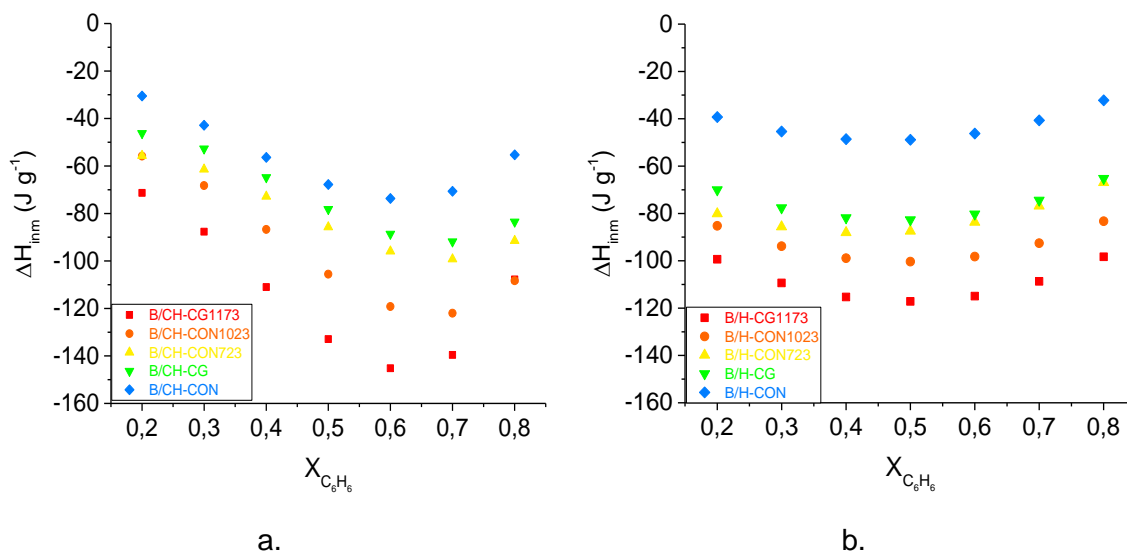
Luego de determinar las entalpías de inmersión de los carbones activados en los solventes puros se realizó la inmersión de las cinco muestras en mezclas binarias de: benceno-ciclohexano (B/CH: benceno soluto, ciclohexano solvente), benceno-hexano (B/H: benceno soluto, hexano solvente), tolueno-ciclohexano (T/CH: tolueno soluto, ciclohexano solvente), tolueno-hexano (T/H: tolueno soluto, hexano solvente) y ciclohexano-hexano (CH/H: ciclohexano soluto, hexano solvente) a diferentes concentraciones en términos de las fracciones molares iniciando en 0,2 y finalizando en 0,8, esto con el fin de evidenciar el efecto de la interacción soluto-solvente-sólido en la medida en que se va aumentando la concentración de soluto. Los valores de las entalpías evaluadas se encuentran en la Tablas 4-2 a 4-4; con estos resultados se realizaron gráficas que muestran los cambios de la entalpía en el rango de fracciones molares evaluadas (Figura 4-4 a 4-6).

La Tabla 4-2 y la Figura 4-4 muestran las entalpías de inmersión de CG1173, CON1023, CON723, CG y CON en las soluciones de benceno-ciclohexano (B/CH: benceno soluto, ciclohexano solvente) y benceno-hexano (B/H: benceno soluto, hexano solvente), las cuales son de carácter exotérmico con valores entre $-30,54 \text{ J g}^{-1}$ y $-145,21 \text{ J g}^{-1}$.

Tabla 4-2. Entalpías de inmersión de CG1173, CON1023, CON723, CG y CON en soluciones de benceno-ciclohexano (B/CH: benceno soluto, ciclohexano solvente) y benceno-hexano (B/H: benceno soluto, hexano solvente)

Fracción molar C_6H_6	ΔH_{inm} (J g^{-1}) B/CH-CG1173	ΔH_{inm} (J g^{-1}) B/CH-CON1023	ΔH_{inm} (J g^{-1}) B/CH-CON723	ΔH_{inm} (J g^{-1}) B/CH-CG	ΔH_{inm} (J g^{-1}) B/CH-CON	ΔH_{inm} (J g^{-1}) B/H-CG1173	ΔH_{inm} (J g^{-1}) B/H-CON1023	ΔH_{inm} (J g^{-1}) B/H-CON723	ΔH_{inm} (J g^{-1}) B/H-CG	ΔH_{inm} (J g^{-1}) B/H-CON
0,20	-71,31	-55,85	-55,64	-46,24	-30,54	-99,36	-85,23	-80,11	-70,03	-39,24
0,30	-87,69	-68,26	-61,41	-52,73	-42,84	-109,3	-93,85	-85,66	-77,61	-45,37
0,40	-110,9	-86,71	-72,83	-64,81	-56,39	-115,3	-98,89	-88,11	-81,84	-48,58
0,50	-132,9	-105,5	-85,73	-78,20	-67,80	-117,1	-100,3	-87,46	-82,71	-48,86
0,60	-145,2	-119,2	-95,93	-88,63	-73,67	-114,9	-98,25	-83,71	-80,23	-46,22
0,70	-139,5	-122,0	-99,23	-91,82	-70,63	-108,6	-92,56	-76,87	-74,39	-40,66
0,80	-107,7	-108,3	-91,47	-83,49	-55,29	-98,32	-83,30	-66,92	-65,21	-32,18

Figura 4-4. Entalpías de inmersión de CG1173, CON1023, CON723, CG y CON en soluciones de a. benceno-ciclohexano (B/CH: benceno soluto, ciclohexano solvente) y b. benceno-hexano (B/H: benceno soluto, hexano solvente) en función de la fracción molar de benceno.



Con respecto a la interacción de las soluciones de benceno-ciclohexano y benceno-hexano con las muestras (Tabla 4-2 y la Figura 4-4), se observó que la entalpía de inmersión se hace más exotérmica de manera directamente proporcional con la cantidad de soluto en las fracciones molares de menor valor, pero a partir de 0,6 para la inmersión en B-CH y de 0,5 para la inmersión en B-H, esta tendencia comienza a cambiar y se muestra una disminución de la energía liberada, donde la magnitud de la entalpía es mayor con la

solución B-CH con respecto a B-H. Esto puede ocurrir porque al inicio tanto moléculas de benceno, como moléculas de los solventes (ciclohexano y hexano) ingresan a los microporos generando una contribución a la entalpía de inmersión; sin embargo, cuando el sólido se satura, inicia el proceso de desplazamiento de las moléculas del solvente por las moléculas de soluto, tal como se describió en el capítulo 3, lo que implica un proceso que requiere energía y ocasionaría que la entalpía de inmersión aumente en los valores a mayores de fracciones molares. En el caso de los solventes se muestra que la intensidad de la interacción es mucho mayor cuando se emplea el ciclohexano con respecto al hexano, esto probablemente ocurre porque el ciclohexano presenta tamaños menores a 10 Å en todas sus dimensiones, lo que hace que si ingresa a la estructura porosa permita que más moléculas de benceno interactúen con la superficie con respecto al hexano.

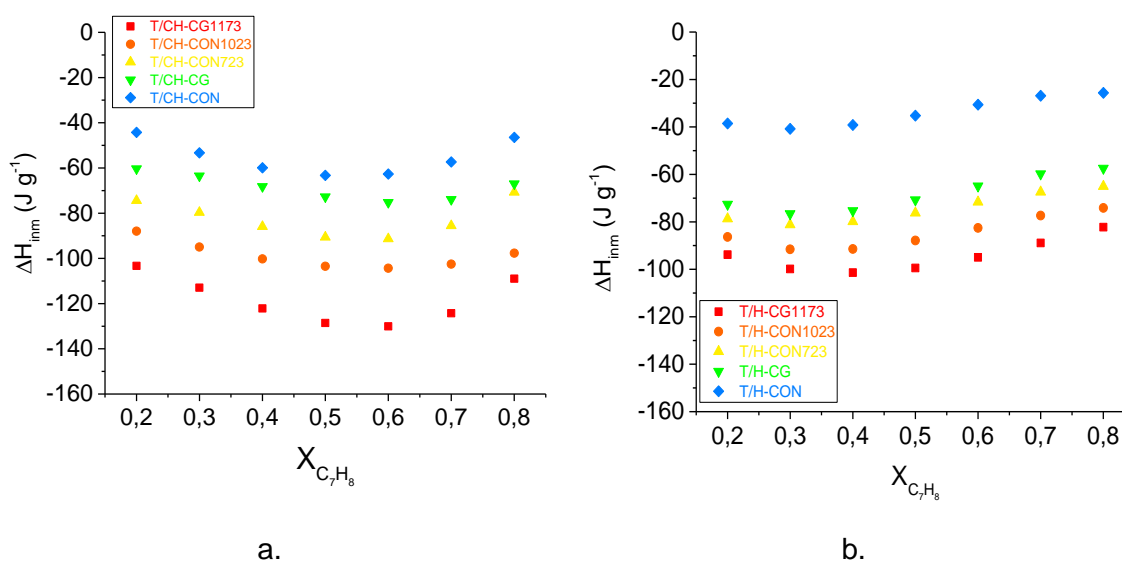
En cuanto a la energía liberada en la inmersión de los sólidos en las mezclas binarias se presentó el siguiente orden CG1173>CON1023>CON723>CG>CON para ambos sistemas, esto es debido a que la temperatura generó la remoción de grupos como los carboxílicos y esto creó insaturaciones sobre la superficie, aumentó el carácter básico de las muestras relacionado con la presencia de electrones π deslocalizados en los bordes de las capas grafénicas[86]; debido a que el benceno también es un compuesto con estas insaturaciones, la interacción con la molécula aumentó con la basicidad de los sólidos; además, las muestras modificadas con tratamiento térmico presentan mayor volumen de microporo y área superficial, generando la posibilidad de que más moléculas puedan tener contacto con el sólido y por ende, se incremente la energía involucrada en el proceso.

La Tabla 4-3 y la Figura 4-5 muestran las entalpías de inmersión de CG1173, CON1023, CON723, CG y CON en las soluciones tolueno-ciclohexano (T/CH: tolueno soluto, ciclohexano solvente) y tolueno-hexano (T/H: tolueno soluto, hexano solvente) que son de carácter exotérmico con valores entre $-25,65 \text{ J g}^{-1}$ y $-130,08 \text{ J g}^{-1}$.

Tabla 4-3. Entalpías de inmersión de CG1173, CON1023, CON723, CG y CON en soluciones de tolueno-ciclohexano (T/CH: tolueno soluto, ciclohexano solvente) y tolueno-hexano (T/H: tolueno soluto, hexano solvente)

Fracción molar C_7H_8	ΔH_{inm} (J g ⁻¹) T/CH-CG1173	ΔH_{inm} (J g ⁻¹) T/CH-CON1023	ΔH_{inm} (J g ⁻¹) T/CH-CON723	ΔH_{inm} (J g ⁻¹) T/CH-CG	ΔH_{inm} (J g ⁻¹) T/CH-CON	ΔH_{inm} (J g ⁻¹) T/H-CG1173	ΔH_{inm} (J g ⁻¹) T/H-CON1023	ΔH_{inm} (J g ⁻¹) T/H-CON723	ΔH_{inm} (J g ⁻¹) T/H-CG	ΔH_{inm} (J g ⁻¹) T/H-CON
0,20	-103,3	-87,96	-74,43	-60,34	-44,24	-93,84	-86,36	-78,73	-72,58	-38,52
0,30	-113,0	-94,96	-79,67	-63,49	-53,29	-99,84	-91,55	-81,18	-76,60	-40,80
0,40	-122,1	-100,2	-85,90	-68,22	-59,90	-101,4	-91,44	-79,90	-75,31	-39,17
0,50	-128,6	-103,5	-90,63	-72,72	-63,28	-99,45	-87,84	-76,26	-70,74	-35,24
0,60	-130,1	-104,3	-91,35	-75,20	-62,68	-94,98	-82,55	-71,65	-64,89	-30,60
0,70	-124,3	-102,5	-85,56	-73,89	-57,33	-88,92	-77,37	-67,45	-59,79	-26,87
0,80	-109,0	-97,68	-70,75	-66,97	-46,46	-82,22	-74,12	-65,04	-57,44	-25,65

Figura 4-5. Entalpías de inmersión de CG1173, CON1023, CON723, CG y CON en soluciones de a. tolueno-ciclohexano (T/CH: tolueno soluto, ciclohexano solvente) y b. tolueno-hexano (T/H: tolueno soluto, hexano solvente) en función de la fracción molar del tolueno.



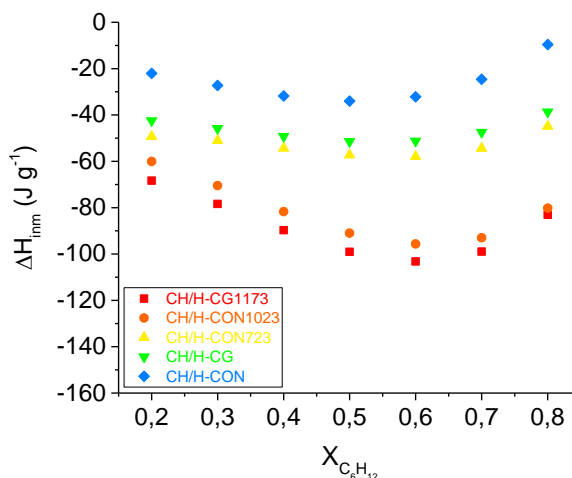
Con respecto a las entalpías de inmersión producto de la interacción de las soluciones de tolueno-ciclohexano y tolueno-hexano con las muestras (Tabla 4-3 y la Figura 4-5), se observó la misma tendencia que con las soluciones donde el benceno es el soluto CG1173>CON1023>CON723>CG>CON. A su vez, se muestra que la entalpía aumenta su valor exotérmico de manera directamente proporcional a la fracción molar del tolueno en el caso del ciclohexano hasta 0,6 y en el caso del hexano solo aproximadamente hasta 0,3 y luego comienza a disminuir la cantidad de energía liberada. Esta diferencia ocurre porque el volumen molar del hexano ($130,5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) es mayor que el del ciclohexano ($108,1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$), de modo que este va a ocupar un mayor espacio con respecto a C_6H_{12} y por ende, va a hacer que la superficie se sature más rápido con menor cantidad de moléculas del hidrocarburo alifático de cadena abierta que con el de cadena cerrada, iniciando a menores concentraciones el proceso de desplazamiento de las moléculas del solvente, el cual requiere energía y se traducirá en la disminución del carácter exotérmico de la entalpía de inmersión.

La Tabla 4-4 y la Figura 4-6 muestran las entalpías de inmersión de CG1173, CON1023, CON723, CG y CON en las soluciones ciclohexano-hexano (CH/H: ciclohexano soluto, hexano solvente) que son de carácter exotérmico con valores entre $-9,62 \text{ J g}^{-1}$ y $-103,21 \text{ J g}^{-1}$.

Tabla 4-4. Entalpías de inmersión de CG1173, CON1023, CON723, CG y CON en soluciones de ciclohexano (soluto) y hexano (solvente).

Fracción molar C_6H_{12}	ΔH_{Inm} (J g^{-1}) CH/H- CG1173	ΔH_{Inm} (J g^{-1}) CH/H- CON1023	ΔH_{Inm} (J g^{-1}) CH/H- CON723	ΔH_{Inm} (J g^{-1}) CH/H- CG	ΔH_{Inm} (J g^{-1}) CH/H- CON
0,20	-68,34	-60,03	-49,28	-42,50	-22,06
0,30	-78,40	-70,47	-51,06	-45,82	-27,25
0,40	-89,71	-81,69	-54,35	-49,23	-31,79
0,50	-99,05	-90,98	-57,26	-51,46	-34,00
0,60	-103,2	-95,64	-57,91	-51,28	-32,17
0,70	-98,96	-92,96	-54,41	-47,44	-24,61
0,80	-83,11	-80,22	-44,89	-38,69	-9,620

Figura 4-6. Entalpías de inmersión de CG1173, CON1023, CON723, CG y CON en soluciones de ciclohexano (soluto) y hexano (solvente) en función de la fracción molar del ciclohexano

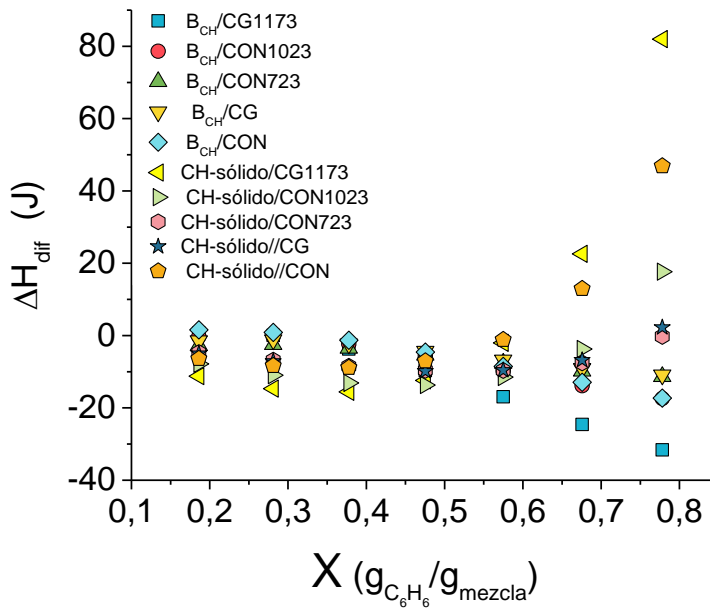


Las entalpías de inmersión de las cinco muestras de carbón activado en las mezclas binarias de ciclohexano-hexano (Tabla 4-4 y la Figura 4-6) presentan la misma tendencia que con las anteriores soluciones: $CG1173 > CON1023 > CON723 > CG > CON$, confirmando que la muestra CG1173 es la que presenta mayor afinidad con los compuestos de tipo apolar, ya que la intensidad de la interacción es mucho mayor. También se muestra que el carácter exotérmico de la entalpía aumenta proporcionalmente con la cantidad de soluto hasta aproximadamente una fracción molar de 0,6 para las muestras sometidas a modificación térmica y disminuye levemente a 0,5 para las muestras CG y CON debido a las características fisicoquímicas de estas dos muestras; también se evidencia que el rango de valores de ΔH_{inm} es mucho menos exotérmico comparado con las mezclas donde el benceno y el tolueno son los solutos, lo que puede indicar que efectivamente hay una contribución de la interacción de los enlaces π - π entre la molécula y el sólido cuando se realiza la inmersión del carbón activado en soluciones que contienen compuestos aromáticos.

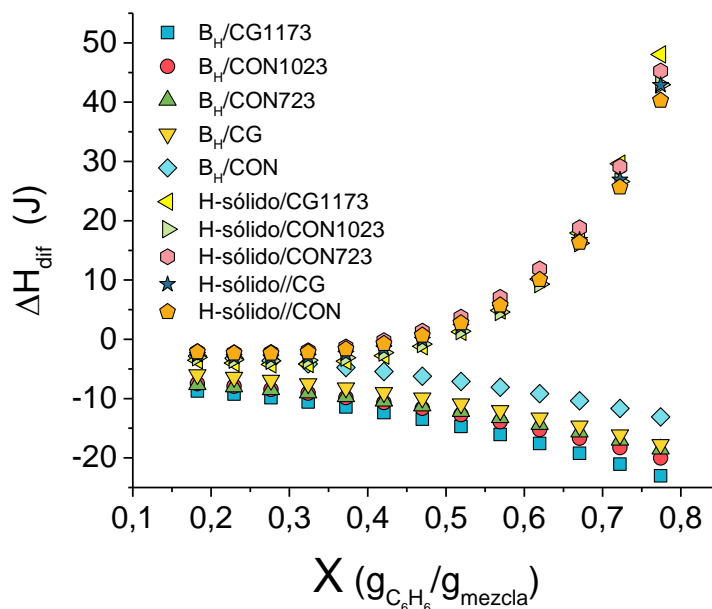
Luego de evaluar las entalpías de inmersión de los sólidos en las mezclas binarias se calculó el cambio en la entalpía diferencial (ΔH_{DIF}) para determinar la energía involucrada en la interacción entre el carbón activado y cada componente de la mezcla.

La Figura 4-7 muestra la variación de la entalpía diferencial del soluto y del componente sólido-solvente en función de la fracción másica del soluto para la inmersión de las cinco muestras de carbón activado en benceno-ciclohexano (a) y benceno-hexano (b).

Figura 4-7. Entalpías diferenciales del benceno y del componente sólido-solvente en función de la fracción másica del benceno para la inmersión de las cinco muestras de carbón activado en benceno-ciclohexano (a) y benceno-hexano (b).



a.



b.

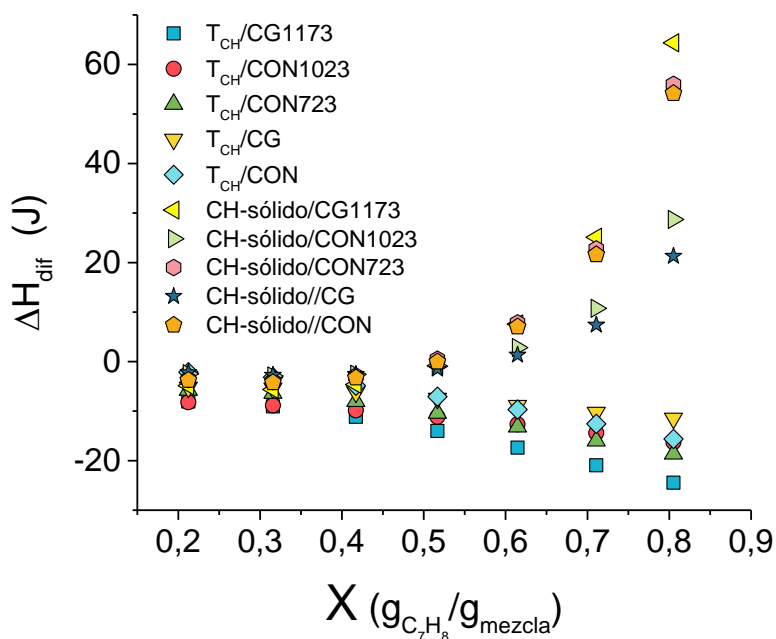
Para el caso de la inmersión en las mezclas se evidencia que la interacción entre el soluto y el adsorbato aumenta con la concentración en todo el rango de la fracción del benceno, sin embargo, se muestra un carácter levemente menos exotérmico para la inmersión en la mezcla benceno-ciclohexano, probablemente relacionado a que hay mayor competencia por los sitios de adsorción entre el benceno y el ciclohexano que entre el benceno y el hexano; también puede indicar que la afinidad entre el soluto y el solvente era muy alta, de modo que se requirió energía para remover moléculas de la mezcla e incorporarlas a la estructura porosa.

Con respecto al componente sólido-solvente, en el caso de la inmersión de los sólidos en la solución B-CH hay un leve carácter exotérmico hasta fracciones cercanas a 0,6, lo que indica que a lo largo del proceso se han ido adsorbiendo tanto moléculas de benceno como moléculas de ciclohexano generando una contribución energética al proceso y que a partir de esa concentración es que probablemente inicia en mayor proporción el desplazamiento de las moléculas de ciclohexano por las moléculas de benceno [201], haciendo que la energía liberada disminuya y el proceso pase a ser de carácter endotérmico. Para el sistema con B-H, ocurre algo similar, pero el proceso de desplazamiento de las moléculas de hexano por las moléculas de benceno inicia a una menor concentración de fracción másica de benceno (aproximadamente 0,4) que es cuando se empieza a aumentar la

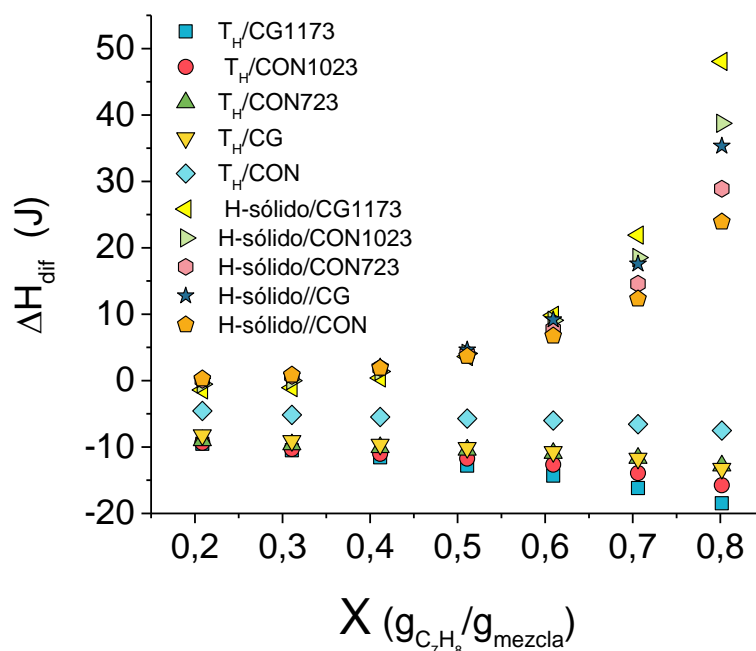
naturaleza endotérmica del proceso debido a que se requiere energía para desplazar las moléculas de solvente por las de soluto, esto posiblemente ocurre debido al mayor volumen molar del hexano y a la orientación y ubicación que éste puede tener en los poros (descrito en el capítulo 2).

La Figura 4-8 muestra la variación de la entalpía diferencial del soluto y del componente sólido-solvente en función de la fracción másica del soluto para la inmersión de las cinco muestras de carbón activado en tolueno-ciclohexano (a) y tolueno-hexano (b).

Figura 4-8. Entalpías diferenciales del tolueno y del componente sólido-solvente en función de la fracción másica del tolueno para la inmersión de las cinco muestras de carbón activado en tolueno-ciclohexano (a) y tolueno-hexano (b).



a.



b.

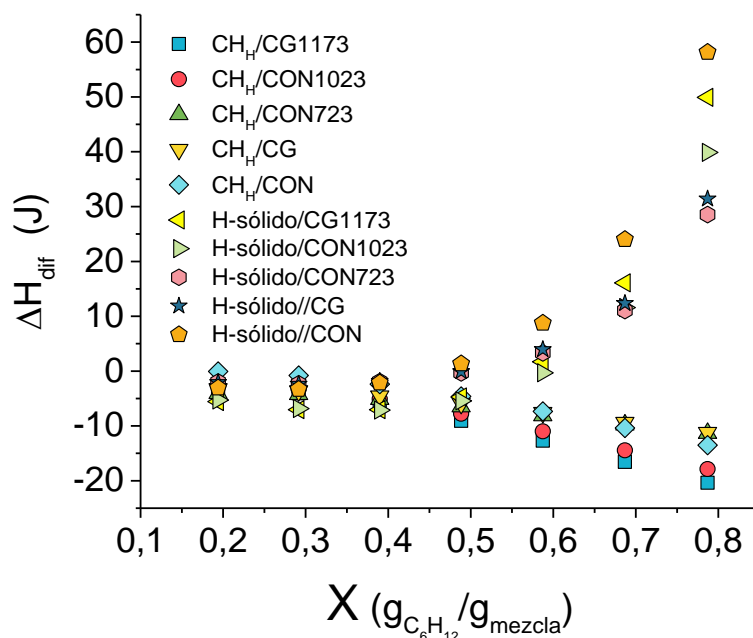
El tolueno muestra un comportamiento exotérmico en todo el rango de concentraciones el cual aumenta de manera directamente proporcional con la fracción del tolueno; inicialmente esta molécula se ubica de manera paralela al sólido (poros de tamaño menor a 7 Å), posteriormente de manera perpendicular (poros con tamaños cercanos a 10 Å) y en tamaños mayores puede formar multicapa [161–163], esta interacción es la que ocasiona que la entalpía tenga contribuciones energéticas para todas las fracciones del tolueno ya que la densidad electrónica aumentaría debido al adsorbato, generando más interacciones CH- π y π - π con la superficie [165]. Esto se corrobora con lo ocurrido con las muestras, ya que la entalpía fue menor para las muestras CON y CG y mayor para las muestras modificadas térmicamente que tenían mayor basicidad y por tanto mayor contenido de electrones π deslocalizados.

Con respecto al componente solvente-sólido, se evidenció un comportamiento opuesto ya que con el aumento de la fracción másica de tolueno el proceso se volvió endotérmico elevando su magnitud hacia esa dirección; esto ocurre porque el tolueno desplaza las moléculas del solvente, requiriendo energía para lograrlo. También se evidencia que los valores son más positivos para el ciclohexano que para el hexano; esto podría deberse a que la interacción con el alifático de cadena cerrada podría ser más fuerte que con el

hexano porque se podrían haber adsorbido más moléculas (el ciclohexano puede formar una multicapa a partir de 12 Å [167]) requiriendo más energía para removerlas.

La Figura 4-9 muestra la variación de la entalpía diferencial del soluto y del componente sólido-solvente en función de la fracción másica del soluto para la inmersión de las cinco muestras de carbón activado en ciclohexano-hexano.

Figura 4-9. Entalpías diferenciales del ciclohexano y del componente sólido-solvente en función de la fracción másica del tolueno para la inmersión de las cinco muestras de carbón activado en ciclohexano-hexano



En cuanto al soluto, probablemente el proceso de interacción con la superficie se da de la siguiente manera: inicialmente se encuentra en la solución mostrando una alta afinidad con el solvente ya que ambos son compuestos alifáticos apolares, luego se desplaza a hacia la estructura porosa donde tiende a organizarse en monocapa y luego en multicapa de modo que aumentan la cantidad de moléculas adsorbidas y por ende la interacción entre éstas y el carbón activado, haciendo que los valores de entalpía diferencial para el ciclohexano se hagan más exotérmicos a mayores concentraciones de fracción de C₆H₁₂. En cuanto al componente sólido-solvente, se evidencia competencia por los sitios de adsorción donde tanto ciclohexano como hexano ingresan a la estructura porosa hasta

fracciones molares cercanas a 0,4 y es allí donde inicia el desplazamiento de las moléculas de hexano por las de ciclohexano, haciendo que la tendencia es que el comportamiento se vuelva endotérmico.

4.4.3 Evaluación de los parámetros obtenidos del modelo Dubinin-Radushkevich (DR) y Dubinin-Radushkevich-Kaganer (DRK) para la determinación de la energía característica de adsorción de los solventes desde la fase gas y la fase líquida y el volumen de microporo (fase gas)

- Fase gas

Debido a que la adsorción se da principalmente en los microporos, se empleó el modelo de Dubinin-Radushkevich para obtener el volumen del microporo y la energía característica del proceso de adsorción desde fase gas del benceno, tolueno, ciclohexano y hexano sobre CG1173, CON1023, CON723 CG y CON; a su vez, se muestra el producto E_0W_0 que es interesante puesto que asocia la contribución de estos dos parámetros dando cuenta de la relación entre el volumen limitante de adsorción de la estructura microporosa [26] y de la energía de adsorción del sistema, que se presenta principalmente por interacciones de tipo dispersivo[250]; estos parámetros se encuentran agrupados en la Tabla 4-5.

Tabla 4-5. Parámetros correspondientes al ajuste al modelo de Dubinin – Radushkevich de las isothermas de adsorción desde fase gas de benceno, tolueno, ciclohexano y hexano sobre las muestras de carbón activado

Adsorbato	Parámetro	CG1173	CON1023	CON723	CG	CON
Benceno	W_0 (cm^3g^{-1})	0,29	0,26	0,23	0,22	0,21
	E_0 (Jg^{-1})	7789	6440	5917	5269	4072
	E_0W_0 ($\text{Jcm}^3\text{g}^{-2}$)	2223	1691	1373	1146	839
Tolueno	W_0 (cm^3g^{-1})	0,31	0,31	0,30	0,29	0,19
	E_0 (Jg^{-1})	1156	1135	853	1161	1117
	E_0W_0 ($\text{Jcm}^3\text{g}^{-2}$)	361	346	254	341	208
Ciclohexano	W_0 (cm^3g^{-1})	0,24	0,22	0,18	0,16	0,14

	E_o (Jg ⁻¹)	6236	6784	6326	5736	6266
	E_oW_o (Jcm ³ g ⁻²)	1506	1493	1168	913	852
Hexano	W_o (cm ³ g ⁻¹)	0,11	0,10	0,09	0,07	0,07
	E_o (Jg ⁻¹)	5656	5792	6149	6881	6922
	E_oW_o (Jcm ³ g ⁻²)	612	572	548	513	512

Con respecto al proceso de adsorción de benceno en las cinco muestras de trabajo, hay una concordancia entre la tendencia de las muestras con respecto a los valores de W_o obtenidos tanto para las isotermas de benceno como las de nitrógeno, aunque los valores de W_o para C₆H₆ son menores porque el tamaño del benceno es mucho mayor que el del N₂. Esto también se concatena con lo que se mencionó previamente, ya que si un sólido tiene mayor área superficial tendrá mayor cantidad de poros disponibles para que el adsorbato ingrese; como las muestras sometidas a tratamiento térmico presentan mayores áreas superficiales, generaron mayores cantidades adsorbidas de C₆H₆ y por ende, mayor volumen de microporo para esta molécula de acuerdo al modelo D-R. Con respecto a la energía característica se presenta la siguiente tendencia CG1173>CON1023>CON723>CG>CON aumentando de manera directamente proporcional con el carácter básico de las muestras esto es debido a lo que se mencionó anteriormente, la interacción π-π es mayor en estas muestras puesto que contienen la menor cantidad de grupos oxigenados, principalmente, de carácter ácido y posiblemente un alto contenido de electrones π, lo cual incrementa la interacción adsorbente-adsorbato y en consecuencia el valor de E_o .

En cuanto a la adsorción de tolueno se evidencia un valor muy similar de W_o para todas las muestras; sin embargo, disminuye en un 29% para la muestra modificada con ácido nítrico. Con respecto a la energía característica y el producto E_oW_o también se observa que los menores valores corresponden al proceso de adsorción de tolueno sobre la muestra tratada con HNO₃ (CON) y la muestra modificada con este mismo ácido pero con tratamiento térmico a 723 K (CON723), esto nos muestra lo que se mencionó anteriormente, que debido a que el proceso de oxidación incrementa la presencia de heteroátomos principalmente de tipo oxigenado y a su vez la acidez del carbón activado, no solo se aumenta la restricción para el ingreso a la estructura porosa sino que también

se generan menos interacciones entre el adsorbente y el adsorbato dada la naturaleza apolar del tolueno, haciendo que la energía de adsorción disminuya.

De acuerdo a la adsorción de ciclohexano se muestra que el volumen de microporo y el producto E_0W_0 disminuyen en el siguiente orden: CG1173>CON1023>CON723>CG>CON. En cuanto a la energía característica, cuando la muestra CG es sometida a modificación térmica E_0 presenta un leve incremento, al igual que si se compara la muestra CON con CON723 y CON1023 también se muestra un ligero aumento de la energía característica de adsorción; esto ocurre porque la adsorción que se lleva a cabo en los microporos se asocia con el potencial de adsorción que éstos contienen en sus paredes. Al disminuir el volumen de microporo hay menor cantidad de poros disponibles, haciendo que el potencial de la superposición de los campos existentes en dichos poros disminuya[250], de modo que el aporte al producto E_0W_0 se haga menor, ya que éste también contiene una contribución significativa proveniente de E_0 , resultante de la sumatoria de todos los potenciales de adsorción generados, como éstos van disminuyendo en la medida que W_0 se hace más pequeño, E_0 también presentará un detrimento y en consecuencia, también el producto E_0W_0 .

Frente a la adsorción de hexano hay una correlación entre el volumen de microporo y el producto E_0W_0 y también se muestra la misma tendencia que para la capacidad de adsorción y la constante K_f descritas en el capítulo 2 (apartado 2.4.1) siendo mayores estos parámetros para CG1173, CON1023 y CON723, lo que puede ocurrir puesto que la descomposición selectiva de grupos oxigenados a causa del tratamiento térmico genera mayor accesibilidad de las moléculas de hexano a la estructura porosa del carbón activado y también una mayor interacción a causa de fuerzas de tipo dispersivo[251,252].

- Fase líquida

También se determinó la energía característica de adsorción (E_0) por medio de la relación matemática propuesta por Dubinin-Radushkevich-Kaganer (DRK) para el proceso de adsorción de las soluciones desde fase líquida de benceno-ciclohexano (B-CH: benceno soluto- ciclohexano solvente), benceno-hexano (B-H: benceno soluto- hexano solvente), tolueno-ciclohexano (T-CH: tolueno soluto- ciclohexano solvente) y tolueno-hexano (T-H: tolueno soluto- hexano solvente) sobre las muestras CG1173, CON1023, CON723, CG y CON (Tabla 4-6).

Tabla 4-6. Energía característica de la adsorción desde fase líquida de soluciones de benceno-ciclohexano (B-CH: benceno soluto- ciclohexano solvente), benceno-hexano (B-H: benceno soluto- hexano solvente), tolueno-ciclohexano (T-CH: tolueno soluto- ciclohexano solvente) y tolueno-hexano (T-H: tolueno soluto- hexano solvente) sobre las muestras CG1173, CON1023, CON723, CG y CON.

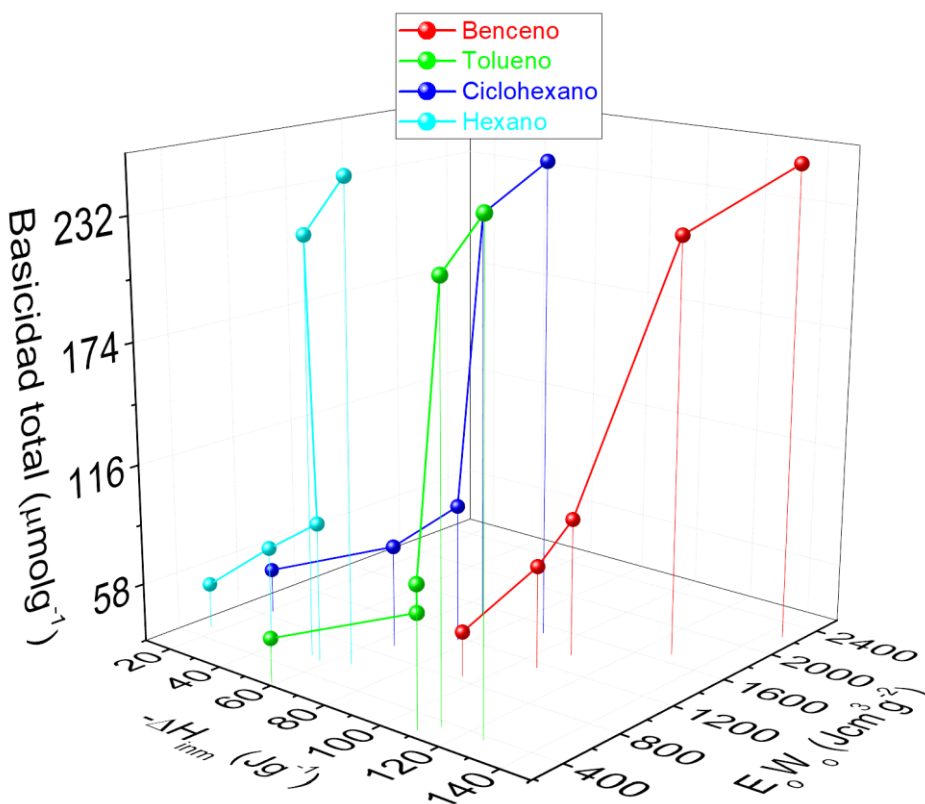
Solución (soluto-solvente)	E_o (Jg⁻¹) CG1173	E_o (Jg⁻¹) CON1023	E_o (Jg⁻¹) CON723	E_o (Jg⁻¹) CG	E_o (Jg⁻¹) CON
Benceno-Ciclohexano	3028,87	4224,19	1861,91	1857,36	1780,01
Benceno-Hexano	507,56	245,52	291,15	273,12	187,76
Tolueno-Ciclohexano	2840,16	2189,16	1950,67	1878,98	2293,99
Tolueno-Hexano	2369,61	3475,76	1384,09	868,41	3467,31

De acuerdo a la Tabla 4-6 la energía característica de adsorción es mayor para el benceno cuando el solvente es ciclohexano y presenta un detrimento en todas las muestras cuando se emplea el hexano como solvente; a su vez, la intensidad de la interacción es mucho mayor en las muestras sometidas a modificación térmica. En cuanto a las soluciones donde el tolueno es el adsorbato hay un incremento de la energía característica cuando la muestra se somete a tratamiento térmico a 1173 K si se compara con la muestra CG (51% para la adsorción de la solución tolueno-ciclohexano y triplicó su valor para la adsorción del sistema tolueno-hexano), de hecho, para la adsorción de T-CH y T-H, tanto las modificaciones térmicas como químicas favorecieron la energía de adsorción con respecto a la muestra de partida. Esto probablemente ocurrió porque el tolueno tiene una contribución adicional debido al metil que es electrón-donor, esto hace que incremente la electronegatividad del anillo aromático, creando interacciones de mayor intensidad con la parte nucleofílica del plano basal del carbón activado [193,216,217,253].

A fin de correlacionar algunos de los parámetros que dan cuenta de la energía de los procesos estudiados desde la adsorción y desde la calorimetría de inmersión, se realizó la Figura 4-10 que concatena el producto $E_o W_o$ de la adsorción de los cuatro hidrocarburos desde fase gas sobre los cinco carbones activados, (asociado con la contribución del

volumen limitante de adsorción de la estructura microporosa y de la energía de adsorción del sistema), la entalpía de inmersión de los sólidos en los solventes puros (relacionada con la energía involucrada en la inmersión del sólido en los solventes) y la basicidad total de las muestras (parámetro de caracterización de la química superficial de los sólidos porosos altamente relacionado con el contenido de electrones π deslocalizados)

Figura 4-10. Relación entre los parámetros E_0W_0 , $-\Delta H_{imm}$ y la basicidad total de las muestras.



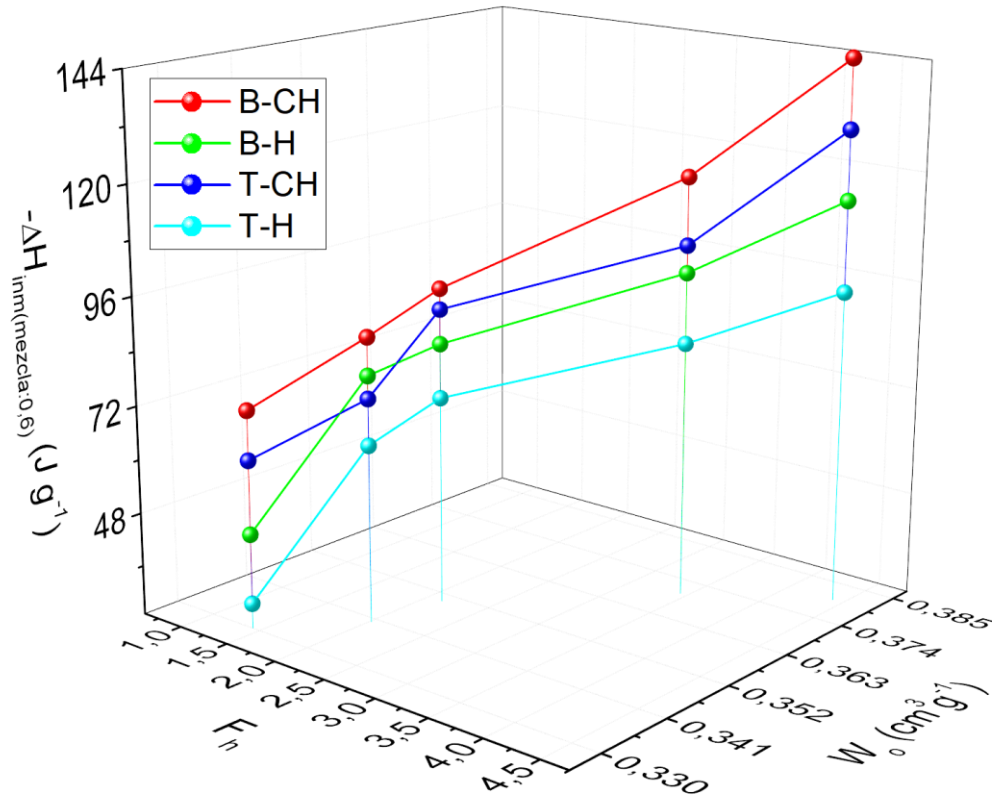
En la Figura 4-10 se muestra que el aumento en la basicidad incrementa la interacción entre los sólidos y los solventes visto desde el proceso de la inmersión de los carbones activados en los hidrocarburos y la adsorción desde fase gas de los COVs sobre los materiales porosos, donde la intensidad de la interacción incrementa cuando el compuesto es aromático ya que se presenta la siguiente tendencia benceno>tolueno>ciclohexano>hexano; en cuanto a las muestras, la magnitud de la energía involucrada en los procesos es mucho mayor para las muestras modificadas con

tratamiento térmico así: CG1173>CON1023>CON723>CG>CON; de modo que los tres parámetros se comportan de manera directamente proporcional e interrelacionada.

El comportamiento mencionado puede ocurrir porque en el sólido existen campos de fuerzas de atracción y una vez ingresa la molécula, se incrementan las atracciones de tipo dispersivo ya que la distribución de electrones de la molécula se puede distorsionar a causa de los campos de fuerza mencionados, haciendo que se incremente la energía característica o la entalpía de inmersión. A su vez, las muestras sometidas a tratamiento térmico tienden a presentar los mayores valores de energía característica y entalpía de inmersión puesto que al realizar la modificación térmica se removieron varios grupos superficiales, haciendo que la muestra tenga mayor contenido de microporos disponibles para que interactúen con los adsorbatos, incrementando las posibilidades de que se generen interacciones de tipo no específico sólido-hidrocarburo, principalmente con el benceno y el tolueno, ya que otra consecuencia del tratamiento térmico es que se favorezca la presencia de electrones π deslocalizados, de modo que habrá una mayor contribución energética producto de la interacción entre el orbital π de la capa grafénica sobre los planos basales del carbono y la densidad electrónica del anillo del compuesto aromático [19,182,187].

Finalmente, la Figura 4-11, muestra la relación entre el volumen de microporo de las muestras de acuerdo a los resultados obtenidos para la adsorción de nitrógeno (W_o), el factor hidrofóbico (F_h), que como se mencionó anteriormente se determina dividiendo el valor de la entalpía de inmersión de un líquido de naturaleza apolar (benceno), sobre la entalpía de inmersión de un líquido de naturaleza polar (agua) y la entalpía de inmersión de los sólidos ($-\Delta H_{inm}$) en las mezclas binarias de los solventes benceno-ciclohexano (B-CH: benceno soluto- ciclohexano solvente), benceno-hexano (B-H: benceno soluto- hexano solvente), tolueno-ciclohexano (T-CH: tolueno soluto- ciclohexano solvente) y tolueno-hexano (T-H: tolueno soluto- hexano solvente) a una concentración de fracción molar de soluto de 0,6.

Figura 4-11. Relación entre los parámetros W_o , F_h y $-\Delta H_{\text{inm}}(\text{mezcla0,6})$



De acuerdo a la Figura 4-11, se evidencia que si hay un mayor volumen de microporo disponible y una química superficial que propicie mayor afinidad con los adsorbatos, la energía involucrada en el proceso de interacción entre el sólido y el adsorbato será mucho mayor. Esto ocurre porque la adsorción de una molécula en la estructura microporosa está asociada al potencial de adsorción que se encuentra en las paredes de los microporos, entonces al aumentar volumen de microporo incrementan los microporos disponibles que tendrán un potencial de adsorción elevado debido a la superposición de los campos existentes en este tipo de porosidad [250], así que esto incrementará la energía de interacción y por ende la magnitud del valor de la entalpía de inmersión ya que se presentaría una contribución producto de la sumatoria de todos los potenciales de adsorción presentes en la red porosa del sólido, puesto que la energía de adsorción es mayor para una superficie microporosa con respecto a una superficie plana para la adsorción de la misma molécula [254]; a su vez, el aumento de la hidrofobicidad denota

remoción de grupos oxigenados superficiales, que posibilita una mayor área disponible para la adsorción del vapor y por ende un incremento también en el volumen del microporo. Debido a que las muestras presentan diferencias en sus propiedades fisicoquímicas y en la magnitud de la energía involucrada en el proceso de interacción entre el sólido y el adsorbato, esto indica que efectivamente los procesos de modificación que se realizaron a los sólidos afectan su estructura porosa, lo que puede ocasionar que se posibilite o restrinja el acceso del adsorbato al carbón activado [255], ya que por ejemplo la muestra CON presenta tendencia a mostrar menores valores en los parámetros energéticos y de adsorción probablemente porque los grupos oxigenados superficiales ubicados en los bordes de las aperturas de los poros pueden limitar la accesibilidad del adsorbato y a su vez, estos grupos superficiales reducen la hidrofobicidad del sólido y en consecuencia la afinidad con los hidrocarburos estudiados debido a que las interacciones dispersivas serán de menor intensidad, generando un detrimento de las fuerzas de atracción entre la microporosidad de la muestra y el adsorbato. Además, cabe anotar que la densidad electrónica del sólido depende de su química superficial: los grupos aceptores de electrones (como los grupos superficiales oxigenados) reducen el potencial de adsorción del material para moléculas apolares, mientras que los grupos funcionales donadores favorecen la densidad electrónica y por ende, el potencial de adsorción del material carbonoso [86,256]. Esta es una de las razones por las cuales las entalpías para la muestra CON fueron menores que para las demás muestras, ya que al contener mayor concentración de grupos ácidos se redujo su densidad electrónica, el potencial de adsorción del carbón activado y la capacidad de generar interacciones $\pi - \pi$ y CH- π [194].

4.5 Conclusiones

- La inmersión de los cinco sólidos en benceno, tolueno, ciclohexano y hexano fue de carácter exotérmico para todos los sistemas con valores de entalpías de inmersión entre $-16,36 \text{ J g}^{-1}$ y $-145,1 \text{ J g}^{-1}$ donde los valores de $-\Delta H_{\text{inm}}$ presentaron la siguiente tendencia $\text{CG1173} > \text{CON1023} > \text{CON723} > \text{CG} > \text{CON}$. En cuanto a los solventes la tendencia de $-\Delta H_{\text{inm}}$ fue: benceno > tolueno > ciclohexano > hexano, de modo que la

interacción con los compuestos aromáticos liberó mayor energía que la interacción con los compuestos alifáticos.

- Las entalpías de inmersión de CG1173, CON1023, CON723, CG y CON en las soluciones de benceno-ciclohexano, benceno-hexano, tolueno-ciclohexano, tolueno-hexano, y ciclohexano-hexano fueron de carácter exotérmico con valores entre $-9,62 \text{ J g}^{-1}$ y $-145,21 \text{ J g}^{-1}$, donde $-\Delta H_{\text{inm}}$: CG1173>CON1023>CON723>CG>CON para todos los sistemas debido a que la temperatura generó la remoción de grupos oxigenados aumentando el carácter básico de las muestras relacionado con la presencia de electrones π deslocalizados en los bordes de las capas gráficas que interactuaron mayoritariamente con los compuestos aromáticos.
- Las entalpías diferenciales de los solutos (benceno y tolueno) y del componente sólido-solvente se encontraron entre $-31,62 \text{ J g}^{-1}$ y $82,00 \text{ J g}^{-1}$ donde la interacción entre el soluto y el adsorbato aumenta con la concentración en todo el rango de la fracción del soluto, el componente endotérmico de la interacción sólido solvente se debe a que el soluto desplaza las moléculas del solvente, requiriendo energía para lograrlo.
- Los parámetros evaluados por el modelo D-R muestran valores entre $0,07-0,31 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ para W_0 , $853-7789$ para $E_0 \text{ Jg}^{-1}$ y $512-2223 \text{ Jcm}^3\text{g}^{-2}$ para E_0W_0 . La tendencia para E_0 y E_0W_0 con respecto a las muestras es: CG1173>CON1023>CON723>CG>CON y hay una concordancia entre la tendencia de las muestras con respecto a los valores de W_0 obtenidos tanto para las isotermas de benceno como las de nitrógeno, aunque los valores de W_0 para C_6H_6 son menores porque el tamaño del benceno es mucho mayor que el del N_2 .
- La energía característica de la adsorción desde fase líquida de las soluciones de benceno-ciclohexano, benceno-hexano, tolueno-ciclohexano y tolueno-hexano sobre las muestras de carbón activado se encuentra entre $187,76 \text{ Jg}^{-1}$ y $4224,19 \text{ Jg}^{-1}$, este parámetro es mayor para el benceno cuando el solvente es ciclohexano y presenta un detrimento en todas las muestras cuando se emplea el hexano como solvente; a su vez, la intensidad de la interacción es mucho mayor en las muestras sometidas a modificación térmica, para el tolueno hay un incremento de la energía característica cuando la muestra se somete a tratamiento térmico a 1173 K si se compara con la muestra de partida.

- El aumento en la basicidad incrementa la interacción entre los sólidos y los solventes visto desde el proceso de la inmersión de los carbones activados en los hidrocarburos y la adsorción desde fase gas de los COVs sobre los materiales porosos, donde la intensidad de la interacción incrementa cuando el compuesto es aromático ya que se presenta la siguiente tendencia benceno>tolueno>ciclohexano>hexano; en cuanto a las muestras, la magnitud de la energía involucrada en los procesos es mucho mayor para las muestras modificadas con tratamiento térmico así: CG1173>CON1023>CON723>CG>CON; de modo que los tres parámetros se comportan de manera directamente proporcional e interrelacionada.
- Si hay un mayor volumen de microporo disponible y una química superficial que propicie mayor afinidad con los adsorbatos, la energía involucrada en el proceso de interacción entre el sólido y el adsorbato será mucho mayor.

5. Conclusiones y recomendaciones

5.1 Conclusiones

- La interacción adsorbato-adsorbente de los sistemas estudiados vista desde las energías de adsorción, las entalpías de inmersión y las capacidades de adsorción tanto para fase gas como para fase líquida incrementa cuando:
 - Los sólidos muestran en sus propiedades texturales mayores valores de área superficial y volumen de microporo ya que esto incrementa el espacio disponible para la adsorción de las moléculas.
 - Los materiales adsorbentes presentan en su química superficial mayores valores de hidrofobicidad y basicidad, así como bajo contenido de grupos ácidos, ya que el bajo contenido de heteroátomos favorece las interacciones de tipo no específico (tipo van der Waals).
 - Los adsorbentes son compuestos aromáticos debido a la interacción entre las regiones de alta densidad electrónica localizadas en el plano basal de las capas gráficas y los electrones π de la molécula ya que los hidrocarburos alifáticos tienen interacciones mayoritariamente tipo CH- π , mientras que los compuestos aromáticos además de este tipo de interacción también cuentan con la tipo π - π , aumentando las fuerzas dispersivas entre el adsorbato y el adsorbente.
 - Los adsorbatos tienen un arreglo planar (benceno y tolueno) ya que se pueden apilar en la estructura del carbón activado, seguido de la disposición plegada (ciclohexano) y en menor proporción cuando la molécula tiene estructura de

cilindro elongado (hexano) ya que esta configuración puede restringir un poco la entrada a los poros y su subsecuente interacción con ellos.

- El proceso de adsorción de las soluciones sobre los carbones activados inicia cuando tanto los solutos como los solventes ingresan al sólido y se orientan de manera paralela al poro hasta que se forma una monocapa sobre la superficie; posteriormente se empieza a formar multicapa en los microporos de mayor tamaño mostrándose una mayor competencia entre los adsorbatos por ingresar a la estructura porosa; luego los solutos intentarán desplazar moléculas de solvente para poder ingresar a poros previamente ocupados por los hidrocarburos alifáticos, para posteriormente formar multicapas si el tamaño del poro es superior a 12 Å.

5.2 Recomendaciones

- Ampliar los rangos de temperatura para la adsorción de los COVs desde fase líquida y fase gas.
- Determinar la adsorción desde fase gas de las mismas soluciones de los hidrocarburos empleadas para la adsorción desde la fase líquida.
- Evaluar la adsorción desde fase líquida de cada uno de los hidrocarburos por separado.
- Realizar la co-adsorción de mezclas hidrocarburo – agua a diferentes porcentajes de humedad para simular la adsorción de los COVs desde fuentes de aire.
- Realizar el estudio del proceso de desorción, para determinar si existen, para las moléculas de estudio, ciclos de histéresis.
- Llevar a cabo ensayos de recuperación de los sólidos.

A. Anexo: Producción científica

Artículos científicos

1. D. Hernández-Monje, L. Giraldo, J.C. Moreno-Piraján, Study of hexane adsorption on activated carbons with differences in their surface chemistry, *Molecules*. 23 (2018) 476–489. <https://doi.org/10.3390/molecules23020476>.
2. D. Hernández-Monje, L. Giraldo, J.C. Moreno-Piraján, Data of the immersion enthalpy of activated carbon in benzene and cyclohexane. Influence of the content of surface oxygenated groups, *Data Br.* 22 (2019) 83–89. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2018.11.137>.
3. D. Hernández-Monje, L. Giraldo, J. Moreno-Piraján, Immersion Enthalpy of Activated Carbon–Cyclohexane and Activated Carbon–Hexane. Difference in the Solid–Liquid Interaction Enthalpy Due to the Structure of the Solvent, *Processes*. 7 (2019) 180–191. <https://doi.org/10.3390/pr7040180>.
4. D. Hernández-Monje, L. Giraldo, J.C. Moreno-Piraján, Immersion enthalpy of benzene/cyclohexane and toluene/cyclohexane binary mixtures into modified activated carbons, *J. Therm. Anal. Calorim.* 138 (2019) 2565–2575. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08478-0>.
5. D. Hernández-Monje, L. Giraldo, J.C. Moreno-Piraján, Interaction between Hydrocarbons C₆ and Modified Activated Carbons: Correlation between Adsorption Isotherms and Immersion Enthalpies, *ACS Omega*. 4 (2019) 19595–19604. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b02062>.
6. D. Hernández-Monje, L. Giraldo, J.C. Moreno-Piraján, Enthalpic characterization of activated carbons with different surface chemistry with organic solvents and water, *J. Therm. Anal. Calorim.* 142 (2020) 1511–1522. <https://doi.org/10.1007/s10973-020-09255-0>.

7. D. Hernández-Monje, L. Giraldo, J.C. Moreno-Piraján, Immersion enthalpy of activated carbons with different oxygen content in toluene-hexane mixtures, *J. Mol. Liq.* 310 (2020) 113140. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113140>.
8. D. Hernández-Monje, L. Giraldo, J.C. Moreno-Piraján, Comparative Study of Toluene and Hexane Adsorption on Activated Carbons From Gas and Liquid Phase. Enthalpy and Isotherms, *Front. Environ. Chem.* 1 (2020) 1–11. <https://doi.org/10.3389/fenvc.2020.573402>.
9. D. Hernández-Monje, L. Giraldo, J.C. Moreno-Piraján, Enthalpic and liquid-phase adsorption study of toluene–cyclohexane and toluene–hexane binary systems on modified activated carbons, *Molecules.* 26 (2021) 2839–2857. <https://doi.org/10.3390/molecules26102839>.
10. D. Hernández-Monje, L. Giraldo, J.C. Moreno-Piraján, Removal of Indoor Pollutants (VOCs): Phytoremediation Applications and Adsorption Studies Using Immersion Calorimetry, in: R. Prasad (Ed.), *Phytoremediation Environ. Sustain.*, Springer, Singapore, 2022: pp. 381–404. https://doi.org/10.1007/978-981-16-5621-7_14.

Participación en eventos científicos

1. D. Hernández-Monje, L. Giraldo, J.C. Moreno-Piraján. “8th International Workshop " Adsorption and immersion enthalpy study of benzene, cyclohexane and hexane on modified activated carbons”. Póster presentado en Characterization of Porous Materials: From Ångströms to Millimeters. Delray Beach, Estados Unidos. 06 a 09 de mayo de 2018.
2. D. Hernández-Monje, L. Giraldo, J.C. Moreno-Piraján. “Immersion enthalpy of activated carbons with different oxygen content in toluene-hexane mixtures”. Póster presentado en Carbon 2018. Madrid, España. 01 a 06 de julio de 2018.
3. D. Hernández-Monje, L. Giraldo, J.C. Moreno-Piraján. “Immersion enthalpy of benzene/cyclohexane and toluene/cyclohexane binary mixtures into modified activated carbons”. Póster presentado en el 12th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry (ESTAC12). Brasov, Rumania. 27 a 30 de Agosto de 2018.

4. D. Hernández-Monje, L. Giraldo, J.C. Moreno-Piraján. “Comparative study on adsorption of toluene from gas phase and organic liquid phase in the presence of a solvent (hexane) onto modified activated carbons”. Póster presentado en el Tercer Taller Latinoamericano de Materiales Carbonosos TLMC-3. Bogotá, Colombia. 28 a 30 de noviembre de 2018.
5. D. Hernández-Monje, L. Giraldo, J.C. Moreno-Piraján. “Enthalpic characterization of activated carbons with different surface chemistry with organic solvents and water”. Póster presentado en el 2nd JTAC Conference and 7th V4 (Joint Czech-Hungarian-Polish-Slovakian) Thermoanalytical Conference. Budapest, Hungría. 18 a 21 de junio de 2019.

Pasantía de investigación

Laboratorio de investigación en Ciencia de Materiales. Matériaux bio-sourcés, Institut Jean L’amour – CNRS (Centre national de la recherche scientifique) - Université de Lorraine – ENSTIB (École Nationale Supérieure des Technologies et Industries du Bois). 2018

Bibliografía

- [1] L. Bandura, D. Kołodyńska, W. Franus, Adsorption of BTX from aqueous solutions by Na-P1 zeolite obtained from fly ash, *Process Saf. Environ. Prot.* (2017). <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.03.036>.
- [2] G. Galezowska, M. Chraniuk, L. Wolska, In vitro assays as a tool for determination of VOCs toxic effect on respiratory system: A critical review, *TrAC - Trends Anal. Chem.* 77 (2016) 14–22. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.10.012>.
- [3] M.S. Kamal, S.A. Razzak, M.M. Hossain, Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) - A review, *Atmos. Environ.* 140 (2016) 117–134. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.05.031>.
- [4] R. Tong, L. Zhang, X. Yang, J. Liu, P. Zhou, J. Li, Emission characteristics and probabilistic health risk of volatile organic compounds from solvents in wooden furniture manufacturing, *J. Clean. Prod.* 208 (2019) 1096–1108. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.10.195>.
- [5] X. Li, L. Zhang, Z. Yang, P. Wang, Y. Yan, J. Ran, Adsorption materials for volatile organic compounds (VOCs) and the key factors for VOCs adsorption process: A review, *Sep. Purif. Technol.* 235 (2020) 116213. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116213>.
- [6] Y. Qi, L. Shen, J. Zhang, J. Yao, R. Lu, T. Miyakoshi, Species and release characteristics of VOCs in furniture coating process, *Environ. Pollut.* 245 (2019) 810–819. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.11.057>.
- [7] E.H. Lee, D. Paek, Y.L. Kho, K. Choi, H.J. Chae, Color vision impairments among shipyard workers exposed to mixed organic solvents, especially xylene, *Neurotoxicol. Teratol.* 37 (2013) 39–43. <https://doi.org/10.1016/j.ntt.2013.02.005>.
- [8] A.M. Betancur-Sánchez, E.M. Vásquez-Trespalcacios, C. Sardi-Correa, Impaired colour vision in workers exposed to organic solvents: A systematic review, *Arch. La Soc. Española Oftalmol.* (English Ed. 92 (2017) 12–18. <https://doi.org/10.1016/j.oftale.2016.09.003>.
- [9] E.M.D.C.B. Lacerda, M.G. Lima, A.R. Rodrigues, C.E.C. Teixeira, L.J.B. De Lima, D.F. Ventura, L.C.D.L. Silveira, Psychophysical evaluation of achromatic and chromatic vision of workers chronically exposed to organic solvents, *J. Environ. Public Health.* 2012 (2012) 1–7. <https://doi.org/10.1155/2012/784390>.

-
- [10] T.L. Costa, M.T.S. Barboni, A.L. de A. Moura, D.M.O. Bonci, M. Gualtieri, L.C. de Lima Silveira, D.F. Ventura, Long-term occupational exposure to organic solvents affects color vision, contrast sensitivity and visual fields, *PLoS One*. 7 (2012) 1–9. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0042961>.
- [11] A.M. Landtblom, A. Kristoffersson, I. Boström, Organic solvent exposure as a risk factor for multiple sclerosis: An updated review, *Rev. Neurol. (Paris)*. 175 (2019) 625–630. <https://doi.org/10.1016/j.neurol.2019.07.014>.
- [12] C. Barul, M. Carton, L. Radoï, G. Menvielle, C. Pilorget, A.S. Woronoff, I. Stücker, D. Luce, Occupational exposure to petroleum-based and oxygenated solvents and oral and oropharyngeal cancer risk in men: A population-based case-control study in France, *Cancer Epidemiol.* 59 (2019) 22–28. <https://doi.org/10.1016/j.canep.2019.01.005>.
- [13] S. Batterman, F.C. Su, S. Li, B. Mukherjee, C. Jia, HEI Health Review Committee, Personal exposure to mixtures of volatile organic compounds: modeling and further analysis of the RIOPA data., *Res. Rep. Health. Eff. Inst.* (2014) 3–63. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25145040> (accessed October 6, 2017).
- [14] A. Mirzaei, S.G. Leonardi, G. Neri, Detection of hazardous volatile organic compounds (VOCs) by metal oxide nanostructures-based gas sensors: A review, *Ceram. Int.* 42 (2016) 15119–15141. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.06.145>.
- [15] M.J. Salar-García, V.M. Ortiz-Martínez, F.J. Hernández-Fernández, A.P. de los Ríos, J. Quesada-Medina, Ionic liquid technology to recover volatile organic compounds (VOCs), *J. Hazard. Mater.* 321 (2017) 484–499. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.09.040>.
- [16] H. Huang, Y. Xu, Q. Feng, D.Y.C. Leung, Low temperature catalytic oxidation of volatile organic compounds: a review, *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 2649–2669. <https://doi.org/10.1039/C4CY01733A>.
- [17] X. Zhang, B. Gao, A.E. Creamer, C. Cao, Y. Li, Adsorption of VOCs onto engineered carbon materials: A review, *J. Hazard. Mater.* (2017). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.05.013>.
- [18] L. Zhou, Q. Yu, Y. Cui, F. Xie, W. Li, Y. Li, M. Chen, Adsorption properties of activated carbon from reed with a high adsorption capacity, *Ecol. Eng.* 102 (2017) 443–450. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2017.02.036>.
- [19] Y. Yang, X., Yi, H., Tang, X., Zhao, S., Yang, Z., Ma, Behaviors and kinetics of toluene adsorption-desorption on activated carbons with varying pore structure, *J. Environ. Sci.* 67 (2018) 104–114. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.06.032>.
- [20] E. Gallego, F.J. Roca, J.F. Perales, X. Guardino, Experimental evaluation of VOC removal efficiency of a coconut shell activated carbon filter for indoor air quality enhancement, *Build.*

- Environ. 67 (2013) 14–25. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2013.05.003>.
- [21] L. Li, S. Liu, J. Liu, Surface modification of coconut shell based activated carbon for the improvement of hydrophobic VOC removal, *J. Hazard. Mater.* 192 (2011) 683–690. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.05.069>.
- [22] A. Sekar, G.K. Varghese, M.K. Ravi Varma, Analysis of benzene air quality standards, monitoring methods and concentrations in indoor and outdoor environment, *Heliyon*. 5 (2019) 2918. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02918>.
- [23] M. Song, X. Liu, Y. Zhang, M. Shao, K. Lu, Q. Tan, M. Feng, Y. Qu, Sources and abatement mechanisms of VOCs in southern China, *Atmos. Environ.* 201 (2019) 28–40. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.12.019>.
- [24] W.-T. Tsai, Toxic Volatile Organic Compounds (VOCs) in the Atmospheric Environment: Regulatory Aspects and Monitoring in Japan and Korea, *Environments*. 3 (2016) 23–30. <https://doi.org/10.3390/environments3030023>.
- [25] J. Fan, X. Gou, Y. Sun, X. Ran, W. Teng, X. Wang, Adsorptive performance of chromium-containing ordered mesoporous silica on volatile organic compounds (VOCs), *Nat. Gas Ind. B*. 4 (2017) 382–389. <https://doi.org/10.1016/j.ngib.2017.10.003>.
- [26] M.M. Dubinin, Microporous structures of carbonaceous adsorbents, *Carbon N. Y.* 20 (1982) 195–200. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(82\)90020-3](https://doi.org/10.1016/0008-6223(82)90020-3).
- [27] D. Hugi-Cleary, S. Wermeille, F. Stoeckli, The Characterization of Non-Porous Surfaces by a Combination of the BET and the Dubinin-Radushkevich-Kaganer (DRK) Theories, *Chimia (Aarau)*. 57 (2003) 611–615. <https://doi.org/10.2533/000942903777678740>.
- [28] R. Denoyel, F. Rouquerol, J. Rouquerol, Porous texture and surface characterization from liquid – solid interactions: immersion calorimetry and adsorption from solution, in: J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin, K.S.W. Sing (Eds.), *Adsorpt. by Powders Porous Solids Princ. Methodol. Appl.*, ACADEMIC PRESS, INC., Kidlington, 2014: pp. 273–300.
- [29] X. Zhang, B. Gao, A.E. Creamer, C. Cao, Y. Li, Adsorption of VOCs onto engineered carbon materials: A review, *J. Hazard. Mater.* 338 (2017) 102–123. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.05.013>.
- [30] L. Zhu, D. Shen, K.H. Luo, A critical review on VOCs adsorption by different porous materials: Species, mechanisms and modification methods, *J. Hazard. Mater.* 389 (2020) 122102. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122102>.
- [31] Y. Huang, H. Steven, Y. Lu, R. Niu, L. Xu, J. Cao, Removal of indoor volatile organic compounds via photocatalytic oxidation: A short review and prospect, *Molecules*. 21 (2016) 56–76. <https://doi.org/10.3390/molecules21010056>.

-
- [32] Y. Cheng, H. He, C. Yang, G. Zeng, X. Li, H. Chen, G. Yu, Challenges and solutions for biofiltration of hydrophobic volatile organic compounds, *Biotechnol. Adv.* 34 (2016) 1091–1102. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2016.06.007>.
- [33] C.H. Lin, C.H. Lai, Y.P. Peng, P.C. Wu, K.Y. Chuang, T.Y. Yen, Y.K. Xiang, Comparative health risk of inhaled exposure to organic solvents, toxic metals, and hexavalent chromium from the use of spray paints in Taiwan, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 26 (2019) 33906–33916. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2669-8>.
- [34] R. Niu, C. Wu, B. Yue, N. Song, Q. Wang, Estimation and prediction of the generation of waste organic solvents in China, *J. Mater. Cycles Waste Manag.* (2020). <https://doi.org/10.1007/s10163-020-01002-9>.
- [35] M.A. Sainio, Neurotoxicity of solvents, in: M. Lotti, M. Bleecker (Eds.), *Handb. Clin. Neurol.*, Elsevier, London, 2015: pp. 93–110. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-62627-1.00007-X>.
- [36] A.R. de Oliveira, A. de A.C. Neto, P.C.B. de Medeiros, M.J.O. de Andrade, N.A. dos Santos, Chronic organic solvent exposure changes visual tracking in men and women, *Front. Neurosci.* 11 (2017) 1–10. <https://doi.org/10.3389/fnins.2017.00666>.
- [37] R.A. Sheldon, The greening of solvents: Towards sustainable organic synthesis, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* 18 (2019) 13–19. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2018.11.006>.
- [38] D.A. Sarigiannis, S.P. Karakitsios, A. Gotti, I.L. Liakos, A. Katsoyiannis, Exposure to major volatile organic compounds and carbonyls in European indoor environments and associated health risk, *Environ. Int.* 37 (2011) 743–765. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2011.01.005>.
- [39] E.L. Abel, J. DiGiovanni, Environmental Carcinogenesis, in: J. Mendelsohn, P. Howley, M. Israel, J. Gray, C. Thompson (Eds.), *Mol. Basis Cancer Fourth Ed.*, Fourth, Elsevier, Philadelphia, 2015: pp. 103–128. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4557-4066-6.00007-X>.
- [40] T. Lightfoot, A. Smith, E. Roman, Leukemia, in: S. Quah (Ed.), *Int. Encycl. Public Heal.*, Elsevier, London, 2017: pp. 410–418. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803678-5.00253-8>.
- [41] S. V. Vulimiri, M. Margaret Pratt, S. Kulkarni, S. Beedanagari, B. Mahadevan, Reproductive and developmental toxicity of solvents and gases, in: R. Gupta (Ed.), *Reprod. Dev. Toxicol.*, Academic Press, Hopkingsville, 2017: pp. 379–396. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804239-7.00021-4>.
- [42] A.M. Moro, N. Brucker, M. Charão, R. Bulcão, F. Freitas, M. Baierle, S. Nascimento, J. Valentini, C. Cassini, M. Salvador, R. Linden, F. Thiesen, A. Buffon, R. Moresco, S.C. Garcia, Evaluation of genotoxicity and oxidative damage in painters exposed to low levels of toluene, *Mutat. Res. - Genet. Toxicol. Environ. Mutagen.* 746 (2012) 42–48. <https://doi.org/10.1016/j.mrgentox.2012.02.007>.

- [43] S.R. Clough, Toluene, in: P. Wexler (Ed.), *Encycl. Toxicol. Third Ed.*, Academic Press, Bethesda, 2014: pp. 595–598. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386454-3.00438-3>.
- [44] H. Park, H.D. Park, J.K. Jang, Exposure Characteristics of Construction Painters to Organic Solvents, *Saf. Health Work.* 7 (2016) 63–71. <https://doi.org/10.1016/j.shaw.2015.10.004>.
- [45] W. Hong-li, J. Sheng-ao, L. Sheng-rong, H. Qing-yao, L. Li, T. Shi-kang, H. Cheng, Q. Li-ping, C. Chang-hong, Volatile organic compounds (VOCs) source profiles of on-road vehicle emissions in China, *Sci. Total Environ.* 607–608 (2017) 253–261. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.07.001>.
- [46] S.E. Gad, Cyclohexane, in: P. Wexler (Ed.), *Encycl. Toxicol. Third Ed.*, Academic Press, Bethesda, 2014: pp. 1106–1108. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386454-3.00835-6>.
- [47] E.A. Dada, L. Achenie, Production of Cyclohexane from Hydrogenation of Benzene using Microreactor Technology, *Comput. Aided Chem. Eng.* 31 (2012) 240–244. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59507-2.50040-8>.
- [48] S.R. Clough, Hexane, in: P. Wexler (Ed.), *Encycl. Toxicol. Third Ed.*, Bethesda, 2014: pp. 900–904. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386454-3.00397-3>.
- [49] K. Farhad, T.H. Brannagan, Neuropathy, Toxic, in: M.J. Aminoff, R.B. Daroff (Eds.), *Encycl. Neurol. Sci. (Second Ed.)*, Academic Press, New York, 2014: pp. 511–515. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385157-4.00685-0>.
- [50] M.N. Bates, B.R. Reed, S. Liu, E.A. Eisen, S.K. Hammond, Solvent exposure and cognitive function in automotive technicians, *Neurotoxicology.* 57 (2016) 22–30. <https://doi.org/10.1016/j.neuro.2016.08.009>.
- [51] C. Yang, G. Miao, Y. Pi, Q. Xia, J. Wu, Z. Li, J. Xiao, Abatement of various types of VOCs by adsorption/catalytic oxidation: A review, *Chem. Eng. J.* 370 (2019) 1128–1153. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.232>.
- [52] A.A. Abd, S.Z. Najji, A.S. Hashim, M.R. Othman, Carbon dioxide removal through Physical Adsorption using Carbonaceous and non-Carbonaceous Adsorbents: A review, *J. Environ. Chem. Eng.* In press (2020) 104142.
- [53] G.M.S. Elshafei, I.M.A. Elsherbiny, A.S. Darwish, C.A. Philip, ScienceDirect Artichoke as a non-conventional precursor for activated carbon: Role of the activation process, *J. Taibah Univ. Sci.* 11 (2017) 677–688. <https://doi.org/10.1016/j.jtusci.2016.04.006>.
- [54] F.S. Hashem, M.S. Amin, Adsorption of methylene blue by activated carbon derived from various fruit peels, *Desalin. Water Treat.* 57 (2016) 22573–22584. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1132476>.
- [55] K. Kuśmierk, A. Świątkowski, K. Skrzypczyńska, S. Błażewicz, J. Hryniewicz, The effects of the thermal treatment of activated carbon on the phenols adsorption, *Korean J. Chem. Eng.*

- (2017). <https://doi.org/10.1007/s11814-017-0015-3>.
- [56] M. Kwiatkowski, E. Broniek, An analysis of the porous structure of activated carbons obtained from hazelnut shells by various physical and chemical methods of activation, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* (2017). <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.06.028>.
- [57] A. Bhatnagar, W. Hogland, M. Marques, M. Sillanpää, An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications, *Chem. Eng. J.* 219 (2013) 499–511. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.12.038>.
- [58] J. Sahira, A. Mandira, P.B. Prasad, P.R. Ram, Effects of Activating Agents on the Activated Carbons Prepared from Lapsi Seed Stone, *Res. J. Chem. Sci.* 3 (2013) 19–24.
- [59] F. Vendruscolo, G.L. da Rocha Ferreira, N.R. Antoniosi Filho, Biosorption of hexavalent chromium by microorganisms, *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 119 (2017) 87–95. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.10.008>.
- [60] A.P. Buratto, R.D. Costa, E. da S. Ferreira, Application of fungal biomass of *Pleurotus ostreatus* in the process of biosorption of copper ions (II), *Eng. Sanit. e Ambient.* 17 (2012) 413–420. <https://doi.org/10.1590/S1413-41522012000400008>.
- [61] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 87 (2015) 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- [62] F. Rodriguez-Reinoso, J. Silvestre-Albero, Activated Carbon and Adsorption, *Ref. Modul. Mater. Sci. Mater. Eng.* (2015) 1–14. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-803581-8.02289-x>.
- [63] E. Kacan, Optimum BET surface areas for activated carbon produced from textile sewage sludges and its application as dye removal, *J. Environ. Manage.* 166 (2016) 116–123. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.09.044>.
- [64] C. Cuadrado-Collados, F. Fauth, I. Such-Basañez, M. Martínez-Escandell, J. Silvestre-Albero, Methane hydrate formation in the confined nanospace of activated carbons in seawater environment, *Microporous Mesoporous Mater.* 255 (2018) 220–225. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.07.047>.
- [65] J. Landers, G.Y. Gor, A. V. Neimark, Density functional theory methods for characterization of porous materials, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 437 (2013) 3–32. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.01.007>.
- [66] M. Naderi, Surface Area: Brunauer-Emmett-Teller (BET), in: S. Tarleton (Ed.), *Prog. Filtr. Sep.*, Academic Press, London, 2015: pp. 585–608. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384746-1.00014-8>.

- [67] K.S.W. Sing, F. Rouquerol, J. Rouquerol, Classical Interpretation of Physisorption Isotherms at the Gas-Solid Interface, 2013. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-097035-6.00005-X>.
- [68] K.S.W. Sing, Assessment of Surface Area by Gas Adsorption, 2nd ed., Elsevier Ltd., 2013. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-097035-6.00007-3>.
- [69] N. Gibson, P. Kuchenbecker, K. Rasmussen, V.-D. Hodoroaba, H. Rauscher, Volume-specific surface area by gas adsorption analysis with the BET method, in: V.-D. Hodoroaba, W.E.S. Unger, A.G. Shard (Eds.), Charact. Nanoparticles Meas. Process. Nanoparticles, Elsevier, London, 2020: pp. 265–294. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814182-3.00017-1>.
- [70] R. Kecili, C.M. Hussain, Mechanism of adsorption on nanomaterials, in: C.M. Hussain (Ed.), Nanomater. Chromatogr. Curr. Trends Chromatogr. Res. Technol. Tech., Elsevier, Amsterdam, 2018: pp. 89–115. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812792-6.00004-2>.
- [71] M.M. Dubinin, Physical Adsorption of Gases and Vapors in Micropores, ACADEMIC PRESS, INC., 1975. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-571809-7.50006-1>.
- [72] J.M. Thomas, W.J. Thomas, The Fundamentals of Adsorption: Structural and Dynamical Considerations, Isotherms and Energetics, in: J.M. Thomas, W.J. Thomas (Eds.), Princ. Pract. Heterog. Catal., Wiley, London, 2015: pp. 67–162.
- [73] A. V. Neimark, Y. Lin, P.I. Ravikovitch, M. Thommes, Quenched solid density functional theory and pore size analysis of micro-mesoporous carbons, Carbon N. Y. 47 (2009) 1617–1628. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.01.050>.
- [74] J. Martín, Grafito y carbones, in: J. Martín (Ed.), Adsorción Física Gases y Vap. Por Carbones, Universidad de Alicante Publicaciones, Alicante, 1990: pp. 5–39.
- [75] J.M.D. Tascón, Materiales de carbono: estructuras y formas, Opt. Pura Apl. 40 (2007) 149–159.
- [76] A. Berenjian, N. Chan, H.J. Malmiri, Volatile Organic Compounds removal methods: A review, Am. J. Biochem. Biotechnol. 8 (2012) 220–229. <https://doi.org/10.3844/ajbbsp.2012.220.229>.
- [77] A. Omri, M. Benzina, Characterization of activated carbon prepared from a new raw lignocellulosic material: Ziziphus Spina-Christi seeds, J. La Société Chim. Tunisie. 14 (2012) 175–183.
- [78] A. Lazzarini, A. Piovano, R. Pellegrini, G. Agostini, S. Rudić, C. Lamberti, E. Groppo, Graphitization of Activated Carbons: A Molecular-level Investigation by INS, DRIFT, XRD and Raman Techniques, Phys. Procedia. 85 (2016) 20–26. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2016.11.076>.
- [79] B.S. Girgis, Y.M. Temerk, M.M. Gadelrab, I.D. Abdullah, X-ray Diffraction Patterns of Activated Carbons Prepared under various Conditions, Carbon Sci. 8 (2007) 95–100.

-
- [80] Z. Zhou, W.G. Bouwman, H. Schut, C. Pappas, Interpretation of X-ray diffraction patterns of (nuclear) graphite, *Carbon N. Y.* 69 (2014) 17–24. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.11.032>.
- [81] G. Rodríguez, L. Giraldo, J.C. Moreno-Piraján, Preparación de carbones activados a partir de materiales tejidos y caracterización estructural por adsorción y difracción de rayos x, *Rev. Colomb. Quím.* 36 (2007) 259–269.
- [82] A.A. García, P.Y. Moreno, J.A. García, L. Giraldo, J.C. Moreno-Piraján, Estudio de parámetros estructurales en la carbonización y activación de un carbón colombiano mediante difracción de rayos X, *Afinidad.* 65 (2008) 230–235.
- [83] P. Parent, C. Laffon, I. Marhaba, D. Ferry, T.Z. Regier, I.K. Ortega, B. Chazallon, Y. Carpentier, C. Focsa, Nanoscale characterization of aircraft soot: A high-resolution transmission electron microscopy, Raman spectroscopy, X-ray photoelectron and near-edge X-ray absorption spectroscopy study, *Carbon N. Y.* 101 (2016) 86–100. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.01.040>.
- [84] C. Petit, G.W. Peterson, J. Mahle, T.J. Bandosz, The effect of oxidation on the surface chemistry of sulfur-containing carbons and their arsine adsorption capacity, *Carbon N. Y.* 48 (2010) 1779–1785. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.01.024>.
- [85] J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, The role of surface chemistry in catalysis with carbons, *Catal. Today.* 150 (2010) 2–7. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.04.010>.
- [86] M.A. Montes-Morán, D. Suárez, J. Angel Menéndez, E. Fuente, The Basicity of Carbons, in: J.M.D. Tascón (Ed.), *Nov. Carbon Adsorbents, First*, Elsevier, Oxford, 2012: pp. 173–203. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-097744-7.00006-5>.
- [87] T.J. Bandosz, J. Jagiello, C. Contescu, J.A. Schwarz, Characterization of the surfaces of activated carbons in terms of their acidity constant distributions, *Carbon N. Y.* 31 (1993) 1193–1202. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(93\)90072-1](https://doi.org/10.1016/0008-6223(93)90072-1).
- [88] J. Jagiello, T.J. Bandosz, J.A. Schwarz, Carbon surface characterization in terms of its acidity constant distribution, *Carbon N. Y.* 32 (1994) 1026–1028. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(94\)90066-3](https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)90066-3).
- [89] A. Contescu, C. Contescu, K. Putyera, J.A. Schwarz, Surface acidity of carbons characterized by their continuous pK distribution and Boehm titration, *Carbon N. Y.* 35 (1997) 83–94. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(96\)00125-X](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(96)00125-X).
- [90] J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas, J.J.M. Órfão, Modification of the surface chemistry of activated carbons, *Carbon N. Y.* 37 (1999) 1379–1389. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00333-9](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00333-9).

- [91] C.O. Ania, Surface Chemistry of Green Carbons, in: T.E. Rufford, J. Zhu, D. Hulicova-Jurcakova (Eds.), *Green Carbon Mater. Adv. Appl.*, Jenny Stanford Publishing, New York, 2014: pp. 1–33. <https://doi.org/10.1201/b15651>.
- [92] B.M. Ham, A. MaHam, Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy, in: B.M. Ham, A. MaHam (Eds.), *Anal. Chem. A Chem. Lab. Tech. Toolkit*, John Wiley & Sons, New Jersey, 2016: pp. 261–275.
- [93] H.-M. Lee, H.-R. Kang, K.-H. An, H.-G. Kim, B.-J. Kim, Comparative studies of porous carbon nanofibers by various activation methods, *Carbon Lett.* (2013). <https://doi.org/10.5714/CL.2013.14.3.180>.
- [94] H.P. Boehm, Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons, *Carbon N. Y.* (1994). [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(94\)90031-0](https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)90031-0).
- [95] Y.S. Kim, C.R. Park, Chapter 13 - Titration Method for the Identification of Surface Functional Groups, in: M. Inagaki (Ed.), *Mater. Sci. Eng. Carbon*, Tsinghua University Press Limited, Pekín, 2016: pp. 273–286. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-805256-3.00013-1>.
- [96] T. Selmi, A. Sanchez-Sanchez, P. Gadonneix, J. Jagiello, M. Seffen, H. Sammouda, A. Celzard, V. Fierro, Tetracycline removal with activated carbons produced by hydrothermal carbonisation of *Agave americana* fibres and mimoso tannin, *Ind. Crops Prod.* 115 (2018) 146–157. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.02.005>.
- [97] F. Mbarki, T. Selmi, A. Kesraoui, M. Seffen, P. Gadonneix, A. Celzard, V. Fierro, Hydrothermal pre-treatment, an efficient tool to improve activated carbon performances, *Ind. Crops Prod.* 140 (2019) 111717–111727. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111717>.
- [98] I.I. Salame, T.J. Badosz, Surface chemistry of activated carbons: Combining the results of temperature-programmed desorption, Boehm, and potentiometric titrations, *J. Colloid Interface Sci.* 240 (2001) 252–258. <https://doi.org/10.1006/jcis.2001.7596>.
- [99] P. Rodríguez-Estupiñán, M.S. Legnoverde, S. Simonetti, A. Díaz Compañy, A. Juan, L. Giraldo, J.C. Moreno-Piraján, E.I. Basaldella, Influence of functionalization, surface area and charge distribution of SBA15-based adsorbents on CO (II) and NI (II) removal from aqueous solutions, *J. Environ. Chem. Eng.* 8 (2020) 103671–103700. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103671>.
- [100] J. Jagiello, Stable Numerical Solution of the Adsorption Integral Equation Using Splines, *Langmuir.* 10 (1994) 2778–2785. <https://doi.org/10.1021/la00020a045>.
- [101] A.R. Hidayu, N.F. Mohamad, S. Matali, A.S.A.K. Sharifah, Characterization of activated carbon prepared from oil palm empty fruit bunch using BET and FT-IR techniques, in: *Procedia Eng.*, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2013.12.195>.
- [102] S. Kohl, A. Drochner, H. Vogel, Quantification of oxygen surface groups on carbon materials

- via diffuse reflectance FT-IR spectroscopy and temperature programmed desorption, *Catal. Today*. 150 (2010) 67–70. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.05.016>.
- [103] J.S. Noh, J.A. Schwarz, Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration, *J. Colloid Interface Sci.* 130 (1989) 157–164. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(89\)90086-6](https://doi.org/10.1016/0021-9797(89)90086-6).
- [104] T. Mahmood, M.T. Saddique, A. Naeem, P. Westerhoff, S. Mustafa, A. Alum, Comparison of different methods for the point of zero charge determination of NiO, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 10017–10023. <https://doi.org/10.1021/ie200271d>.
- [105] J.J. Ternero-Hidalgo, J.M. Rosas, J. Palomo, M.J. Valero-Romero, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, Functionalization of activated carbons by HNO₃ treatment: Influence of phosphorus surface groups, *Carbon N. Y.* 101 (2016) 409–419. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.02.015>.
- [106] P. Vinke, M. van der Eijk, M. Verbree, A.F. Voskamp, H. van Bekkum, Modification of the surfaces of a gas activated carbon and a chemically activated carbon with nitric acid, hypochlorite, and ammonia, *Carbon N. Y.* 32 (1994) 675–686.
- [107] H. Khaoula, B. Imen, M. Foued, A. Jemni, Study of the adsorption interaction potential in a microporous solid, *Int. J. Adv. Res.* 4 (2016) 60–69. <https://doi.org/10.21474/IJAR01/241>.
- [108] J. Zhou, A. Luo, Y. Zhao, Preparation and characterisation of activated carbon from waste tea by physical activation using steam, *J. Air Waste Manag. Assoc.* 68 (2018) 1269–1277. <https://doi.org/10.1080/10962247.2018.1460282>.
- [109] T.X. Nguyen, S.K. Bhatia, Characterization of accessible and inaccessible pores in microporous carbons by a combination of adsorption and small angle neutron scattering, *Carbon N. Y.* 50 (2012) 3045 – 3054. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.02.091>.
- [110] N. Iwashita, C.R. Park, H. Fujimoto, M. Shiraishi, M. Inagaki, Specification for a standard procedure of X-ray diffraction measurements on carbon materials, *Carbon N. Y.* 42 (2004) 701–714. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.02.008>.
- [111] W. Ruland, X-ray studies on the carbonization and graphitization of acenaphthylene and bifluorenyl, *Carbon N. Y.* 2 (1965) 365–378. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(65\)90007-2](https://doi.org/10.1016/0008-6223(65)90007-2).
- [112] A.M. Carvajal-Bernal, F. Gómez-Granados, L. Giraldo, J.C. Moreno-Piraján, Influence of stacked structure of carbons modified on its surface on n-pentane adsorption, *Heliyon*. 5 (2019) e01156. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01156>.
- [113] Q.-S. Liu, T. Zheng, P. Wang, J.-P. Jiang, N. Li, Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers, *Chem. Eng. J.* 157 (2010) 348–356. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.11.013>.

- [114] S. Biniak, M. Pakuła, A. Świątkowski, M. Bystrzejewski, S. Błazewicz, Influence of high-temperature treatment of granular activated carbon on its structure and electrochemical behavior in aqueous electrolyte solution, *J. Mater. Res.* 25 (2010) 1617–1628. <https://doi.org/10.1557/jmr.2010.0207>.
- [115] R. Berenguer, E. Morallón, Oxidation of different microporous carbons by chemical and electrochemical methods, *Front. Mater.* 6 (2019) 1–14. <https://doi.org/10.3389/fmats.2019.00130>.
- [116] X. Yang, H. Yi, X. Tang, S. Zhao, Z. Yang, Y. Ma, T. Feng, X. Cui, Behaviors and kinetics of toluene adsorption-desorption on activated carbons with varying pore structure, *J. Environ. Sci.* 67 (2018) 104–114. <https://doi.org/10.1016/J.JES.2017.06.032>.
- [117] R. Hayatsu, R. Scott, R.E. Winans, Oxidation of Coal, in: *Oxid. Org. Chem. Part D*, ACADEMIC PRESS, INC., London, 1982: pp. 279–354. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-697253-5.50009-2>.
- [118] W. Shen, Z. Li, Y. Liu, Surface Chemical Functional Groups Modification of Porous Carbon, *Recent Patents Chem. Eng.* 1 (2008) 27–40. <https://doi.org/10.2174/2211334710801010027>.
- [119] M.S. Shafeeyan, W. Mohd, A. Wan, A. Houshmand, A. Shamiri, A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 89 (2010) 143–151. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.07.006>.
- [120] M.B. Smith, J. March, *March's Advanced Organic Chemistry, Sixth*, John Wiley & Sons, New Jersey, 2006. <https://doi.org/10.1002/0470084960>.
- [121] Y. Ogata, Oxidations with Nitric Acid or Nitrogen Oxides, in: W. TRAHANOVSKY (Ed.), *Oxid. Org. Chem.*, ACADEMIC PRESS, INC., New York, 1978: pp. 295–342. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-697252-8.50009-1>.
- [122] A.H. Van Pelt, O.A. Simakova, S.M. Schimming, J.L. Ewbank, G.S. Foo, E.A. Pidko, E.J.M. Hensen, C. Sievers, Stability of functionalized activated carbon in hot liquid water, *Carbon N. Y.* 77 (2014) 143–154. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.05.015>.
- [123] A.A. Abdulrasheed, A.A. Jalil, S. Triwahyono, M.A.A. Zaini, Y. Gambo, M. Ibrahim, Surface modification of activated carbon for adsorption of SO₂ and NO_x: A review of existing and emerging technologies, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 94 (2018) 1067–1085. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.07.011>.
- [124] J. Lo, I. Velo-gala, M. Sa, Surface modifications of activated carbon by gamma irradiation, *Carbon N. Y.* 67 (2014) 236–249. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.09.087>.
- [125] W.M.A.W. Daud, A.H. Houshamnd, Textural characteristics, surface chemistry and oxidation of activated carbon, *J. Nat. Gas Chem.* 19 (2010) 267–279. <https://doi.org/10.1016/S1003->

- 9953(09)60066-9.
- [126] J. Barkauskas, M. Dervinyte, An investigation of the functional groups on the surface of activated carbons, *J. Serbian Chem. Soc.* 69 (2004) 363–375. <https://doi.org/10.2298/JSC0405363B>.
- [127] L. Nielsen, M.J. Biggs, W. Skinner, T.J. Bandosz, The effects of activated carbon surface features on the reactive adsorption of carbamazepine and sulfamethoxazole, *Carbon N. Y.* 80 (2014) 419–432. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.08.081>.
- [128] E. Fuente, J.A. Menéndez, D. Suárez, M.A. Montes-Morán, Basic surface oxides on carbon materials: A global view, *Langmuir.* 19 (2003) 3505–3511. <https://doi.org/10.1021/la026778a>.
- [129] A. Dandekar, R.T.K. Baker, M.A. Vannice, Characterization of activated carbon, graphitized carbon fibers and synthetic diamond powder using TPD and DRIFTS, *Carbon N. Y.* 26 (1998) 1821–1831. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00154-7](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00154-7).
- [130] Z. Zhang, M. Xu, H. Wang, Z. Li, Enhancement of CO₂ adsorption on high surface area activated carbon modified by N₂, H₂ and ammonia, *Chem. Eng. J.* 160 (2010) 571–577. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.03.070>.
- [131] C. Ishizaki, I. Martí, Surface oxide structures on a commercial activated carbon, *Carbon N. Y.* 19 (1982) 409–412. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(81\)90023-3](https://doi.org/10.1016/0008-6223(81)90023-3).
- [132] H.P. Boehm, Chemical Identification of Surface Groups, *Adv. Catal.* 16 (1966) 179–274. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)60354-5](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60354-5).
- [133] J. Zawadzki, IR spectroscopic investigations of the mechanism of oxidation of carbonaceous films with HNO₃ solution, *Carbon N. Y.* 18 (1980) 281–285. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(80\)90052-4](https://doi.org/10.1016/0008-6223(80)90052-4).
- [134] R.A. Friedel, G.L. Carlson, Difficult carbonaceous materials and their infra-red and Raman spectra. Reassignments for coal spectra, *Fuel.* 51 (1972) 194–198. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(72\)90079-8](https://doi.org/10.1016/0016-2361(72)90079-8).
- [135] B.J. Meldrum, C.H. Rochester, In situ infrared study of the modification of the surface of activated carbon by ammonia, water and hydrogen, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 86 (1990) 1881–1884. <https://doi.org/10.1039/FT9908601881>.
- [136] Y.S. Kim, S.J. Yang, H.J. Lim, T. Kim, C.R. Park, A simple method for determining the neutralization point in Boehm titration regardless of the CO₂ effect, *Carbon N. Y.* 50 (2012) 3315–3323. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.12.030>.
- [137] J. Jaramillo, P.M. Álvarez, V. Gómez-Serrano, Preparation and ozone-surface modification of activated carbon. Thermal stability of oxygen surface groups, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 5232–5236. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.12.109>.

- [138] J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, Adsorption of Cr(III) on ozonised activated carbon. Importance of Cr^{3+} - Cation interactions, *Water Res.* 37 (2003) 3335–3340. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(03\)00177-5](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00177-5).
- [139] C. Erkey, Thermodynamics and Dynamics of Adsorption of Metal Complexes on Surfaces from Supercritical Solutions, *Supercrit. Fluid Sci. Technol.* 1 (2011) 41–77. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-045329-3.00004-4>.
- [140] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, G. Maurin, P. Llewellyn, Introduction, in: F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, P. Llewellyn, G. Maurin (Eds.), *Adsorpt. by Powders Porous Solids Princ. Methodol. Appl.*, Second Edi, Elsevier, Oxford, 2014: pp. 1–24. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-097035-6.00001-2>.
- [141] J.M. Martín Martínez, *Generalidades Sobre Adsorción Física de Gases y Vapores en Carbones*, 1990.
- [142] X. Chen, Modeling of experimental adsorption isotherm data, *Inf.* 6 (2015) 14–22. <https://doi.org/10.3390/info6010014>.
- [143] K.Y. Foo, B.H. Hameed, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chem. Eng. J.* 156 (2010) 2–10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>.
- [144] I.I. Laskar, Z. Hashisho, Insights into modeling adsorption equilibria of single and multicomponent systems of organic and water vapors, *Sep. Purif. Technol.* 241 (2020) 116681–116703. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116681>.
- [145] N.A. Rashidi, S. Yusup, Potential of palm kernel shell as activated carbon precursors through single stage activation technique for carbon dioxide adsorption, *J. Clean. Prod.* 168 (2017) 474–486. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2017.09.045>.
- [146] F. Wahid, I.U. Mohammadzai, A. Khan, Z. Shah, W. Hassan, N. Ali, Removal of toxic metals with activated carbon prepared from *Salvadora persica*, *Arab. J. Chem.* 10 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.07.054>.
- [147] S. Badshah, C. Airoidi, Layered organoclay with talc-like structure as agent for thermodynamics of cations sorption at the solid/liquid interface, *Chem. Eng. J.* 166 (2011) 420–427. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.10.078>.
- [148] A. Kaushik, S. Basu, K. Singh, V.S. Batra, M. Balakrishnan, Activated carbon from sugarcane bagasse ash for melanoidins recovery, *J. Environ. Manage.* 200 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.05.060>.
- [149] X. Song, Y. Zhang, C. Yan, W. Jiang, C. Chang, The Langmuir monolayer adsorption model of organic matter into effective pores in activated carbon, *J. Colloid Interface Sci.* 389 (2013) 213–219. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.08.060>.
- [150] O. Sahu, N. Singh, Significance of bioadsorption process on textile industry wastewater, in:

- Impact Prospect. Green Chem. Text. Technol., Woodhead Publishing, 2019: pp. 367–416. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102491-1.00013-7>.
- [151] Ashok K. Singh, Nanoparticle Ecotoxicology, in: Ashok K. Singh (Ed.), Eng. Nanoparticles Struct. Prop. Mech. Toxic., 2016: pp. 343–450. <https://doi.org/10.1016/C2013-0-18974-X>.
- [152] P.J.M. Carrott, M.M.L. Ribeiro Carrott, Evaluation of the Stoeckli method for the estimation of micropore size distributions of activated charcoal cloths, Carbon N. Y. 37 (1999) 647–656. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00240-1](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00240-1).
- [153] M.M. Dubinin, L.V. Radushkevich, Equation of the characteristic curve of activated charcoal, Proc. Acad. Sci. USSR Phys. Chem. Sect. 55 (1947) 331. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.
- [154] G. Aguilar, L. Díaz, Estudio de la microporosidad de carbones activados por adsorción de benceno, ciclohexano y nitrógeno, Rev. La Soc. Química México. 44 (2000) 257–265.
- [155] N.T. Joseph, O.E. Chinonye, I.K. Philomena, A.C. Christian, O.C. Elijah, Isotherm and kinetic modeling of adsorption of dyestuffs onto kola nut (*Cola acuminata*) shell activated carbon, J. Chem. Technol. Metall. 51 (2016) 188–201.
- [156] I. Tsihranska, E. Hristova, Comparison of different kinetic models for adsorption of heavy metals onto activated carbon from apricot stones, Bulg. Chem. Commun. 43 (2011) 370–377.
- [157] L. Largitte, R. Pasquier, Chemical Engineering Research and Design A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon, Chem. Eng. Res. Des. 109 (2016) 495–504. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.02.006>.
- [158] L. Largitte, R. Pasquier, A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon, Chem. Eng. Res. Des. 109 (2016) 495–504. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.02.006>.
- [159] J.P. Simonin, On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics, Chem. Eng. J. 300 (2016) 254–263. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.079>.
- [160] D. Hernández-Monje, L. Giraldo, J.C. Moreno-Piraján, Comparative Study of Toluene and Hexane Adsorption on Activated Carbons From Gas and Liquid Phase. Enthalpy and Isotherms, Front. Environ. Chem. 1 (2020) 1–11. <https://doi.org/10.3389/fenvc.2020.573402>.
- [161] R. Diao, H. Zhang, D. Zhao, S. Li, Adsorption and structure of benzene, toluene, and p-xylene in carbon slit pores: A Monte Carlo simulation study, Chem. Eng. Sci. 197 (2019) 120–134. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.12.004>.
- [162] A. M. Tolmachev, D.A. Firsov, T.A. Kuznetsova, K.M. Anuchin, DFT Modeling of the Adsorption of Benzene, Methanol, and Ethanol Molecules in Activated Carbon Nanopores,

- Prot. Met. Phys. Chem. Surfaces. 45 (2009) 163–168.
<https://doi.org/10.1134/S2070205109020063>.
- [163] E.E. de Moraes, M.Z. Tonel, S.B. Fagan, M.C. Barbosa, Density functional theory study of π -aromatic interaction of benzene, phenol, catechol, dopamine isolated dimers and adsorbed on graphene surface, *J. Mol. Model.* 25 (2019). <https://doi.org/10.1007/s00894-019-4185-2>.
- [164] J.H. Kim, S.Y. Hwang, J.E. Park, G.B. Lee, H. Kim, S. Kim, B.U. Hong, Impact of the oxygen functional group of nitric acid-treated activated carbon on KOH activation reaction, *Carbon Lett.* 29 (2019) 281–287. <https://doi.org/10.1007/s42823-019-00024-0>.
- [165] N. Thongsai, P. Jaiyong, S. Kladsomboon, I. In, P. Paoprasert, Utilization of carbon dots from jackfruit for real-time sensing of acetone vapor and understanding the electronic and interfacial interactions using density functional theory, *Appl. Surf. Sci.* 487 (2019) 1233–1244. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.04.269>.
- [166] K. Zhou, W. Ma, Z. Zeng, X. Ma, X. Xu, Y. Guo, H. Li, L. Li, Experimental and DFT study on the adsorption of VOCs on activated carbon/metal oxides composites, *Chem. Eng. J.* 372 (2019) 1122–1133. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.04.218>.
- [167] T. Shimoyama, K. Tashima, M. Ruike, Grand canonical Monte Carlo simulation study of cyclohexane, oxane, 1,4-dioxane, and 1,3,5-trioxane confined in carbon slit pore, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 533 (2017) 255–266. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.08.040>.
- [168] H.B. Liu, B. Yang, N.D. Xue, Enhanced adsorption of benzene vapor on granular activated carbon under humid conditions due to shifts in hydrophobicity and total micropore volume, *J. Hazard. Mater.* 318 (2016) 425–432. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.07.026>.
- [169] M.S. Vohra, Adsorption-Based Removal of Gas-Phase Benzene Using Granular Activated Carbon (GAC) Produced from Date Palm Pits, *Arab. J. Sci. Eng.* 40 (2015) 3007–3017. <https://doi.org/10.1007/s13369-015-1683-0>.
- [170] L. Karimnezhad, M. Haghghi, E. Fatehifar, Adsorption of benzene and toluene from waste gas using activated carbon activated by $ZnCl_2$, *Front. Environ. Sci. Eng.* 8 (2014) 835–844. <https://doi.org/10.1007/s11783-014-0695-4>.
- [171] A. Shiue, Y.H. Kang, S.C. Hu, G. tsuen Jou, C.H. Lin, M.C. Hu, S.I. Lin, Vapor adsorption characteristics of toluene in an activated carbon adsorbent-loaded nonwoven fabric media for chemical filters applied to cleanrooms, *Build. Environ.* 45 (2010) 2123–2131. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2010.03.008>.
- [172] O.C. Părvulescu, V.A. Ion, T. Dobre, S.G. Niu, The effect of process factors on n-hexane adsorption onto copper impregnated activated carbon, *UPB Sci. Bull. Ser. B Chem. Mater. Sci.* 78 (2016) 121–130.

-
- [173] N.G. Asenjo, P. Álvarez, M. Granda, C. Blanco, R. Santamaría, R. Menéndez, High performance activated carbon for benzene/toluene adsorption from industrial wastewater, *J. Hazard. Mater.* 192 (2011) 1525–1532. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.06.072>.
- [174] G. Lesage, L. Sperandio, L. Tiruta-Barna, Analysis and modelling of non-equilibrium sorption of aromatic micro-pollutants on GAC with a multicompartiment dynamic model, *Chem. Eng. J.* 160 (2010) 457–465. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.03.045>.
- [175] C. Liang, Y. Chen, Evaluation of activated carbon for remediating benzene contamination: adsorption and oxidative regeneration, *J. Hazard. Mater.* 182 (2010) 544–551. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.06.066>.
- [176] J.W. Choi, N.C. Choi, S.J. Lee, D.J. Kim, Novel three-stage kinetic model for aqueous benzene adsorption on activated carbon, *J. Colloid Interface Sci.* 314 (2007) 367–372. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.05.070>.
- [177] M.A. El-Samea El-Hashemy, N.F. Alotaibi, Purification of benzene-laden air by static adsorption of benzene onto activated carbon prepared from *Diplotaxis acris* biomass, *Biomass Convers. Biorefinery.* 1 (2021) 1–15. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01462-5>.
- [178] S.M. Yakout, Adsorption kinetics modeling of benzene from aqueous solution onto rice husk activated carbon prepared by H₃PO₄ activation., *J. Indian Chem. Soc.* 91 (2014) 1915–1924. <https://doi.org/10.5281/zenodo.5733877>.
- [179] A.H. Jalil, Surface Area Determination of Activated Carbons Produced from Waste Tires Using Adsorption from Solution, *Tikrit J. Pure Sci.* 17 (2012).
- [180] W. Ye, Y. Pan, L. He, B. Chen, J. Liu, J. Gao, Y. Wang, Y. Yang, Design with modeling techniques, in: H.D. Goodfellow, Y. Wang (Eds.), *Ind. Vent. Des. Guideb.*, Academic Press, 2021: pp. 109–183. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816673-4.00008-0>.
- [181] S.M. Yakout, Removal of the hazardous, volatile, and organic compound benzene from aqueous solution using phosphoric acid activated carbon from rice husk, *Chem. Cent. J.* 52 (2014) 1–7. <https://doi.org/10.1186/s13065-014-0052-5>.
- [182] A. Kucherova, I. Shubin, A. Yermakov, A. Gerasimova, N. Memetov, A. Popova, Kinetic studies on toluene removal from aqueous solutions using carbon nanotubes, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 693 (2019) 1–10. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/693/1/012039>.
- [183] S. Scholl, H. Kajszika, A. Mersmann, Adsorption and desorption kinetics in activated carbon, *Gas Sep. Purif.* 7 (1993) 207–212. [https://doi.org/10.1016/0950-4214\(93\)80019-s](https://doi.org/10.1016/0950-4214(93)80019-s).
- [184] D. Saha, N. Mirando, A. Levchenko, Liquid and vapor phase adsorption of BTX in lignin derived activated carbon: Equilibrium and kinetics study, *J. Clean. Prod.* 182 (2018) 372–378. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.02.076>.

- [185] K.S.W. Sing, F. Rouquerol, P. Llewellyn, J. Rouquerol, Assessment of Microporosity, in: M.G. Rouquerol F, Rouquerol J, Sing K, Llewellyn, P (Ed.), *Adsorpt. by Powders Porous Solids Princ. Methodol. Appl.*, Elsevier, Oxford, 2013: pp. 303–320. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-097035-6.00009-7>.
- [186] K.S.W. Sing, Adsorption by Active Carbons, in: J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin, K. Sing (Eds.), *Adsorpt. by Powders Porous Solids Princ. Methodol. Appl.*, 2nd ed., Elsevier Ltd., Kidlington, 2013: pp. 321–391. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-097035-6.00010-3>.
- [187] W. Zhao, W. Huang, M. Li, Z. Huang, Adsorption, Kinetic and Regeneration Studies of n-Hexane on MIL-101(Cr)/AC, *Nano*. 14 (2019). <https://doi.org/10.1142/S1793292019501005>.
- [188] J.S. Piccin, T.R.S.A. Cadaval, L.A.A. De Pinto, G.L. Dotto, Adsorption isotherms in liquid phase: Experimental, modeling, and interpretations, in: A. Bonilla-Petriciolet, D. Mendoza-Castillo, H. Reynel-Ávila (Eds.), *Adsorpt. Process. Water Treat. Purif.*, Springer, London, 2017: pp. 19–51. https://doi.org/10.1007/978-3-319-58136-1_2.
- [189] J. at the L.-S.I.T. and M. Rouquerol, F. Rouquerol, Adsorption at the Liquid-Solid Interface: Thermodynamics and Methodology., in: M.G. Rouquerol J., Rouquerol F., Sing .K, Llewellyn P. (Ed.), *Adsorpt. by Powders Porous Solids Princ. Methodol. Appl. Second Ed.*, Elsevier, Oxford, 2014: pp. 105–158. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-097035-6.00004-8>.
- [190] C.H. Giles, T.H. MacEwan, S.N. Nakhwa, D. Smith, Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids, *J. Chem. Soc.* (1960) 3973–3993. <https://doi.org/10.1039/jr9600003973>.
- [191] C.H. Giles, D. Smith, A. Huitson, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical, *J. Colloid Interface Sci.* 47 (1974) 755–765. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(74\)90252-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(74)90252-5).
- [192] G. Limousin, J.P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthès, M. Krimissa, Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement, *Appl. Geochemistry*. 22 (2007) 249–275. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.09.010>.
- [193] N. Wibowo, L. Setyadi, D. Wibowo, J. Setiawan, S. Ismadji, Adsorption of benzene and toluene from aqueous solutions onto activated carbon and its acid and heat treated forms: Influence of surface chemistry on adsorption, 146 (2007) 237–242. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.12.011>.
- [194] T. Goto, Y. Amano, M. Machida, F. Imazeki, Effect of Polarity of Activated Carbon Surface, Solvent and Adsorbate on Adsorption of Aromatic Compounds from Liquid Phase, *Chem. Pharm. Bull.* 63 (2015) 726–730. <https://doi.org/10.1248/cpb.c15-00039>.

-
- [195] R.K. Sheshdeh, S. Abbasizadeh, M.R.K. Nikou, K. Badii, M.S. Sharafi, Liquid Phase adsorption kinetics and equilibrium of toluene by novel modified-diatomite, *J. Environ. Heal. Sci. Eng.* 12 (2014) 148–161. <https://doi.org/10.1186/s40201-014-0148-9>.
- [196] H. Hindarso, S. Ismadji, F. Wicaksana, Mudjijati, N. Indraswati, Adsorption of benzene and toluene from aqueous solution onto granular activated carbon, *J. Chem. Eng. Data.* 46 (2001) 788–791. <https://doi.org/10.1021/je000176g>.
- [197] X. Fu, Y. Liu, J. Deng, L. Jing, X. Zhang, K. Zhang, Z. Han, X. Jiang, H. Dai, Intermetallic compound PtMny-derived Pt–MnOx supported on mesoporous CeO2: Highly efficient catalysts for the combustion of toluene, *Appl. Catal. A Gen.* 595 (2020) 117509. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117509>.
- [198] Y. Assadi, F. Ahmadi, M.R.M. Hossieni, Determination of BTEX compounds by dispersive liquid-liquid microextraction with GC-FID, *Chromatographia.* 71 (2010) 1137–1141. <https://doi.org/10.1365/s10337-010-1616-8>.
- [199] Venkatachalam, S.D. Chavare, Development of Gas Chromatographic method for Carcinogens, *J. Chem. Pharm. Res.* 2 (2010) 180–186.
- [200] J.W. Choi, K.S. Yang, D.J. Kim, C.E. Lee, Adsorption of zinc and toluene by alginate complex impregnated with zeolite and activated carbon, *Curr. Appl. Phys.* 9 (2009) 694–697. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2008.06.008>.
- [201] A. Valencia, R. Muñoz-Valencia, S.G. Ceballos-Magaña, C.K. Rojas-Mayorga, A. Bonilla-Petriciolet, J. González, I.A. Aguayo-Villarreal, Cyclohexane and benzene separation by fixed-bed adsorption on activated carbons prepared from coconut shell, *Environ. Technol. Innov.* 25 (2022) 102076. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.102076>.
- [202] C.E. Webster, R.S. Drago, M.C. Zerner, V. Gaines, Molecular Dimensions for Adsorptives, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 5509–5516. <https://doi.org/10.1021/ja973906m>.
- [203] A. Bonilla-Petriciolet, D.I. Mendoza-Castillo, H.E. Reynel-Ávila, Adsorption processes for water treatment and purification, 2017. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-58136-1>.
- [204] T. Hofmann, D. Wallacher, M. Mayorova, R. Zorn, B. Frick, P. Huber, Molecular dynamics of n-hexane: A quasi-elastic neutron scattering study on the bulk and spatially nanochannel-confined liquid, *J. Chem. Phys.* 136 (2012) 124505. <https://doi.org/10.1063/1.3696684>.
- [205] N. Klomkliang, D.D. Do, D. Nicholson, Affinity and packing of benzene, toluene, and p-xylene adsorption on a graphitic surface and in pores, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 5320–5329. <https://doi.org/10.1021/ie300121p>.
- [206] H. Cárdenas, E.A. Müller, Molecular simulation of the adsorption and diffusion in cylindrical nanopores: Effect of shape and fluid–solid interactions, *Molecules.* 24 (2019) 608.

- <https://doi.org/10.3390/molecules24030608>.
- [207] M.J. Emparan-Legaspi, J. Gonzalez, G. Gonzalez-Carrillo, S.G. Ceballos-Magaña, J. Canales-Vazquez, I.A. Aguayo-Villarreal, R. Muñoz-Valencia, Dynamic adsorption separation of benzene/cyclohexane mixtures on micro-mesoporous silica SBA-2, *Microporous Mesoporous Mater.* 294 (2020) 109942. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109942>.
- [208] Q. Shi, X. Yang, L. Wu, H. Liu, J. Zhang, F. Zhang, C. Long, Binary adsorption equilibrium and breakthrough of toluene and cyclohexane on macroporous and hypercrosslinked polymeric resins, *Microporous Mesoporous Mater.* 271 (2018) 73–82. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.05.034>.
- [209] B. Bozbiyik, T. Duerinck, J. Lannoeye, D.E. De Vos, G. V. Baron, J.F.M. Denayer, Adsorption and separation of n-hexane and cyclohexane on the UiO-66 metal-organic framework, *Microporous Mesoporous Mater.* 183 (2014) 143–149. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.07.035>.
- [210] L. Liu, X.B. Luo, L. Ding, S.L. Luo, Application of Nanotechnology in the Removal of Heavy Metal From Water, in: X.B. Luo, F. Deng (Eds.), *Nanomater. Remov. Pollut. Resour. Reutil.*, Elsevier, London, 2019: pp. 83–147. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814837-2.00004-4>.
- [211] F. Haghseresht, G.Q. Lu, Adsorption characteristics of phenolic compounds onto coal-reject-derived adsorbents, *Energy and Fuels.* 12 (1998) 1100–1107. <https://doi.org/10.1021/ef9801165>.
- [212] T.-H. Mu, H.-N. Sun, Sweet Potato Leaf Polyphenols: Preparation, Individual Phenolic Compound Composition and Antioxidant Activity, in: R.R. Watson (Ed.), *Polyphenols in Plants*, Second edi, ACADEMIC PRESS, INC., London, 2019: pp. 365–380. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-813768-0.00022-0>.
- [213] A. de Sá, A.S. Abreu, I. Moura, A.V. Machado, Polymeric materials for metal sorption from hydric resources, in: A.M. Grumezescu (Ed.), *Water Purif.*, ACADEMIC PRESS, INC., London, 2017: pp. 289–322. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-804300-4.00008-3>.
- [214] M. Yiannourakou, P. Ungerer, B. Leblanc, X. Rozanska, P. Saxe, S. Vidal-Gilbert, F. Gouth, F. Montel, Molecular Simulation of Adsorption in Microporous Materials, *Oil Gas Sci. Technol.* 68 (2013) 977–994. <https://doi.org/10.2516/ogst/2013134>.
- [215] M. García-Rivero, G. Saucedo-Castañeda, M. Gutiérrez-Rojas, Organic solvents improve hydrocarbon desorption and biodegradation in highly contaminated weathered soils, *J. Environ. Eng. Sci.* 6 (2007) 389–395. <https://doi.org/10.1139/S06-061>.
- [216] S. Anuradha, K.J.A. Raj, T. Elangovan, B. Viswanathan, Adsorption of VOC on steam activated carbon derived from coconut shell charcoal, *Indian J. Chem. Technol.* 21 (2014) 345–349.

-
- [217] P.O. Bedolla, G. Feldbauer, M. Wolloch, S.J. Eder, N. Dörr, P. Mohn, J. Redinger, A. Vernes, Effects of van der Waals interactions in the adsorption of isooctane and ethanol on Fe(100) surfaces, *J. Phys. Chem. C*. 118 (2014) 17608–17615. <https://doi.org/10.1021/jp503829c>.
- [218] T.R. Sahoo, B. Prelot, Adsorption processes for the removal of contaminants from wastewater, in: B. Bonelli, F.S. Freyria, I. Rossetti, R. Sethi (Eds.), *Nanomater. Detect. Remov. Wastewater Pollut.*, Elsevier, Amsterdam, 2020: pp. 161–222. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-818489-9.00007-4>.
- [219] E.D. Revellame, D.L. Fortela, W. Sharp, R. Hernandez, M.E. Zappi, Adsorption kinetic modeling using pseudo-first order and pseudo-second order rate laws: A review, *Clean. Eng. Technol.* 1 (2020) 100032–100044. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2020.100032>.
- [220] Y. Nakasaka, T. Tago, K. Yano, T. Masuda, Liquid-phase diffusivity of benzene within mesoporous materials measured by a laser Raman technique, *Chem. Eng. Sci.* 65 (2010) 226–231. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2009.06.022>.
- [221] L. Giraldo, P. Rodríguez-Estupiñán, J.C. Moreno-Piraján, Calorimetry of Immersion in the Energetic Characterization of Porous Solids, in: J.C. Moreno-Piraján (Ed.), *Calorim. - Des. Theory Appl. Porous Solids*, Intech Open Ltda, London, 2018: pp. 35–53. <https://doi.org/10.5772/intechopen.71051>.
- [222] L. Giraldo, J.C. Moreno-Piraján, Instrumentación calorimétrica aplicada a la determinación de entalpías de inmersión de sólidos porosos, in: J.C. Moreno-Piraján (Ed.), *Sólidos Porosos Prep. Caracter. y Apl.*, Ed. Uniandes, Bogotá, 2007: pp. 281–297.
- [223] H.F. Stoeckli, F. Kraehenbuehl, The enthalpies of immersion of active carbons, in relation to the Dubinin theory for the volume filling of micropores, *Carbon N. Y.* 19 (1981) 353–356. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(81\)90059-2](https://doi.org/10.1016/0008-6223(81)90059-2).
- [224] H.F. Stoeckli, F. Kraehenbuehl, L. Ballerini, S. De Bernardini, Recent developments in the Dubinin equation, *Carbon N. Y.* 27 (1989) 125–128. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(89\)90165-6](https://doi.org/10.1016/0008-6223(89)90165-6).
- [225] H.F. Stoeckli, P. Rebstein, L. Ballerini, On the assessment of microporosity in active carbons, a comparison of theoretical and experimental data, *Carbon N. Y.* 28 (1990) 907–909. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(90\)90341-U](https://doi.org/10.1016/0008-6223(90)90341-U).
- [226] L. Giraldo, J.C. Moreno-Piraján, Enthalpic Contribution of Ni(II) in the Interaction between Carbonaceous Material and Aqueous Solution, *J. Chem.* 2017 (2017) 1–7. <https://doi.org/10.1155/2017/7308024>.
- [227] Y.S. Murillo, L. Giraldo, J.C. Moreno-Piraján, Contribution enthalpic in the interaction of activated carbon with polar and apolar solvents, *Arab. J. Chem.* 6 (2013) 347–351.

- <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.07.003>.
- [228] A.L. Myers, P.A. Monson, Physical adsorption of gases: The case for absolute adsorption as the basis for thermodynamic analysis, *Adsorption*. 20 (2014) 591–622. <https://doi.org/10.1007/s10450-014-9604-1>.
- [229] M. Bansal, R. C., & Goyal, Activated carbon adsorption, CRC press., Boca Raton, 2005. <https://doi.org/10.1201/9781420028812>.
- [230] D.P. Vargas, L. Giraldo, J.C. Moreno-Piraján, Accessible area and hydrophobicity of activated carbons obtained from the enthalpy characterization, *Adsorption*. 22 (2016) 3–11. <https://doi.org/10.1007/s10450-015-9721-5>.
- [231] L. Giraldo, J.C. Moreno-Piraján, Relación entre el efecto hidrofóbico superficial de carbones activados y la entalpía de inmersión en soluciones acuosas de fenol, 4-nitro fenol y 3-cloro fenol, *Rev. Ing.* 30 (2009) 25–32. <https://doi.org/10.16924/riua.v0i30.224>.
- [232] M.H. Khan, D.H. Ha, J. Jung, Optimizing the industrial wastewater pretreatment by activated carbon and coagulation: Effects of hydrophobicity/hydrophilicity and molecular weights of dissolved organics, *J. Environ. Sci. Heal. - Part A Toxic/Hazardous Subst. Environ. Eng.* 48 (2013) 534–542. <https://doi.org/10.1080/10934529.2013.730443>.
- [233] D.A. Blanco, L. Giraldo-Gutiérrez, and J.C. Moreno-Piraján, Estudio de la entalpía de inmersión y de la adsorción de fenoles hidroxilados desde solución acuosa sobre carbón activado, *Afinidad*. 66 (2009) 314–319.
- [234] J.C. Moreno-Piraján, L. Giraldo, V. García-Cuello, D.P. Vargas Delgadillo, P. Rodríguez-Estupiñán, Y. Murillo-Acevedo, M. Cantillo, Thermodynamic of the Interactions Between Gas-Solid and Solid-Liquid on Carbonaceous Materials, in: *Thermodyn. - Interact. Stud. - Solids, Liq. Gases*, 2011: pp. 164–195. <https://doi.org/10.5772/31875>.
- [235] G. Rodríguez, L. Giraldo, J.C. Moreno, Entalpías de Inmersión de telas de carbon activado como parámetro de caracterización fisicoquímica, *Rev. Colomb. Química*. 38 (2009) 435–447.
- [236] J.C. Moreno-Piraján, I. Giraldo, Study of carbon foams synthesized by the pyrolysis of wastes coconut shells of african palm at different conditions and use of immersion calorimetry as a tool for characterization, *Orient. J. Chem.* 29 (2013) 877–887. <https://doi.org/10.13005/ojc/290305>.
- [237] D. Hernández-Monje, L. Giraldo, J.C. Moreno-Piraján, Enthalpic and liquid-phase adsorption study of toluene–cyclohexane and toluene–hexane binary systems on modified activated carbons, *Molecules*. 26 (2021) 2839–2857. <https://doi.org/10.3390/molecules26102839>.
- [238] P. Rodríguez-Estupiñán, L. Giraldo, J.C. Moreno-Piraján, Energetic changes in the surface of activated carbons and relationship with Ni(II) adsorption from aqueous solution, *Appl. Surf.*

- Sci. 286 (2013) 351–357. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.09.085>.
- [239] D.P. Vargas, L. Giraldo, J.C. Moreno-Piraján, Calorimetric study of functionalized carbonaceous materials, *Thermochim. Acta.* 611 (2015) 20–25. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2015.04.029>.
- [240] S.H. Madani, A. Silvestre-Albero, M.J. Biggs, F. Rodríguez-Reinoso, P. Pendleton, Immersion Calorimetry: Molecular Packing Effects in Micropores, *ChemPhysChem.* 16 (2015) 3984–3991. <https://doi.org/10.1002/cphc.201500580>.
- [241] T. García, R. Murillo, D. Cazorla-Amorós, A.M. Mastral, A. Linares-Solano, Role of the activated carbon surface chemistry in the adsorption of phenanthrene, *Carbon N. Y.* 42 (2004) 1683–1689. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.02.029>.
- [242] G. Wang, B. Dou, Z. Zhang, J. Wang, H. Liu, Z. Hao, Adsorption of benzene, cyclohexane and hexane on ordered mesoporous carbon, *J. Environ. Sci. (China).* 30 (2015) 65–73. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2014.10.015>.
- [243] A.S. da Costa Lopes, S.M.L. de Carvalho, D. do Socorro Barros Brasil, R. de Alcântara Mendes, M.O. Lima, Surface Modification of Commercial Activated Carbon (CAG) for the Adsorption of Benzene and Toluene, *Am. J. Anal. Chem.* 6 (2015) 528–538. <https://doi.org/10.4236/ajac.2015.66051>.
- [244] F. Villacañas, M.F.R. Pereira, J.J.M. Órfão, J.L. Figueiredo, Adsorption of simple aromatic compounds on activated carbons, *J. Colloid Interface Sci.* 293 (2006) 128–136. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.06.032>.
- [245] H.A. Arafat, F. Ahnert, N.G. Pinto, On the Adsorption of Aromatics on Oxygenated Activated Carbon in Nonaqueous Adsorption Media, *Sep. Sci. Technol.* 39 (2004) 43–62. <https://doi.org/10.1081/ss-120027400>.
- [246] Y.D. Fomin, V.N. Ryzhov, E.N. Tsiok, The behavior of cyclohexane confined in slit carbon nanopore, *J. Chem. Phys.* 143 (2015) 184702. <https://doi.org/10.1063/1.4935197>.
- [247] A. Martínez De Yuso, M.T. Izquierdo, R. Valenciano, B. Rubio, Toluene and n-hexane adsorption and recovery behavior on activated carbons derived from almond shell wastes, *Fuel Process. Technol.* 110 (2013) 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.01.001>.
- [248] D. Nwaka, A. Tahmasebi, L. Tian, J. Yu, The effects of pore structure on the behavior of water in lignite coal and activated carbon, *J. Colloid Interface Sci.* 477 (2016) 138–147. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.05.048>.
- [249] J.K. Brennan, K.T. Thomson, K.E. Gubbins, Adsorption of water in activated carbons: Effects of pore blocking and connectivity, *Langmuir.* 18 (2002) 5438–5447. <https://doi.org/10.1021/la0118560>.

- [250] M.M. Dubinin, Water vapor adsorption and the microporous structures of carbonaceous adsorbents, *Carbon* N. Y. 18 (1980) 355–364. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(80\)90007-X](https://doi.org/10.1016/0008-6223(80)90007-X).
- [251] W. Hemminger, G. Hohne, *Calorimetry, Fundamentals and Practice*, Verlag chemie, Deerfield Beach, 1984. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19850891130>.
- [252] J.C. Echeverría, J. Estella, V. Barbería, J. Musgo, J.J. Garrido, Synthesis and characterization of ultramicroporous silica xerogels, *J. Non. Cryst. Solids*. 356 (2010) 378–382. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2009.11.044>.
- [253] A. Erto, S. Chianese, A. Lancia, D. Musmarra, On the mechanism of benzene and toluene adsorption in single-compound and binary systems: Energetic interactions and competitive effects, *Desalin. Water Treat.* 86 (2017) 259–265. <https://doi.org/10.5004/dwt.2017.20712>.
- [254] J.M. Martín Martínez, Porosidad de Carbones II. Teoría de Polanyi - Dubinin, in: Martín-Martínez JM (Ed.), *Adsorción Física Gases y Vap. Por Carbones*, Universidad de Alicante Publicaciones, Alicante, 1990: pp. 5–80.
- [255] F. Stoeckli, A. Slasli, D. Hugli-Cleary, A. Guillot, The characterization of microporosity in carbons with molecular sieve effects, *Microporous Mesoporous Mater.* 51 (2002) 197–202. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(01\)00482-6](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(01)00482-6).
- [256] B. Rubahamya, K.S. Kumar Reddy, A. Prabhu, A. Al Shoaibi, C. Srinivasakannan, Porous carbon screening for benzene sorption, *Environ. Prog. Sustain. Energy*. 38 (2019) 93–99. <https://doi.org/10.1002/ep.12925>.