
Estudio entálpico de la inmersión de carbones activados granulares modificados en benceno, hexano y ciclohexano

D. Hernández-Monje¹, L. Giraldo¹ y J.C. Moreno-Piraján^{2*}

¹Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, Sede Bogotá. Avenida Carrera 30 No 45 -03, Bogotá (Colombia). ²Departamento Química. Grupo de Investigación en Sólidos Porosos y Calorimetría, Facultad de Ciencias. Universidad de los Andes. Carrera 1 No 18 A 10, Bogotá (Colombia)

Enthalpic study of the modified granular activated carbons immersion of in benzene, hexane and cyclohexane

Estudi entàlpic de la immersió de carbons activats granulars modificats en benzè, hexà i ciclohexà

Recibido: 25 de junio de 2015; revisado: 16 de febrero de 2016; aceptado: 8 de agosto de 2016

SUMMARY

Immersion enthalpies of modified activated carbons in benzene, cyclohexane, hexane, ethanol and water were determined. Activated carbons obtained from a granular activated carbon prepared from coconut shell (CAG) were used, which were submitted to oxidation processes with a solution of nitric acid and heat treatment at different temperatures (723 K, 1023 K and 1173 K). Subsequently, textural characterization and surface chemistry of the samples by Boehm titrations and determination of the pH at point of zero charge were performed.

According to the chemical characterization, in the original sample predominates the phenolic groups and there's a higher total acidity. When heat treatment is performed, the amount of oxygenated groups decreased and total basicity increased. The activated carbon treated at 1173 K has the least amount of surface chemical groups and just phenolic and lactone – like groups were detected.

In the modification with nitric acid increased the presence of oxygenated groups evaluated.

Immersion enthalpies obtained for the liquids are all exothermic. Benzene is the apolar compound with a higher enthalpy, followed by cyclohexane and hexane, due to their atomic arrangement and interaction with surface groups of activated carbon; in polar compounds, ethanol has a higher immersion enthalpy with respect to water, due to the ability to interact by the polar and apolar portion of the molecule, its interaction with different oxygen groups and ultimately to the formation of clusters favoring an increase in solid – solvent energetic interactions.

Keywords: Activated carbon; immersion enthalpy; surface groups; VOCs.

RESUMEN

Se determinan las entalpías de inmersión de carbones activados modificados en su superficie química en benceno, ciclohexano, hexano, etanol y agua. Se emplearon carbo-

nes activados obtenidos de un carbón activado granular preparado a partir de cáscara de coco (CAG), el cual se sometió a procesos de oxidación con una solución de ácido nítrico y tratamiento térmico a diferentes temperaturas (723 K, 1023 K y 1173 K). Posteriormente, se realizó la caracterización textural y de la química superficial por titulaciones Boehm y determinación del pH en el punto de carga cero. Con respecto a la caracterización química, en la muestra original predominan los grupos fenólicos y hay una mayor acidez total. Al realizar el tratamiento térmico, se disminuyó la cantidad de grupos oxigenados y aumentó la basicidad total. El carbón activado que se trata a 1173 K, presenta la menor cantidad de grupos químicos superficiales y solo se detectaron compuestos de tipo lactónico y fenólico.

En la modificación con ácido nítrico, aumentó la presencia de los grupos oxigenados evaluados.

Las entalpías de inmersión obtenidas para cada uno de los líquidos de mojado son de carácter exotérmico. El benceno es el compuesto apolar que presenta mayor entalpía, seguido del ciclohexano y el hexano, debido a su disposición atómica y a la interacción con los grupos superficiales del carbón activado; en los compuestos polares, el etanol presenta valores mayores para la entalpía de inmersión con respecto al agua, debido a la capacidad de interactuar por la parte polar y apolar de la molécula, a su interacción con diferentes grupos oxigenados y finalmente a la formación de *clusters* que favorecen un aumento en las interacciones energéticas sólido – solvente.

Palabras clave: Carbón activado; COVs; entalpía de inmersión; grupos superficiales.

RESUM

Es determinen les entalpíes d'immersió de carbons activats, els quals han sigut modificats en la seva superfície química, en benzè, ciclohexà, hexà, etanol i aigua. Es van emprar carbons activats obtinguts d'un carbó activat granular

*Autor para la correspondencia: jumoreno@uniandes.edu.co

preparat a partir de closca de coco (CAG), el qual es va sotmetre a processos d'oxidació amb una solució d'àcid nítric i tractament tèrmic a diferents temperatures (723 K, 1023 K i 1173 K). Posteriorment, es va realitzar la caracterització textural i de la química superficial per titulacions Boehm i la determinació del pH en el punt de càrrega zero. Pel que fa a la caracterització química, en la mostra original predominen els grups fenòlics i hi ha una major acidesa total. En realitzar el tractament tèrmic, es va disminuir la quantitat de grups oxigenats i va augmentar la basicitat total. El carbó activat que es tracta a 1173 K, presenta la menor quantitat de grups químics superficials i només es van detectar compostos de tipus lactònic i fenòlic.

En la modificació amb àcid nítric, va augmentar la presència dels grups oxigenats avaluats.

Les entalpies d'immersió obtingudes per a cada un dels líquids de mullat són de caràcter exotèrmic. El benzè és el compost apolar que presenta major entalpia, seguit del ciclohexà i el hexà, per la seva disposició atòmica i per la interacció amb els grups superficials de carbó activat; en els compostos polars, l'etanol presenta valors superiors per a la entalpia d'immersió en relació a l'aigua, a causa de la capacitat d'interactuar per la part polar i apolar de la molècula, per la seva interacció amb diferents grups oxigenats i finalment per la formació de clústers que afavoreixen un augment en les interaccions energètiques sòlid - solvent.

Paraules clau: Carbó activat; COVs; entalpia d'immersió; grups superficials.

INTRODUCCIÓN

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

Los contaminantes son de distintos orígenes: derivados de la combustión, agentes y procesos biológicos, gases y compuestos orgánicos volátiles (COVs). Los COVs son una clase muy diversa de contaminantes químicos, de modo que entre 50 y 300 compuestos se pueden encontrar en entornos de aire interior distintos a los de tipo industrial ⁽²⁾. En el marco del desarrollo de tecnologías que promuevan la depuración de sistemas contaminados se ha intentado desarrollar materiales que permitan la remoción de estos compuestos que no sólo afectan la calidad del aire sino también la salud de las personas que están expuestas a ellos. Frente a este inconveniente se ha empleado el proceso de adsorción como una alternativa para la purificación de fuentes de aire empleando carbón activado, zeolitas, gel de sílice entre otros; de los cuales el carbón activado ha sido ampliamente utilizado, debido a su alta capacidad de adsorción y selectividad ^(2,3).

Teniendo en cuenta lo anterior, el hecho de caracterizar carbones activados que permitan adsorber sustancias en fase gas que se encuentran dentro de la categoría de los

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

El efecto de la química superficial sobre la capacidad de adsorción del carbón activado puede ser estudiado mediante calorimetría de inmersión, ya que es una técnica de tipo termodinámico que permite evaluar los efectos térmicos que se presentan al poner en contacto un sólido con un solvente y así conocer el calor involucrado en las interacciones entre el material poroso y el líquido de mojado ⁽⁶⁻⁸⁾. En este trabajo se determinan las entalpias de inmersión de carbones activados con diferente química superficial en líquidos como benceno, hexano, ciclohexano, etanol y agua para establecer relaciones entre las entalpias de inmersión y las características texturales y químicas de la superficie.

MATERIALES Y METODOS

Materiales

Una muestra de carbón activado granular preparado a partir de cáscara de coco (CAG), del cual una fracción se somete a un proceso de oxidación con ácido nítrico 6 M (CAON), dos fracciones del carbón activado oxidado fueron expuestas a tratamiento térmico a 723 K y 1023 K bajo atmósfera de nitrógeno (CAON723, CAON1023) y una última muestra se obtiene al someter el carbón activado de partida en atmósfera inerte (N₂), a 1173 K (CAG1173).

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

Caracterización física

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

Los parámetros texturales de los carbones activados: área superficial y volumen de poro, se evalúan por fisisorción de nitrógeno a 77 K y CO₂ a 273 K en un equipo Autosorb 3B, Quantachrome. El volumen de microporo y las áreas superficiales aparentes, se determinaron mediante los modelos de Dubinin-Radushkevich y BET respectivamente ⁽⁹⁻¹²⁾.

Caracterización química

Titulaciones Boehm

El método propuesto por Boehm se emplea para determinar la cantidad de sitios ácidos y básicos de los carbones activados; se inicia pesando 0,5 g del carbón activado y se mezclan con 50 mL de soluciones de NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃ de concentración 0,1 M, y en 50 mL de solución HCl 0,1 M, respectivamente. Posteriormente, las mezclas se mantienen a una temperatura constante de 298 K, con agitación constante durante cinco días. Finalmente, se titula una muestra de 10 mL de cada una de las soluciones en contacto con el carbón activado, con las soluciones

titulantes correspondientes: NaOH, Na₂CO₃ y NaHCO₃ con HCl previamente estandarizado y el HCl para la determinación de los grupos básicos se titula con NaOH previamente estandarizado ^(13,14). Las titulaciones se llevan a cabo utilizando un potenciómetro CG 840B Shott.

Determinación del pH en el punto de carga cero (pHPZC)

El pH_{PZC} se determina por el método de titulación de masas, pesando diferentes cantidades de cada carbón activado entre 100 y 700 mg, que se colocan en frascos mezclándolos con 25 mL de NaCl 0,1 M. Se dejan en contacto por 48 horas bajo agitación y temperatura constante; a continuación se mide el pH de la mezcla y se grafica los valores de pH en función de la masa de carbón activado ⁽¹⁵⁾.

Determinación de las entalpías de inmersión

Para la caracterización calorimétrica se determinan las entalpías de inmersión de los sólidos porosos en diferentes líquidos de mojado: benceno, ciclohexano, hexano, etanol y agua, en un microcalorímetro de conducción de calor de construcción local que usa como sensores térmicos termopilas de materiales semiconductores y como depósito de calor un bloque de aluminio en el que se inserta una celda de acero inoxidable de 10 mL de capacidad, en la que se colocan 10 mL del solvente a una temperatura de 298 K. Se pesan 0,100 g del carbón activado y se colocan en una ampollita de vidrio (que consiste en un recipiente de vidrio de 2 mL con un fondo debilitado para asegurar su rompimiento en el momento de la inmersión del carbón activado en el solvente) dentro de la celda calorimétrica y se empieza a capturar el potencial eléctrico de salida de las termopilas por aproximadamente 40 minutos hasta obtener la línea base estable, se realiza la inmersión de la muestra, se registra el aumento de potencial producto del mojado del sólido, se continúa el registro del potencial eléctrico hasta que se regrese nuevamente a la línea base y se procede a realizar la calibración eléctrica ^(8,16).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización física

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

Para la evaluación de áreas superficiales aparentes, se emplea la fisorción de nitrógeno a 77 K; donde la cantidad adsorbida se determina por modificaciones en la presión del adsorbato hasta obtener una monocapa, de modo que, por medio de la ecuación BET, se calcula el área superficial si se conoce el espacio ocupado por cada molécula.

Para la determinación del volumen de microporo se emplea la forma lineal de la ecuación de Dubinin-Raduskevich (D-R):

$$\log V = \log V_0 - D \left(\frac{\log p/p_0}{p} \right)^2 \quad (1)$$

Donde

$$D = 0,43B \frac{T^2}{\beta^2} \quad (2)$$

$$B = 2,303^2 R^2 K^2 \quad (3)$$

D es una constante asociada a la energía característica de adsorción y del tamaño medio de los poros del sólido, β una constante denominada coeficiente de afinidad, K es una constante que relaciona la distribución gaussiana del tamaño de los poros y V_0 es el volumen de microporo ⁽¹²⁾.

En este caso, se grafica $\log V$ frente a $\log^2(p/p_0)$, y del punto de corte en el eje x, se obtiene el volumen de microporo. En la tabla 1, se presentan los parámetros texturales de los carbones activados determinados a partir de las isotermas de N₂ a 77 K y CO₂ a 273 K, que se describen en un trabajo anterior ⁽¹⁷⁾. El volumen total (V_{tot}) se calculó a la presión de saturación y la microporosidad estrecha (V_n) se evaluó por el modelo D-R para los datos de adsorción de CO₂.

Tabla 1. Parámetros texturales determinados por medio de isotermas de N₂ a 77 K y CO₂ a 273 K ⁽¹⁷⁾.

Muestra	N ₂			CO ₂	
	Área BET (m ² g ⁻¹)	V _n (cm ³ g ⁻¹)	V _{meso} (cm ³ g ⁻¹)	V _t (cm ³ g ⁻¹)	V _n (cm ³ g ⁻¹)
CAG	842	0,38	0,04	0,34	0,35
CAON1023	935	0,41	0,05	0,35	0,35
CAON723	903	0,40	0,05	0,32	0,37
CAON	816	0,37	0,05	0,35	0,38
CAG1173	876	0,40	0,05	0,37	0,28

Para el parámetro de área aparente BET, las muestras que presentan un mayor valor son aquellas sometidas a oxidación y posterior tratamiento térmico (CAON1023 y CAON723), evidenciándose un aumento aproximado del 10% con respecto a la muestra original. Esto indica que los grupos oxigenados que confiere la modificación química con ácido nítrico, son removidos posteriormente con acción de la temperatura, permitiendo una mayor accesibilidad de las moléculas de nitrógeno a la estructura porosa del sólido. En cuanto al volumen de microporo y el volumen de microporosidad estrecha, se encuentran valores bastante similares, esto indica que probablemente las estructuras porosas presentan dimensiones uniformes cercanas en todas las muestras, salvo en CAG1173, donde dichos valores distan un poco, lo cual puede denotar un rango más amplio de microporosidad. Finalmente, el incremento del volumen de la mesoporosidad frente a la muestra de partida, se debe al colapso que presentan las estructuras porosas a causa del HNO₃ y el aumento de la temperatura. **Caracterización química (Titulación Boehm y determinación del pH en el punto de carga cero)**

Se calculó la densidad de grupos superficiales determinados por medio de la titulación Boehm y el pH en el punto de carga cero, los resultados se presentan en la Tabla 2 ⁽¹⁷⁾.

Tabla 2. Densidad de grupos superficiales determinadas por titulación Boehm y punto de carga cero ⁽¹⁷⁾.

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

*No se detecta mediante la titulación ácido-base

Se encontró que en la muestra original predominan los grupos fenólicos y hay mayor acidez total con respecto a la basicidad total. Al realizar el tratamiento térmico, se evidenció la disminución de la cantidad de grupos oxigenados y el aumento de la basicidad total. La disminución de grupos lactónicos, fenólicos y carboxílicos a medida que aumentaba la temperatura de activación se debe a que se considera que los grupos carboxílicos se descomponen entre los 523 y 673 K, las lactonas entre 673 y 923 K y los fenoles entre los 873 y 1073 K y a temperaturas superiores a 1173 K se descomponen los grupos quinona y pirona

(18,19). De allí, que el carbón activado a 1173 K, presente la menor cantidad de estos grupos y por medio de las titulaciones solo se detectaron grupos funcionales superficiales de tipo lactónico y fenólico; por otro lado, es posible que el aumento de la basicidad total se atribuya a grupos tipo cromeno y pirona que sólo se descomponen a altas temperaturas, o a la densidad electrónica sobre las capas grafénicas, específicamente los electrones π deslocalizados, ubicados lejos de los bordes de las capas grafénicas (20,21). En la modificación con ácido nítrico, se observó un aumento en la presencia de los grupos oxigenados evaluados, incrementándose la presencia de grupos carboxílicos en la muestra a la cual no se le realiza tratamiento térmico CAON (0,20 moléculas nm^{-2}), a su vez aumenta la acidez total del carbón activado. Esto se debe a la oxidación que produce el HNO_3 , que conduce a la formación de grupos ácidos sobre la superficie del carbón activado, favoreciendo principalmente la formación de grupos carboxílicos (22); también se evidencia un aumento en la acidez total, la cual puede ser generada por el proceso de neutralización de grupos básicos por el ácido nítrico disuelto en la solución del tratamiento de activación (23), este cambio en la concentración de los grupos superficiales también se evidencia en la disminución en el valor del pHPCZ el cual es de 3,4.

Con relación al punto de carga cero, es inversamente proporcional a la cantidad de grupos oxigenados evaluados; de tal manera que la muestra con mayor valor en el pH en el punto de carga cero es CAG1173 (8,9), mientras que aquella que presenta un menor valor para este parámetro es el carbón activado oxidado sin tratamiento térmico CAON (3,4); debido posiblemente a la presencia de los electrones π deslocalizados (20,21), los cuales favorecen el aumento del pHPCZ a medida que se remueven los grupos lactónicos, fenólicos y carboxílicos.

Calorimetría de inmersión

La calorimetría de inmersión es una técnica de carácter termodinámico que permite evaluar los efectos térmicos que resultan de la interacción entre un sólido con un solvente y así conocer el calor involucrado, que a temperatura y presión constantes se expresa como la entalpía de inmersión (7,24), la cual se determinó teniendo en cuenta la siguiente ecuación:

$$-\Delta H_{imm} = \frac{Q_{imm}(J)}{\text{masa de la muestra (g)}} \quad (4)$$

Donde Q_{imm} corresponde a la cantidad de calor que se determina en el ensayo de inmersión.

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

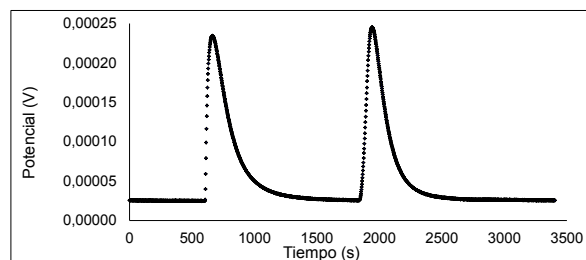


Figura 1. Termograma de la inmersión del carbón activado CAG1173 en benceno.

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

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

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

Para la caracterización calorimétrica se evidencia que las entalpías obtenidas para todos los carbones activados en cada uno de los líquidos de mojado (benceno, ciclohexano, hexano, etanol y agua) son de carácter exotérmico, donde el benceno es el compuesto apolar que presenta mayor valor de entalpía de inmersión, seguido del ciclohexano y el hexano (Figura 2), puesto que poner en contacto el benceno, que es un compuesto aromático, con el carbón activado, implica la interacción de las regiones con alta densidad electrónica ubicadas en las capas grafénicas con los electrones π de la molécula, en particular cuando el carbón activado se trata a mayores temperaturas, ya que la remoción de los grupos oxigenados favorece las interacciones específicas entre tales capas grafénicas con los anillos aromáticos del benceno (25,26); a su vez la interacción entre el carbón activado y el líquido se favorece si se presenta un comportamiento químico similar entre el sólido y el solvente (26), lo cual explica que la entalpía sea mayor en un compuesto aromático, posteriormente en uno alifático de cadena cerrada y finalmente la interacción sea menor con un solvente alifático de cadena abierta.

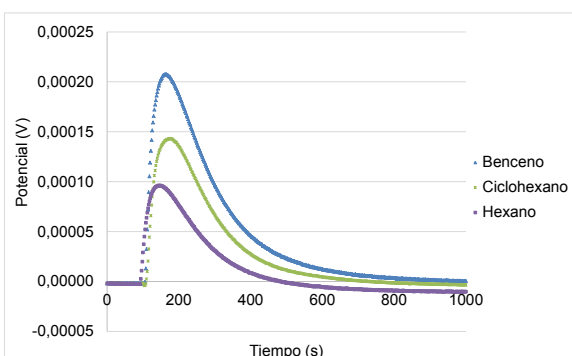


Figura 2. Termogramas muestra CAG1173 en diferentes líquidos de mojado apolares.

Respecto a los compuestos polares (Figura 3), el etanol presenta una entalpía mayor con respecto al agua, debido principalmente a la presencia de puentes de hidrógeno, los cuales favorecen interacciones entre el alcohol y el sólido poroso ⁽²⁷⁾. Por otro lado, los alcoholes están sujetos a interacciones con los grupos oxigenados que contienen los carbones activados; tales interacciones dependen esencialmente de la cantidad total de oxígeno presente en la superficie, más que de un tipo específico de grupos funcionales, además que el etanol puede interactuar con el sólido por su parte polar o apolar. Iiyama *et al.* han trabajado la adsorción de etanol en carbones activados para evaluar la interacción entre los mismos a través de simulación de Monte Carlo (MC) y se ha encontrado que el etanol tiende a formar *clusters*, por lo cual hay dos tipos de interacciones: la interacción *cluster* – alcohol y alcohol – superficie, a su vez, dichos *clusters* también se unen unos con otros, generando nuevas interacciones ^(28,29); esto puede explicar porque la entalpía del etanol es mayor que la de los demás solventes de trabajo.

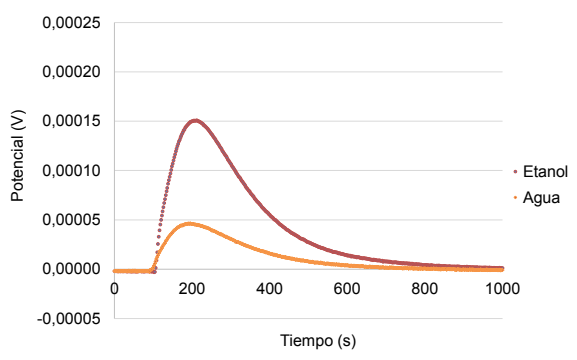


Figura 3. Termogramas muestra CAG1173 en diferentes líquidos de mojado polares.

En la Figura 4 se presentan las entalpías de inmersión en función del tamaño de las moléculas de los líquidos de mojado (tomadas de la literatura): etanol 0,44 nm, benceno 0,37 nm, ciclohexano 0,48 nm y hexano 0,67 nm ^(30,31); se encontró que a medida que aumenta el tamaño molecular del solvente de estudio la entalpía disminuye, debido a que al aumentar el tamaño molecular de líquido, aumentan las restricciones en la difusión de la molécula en la red porosa ⁽³²⁻³⁶⁾; sin embargo los carbones activados con mayores valores de entalpía de inmersión son aquellos sometidos a tratamiento térmico a 1173 K; esto puede ser debido a que al realizar la remoción de los compuestos oxigenados se generan espacios que pueden posibilitar un mayor flujo de las moléculas hacia el sólido.

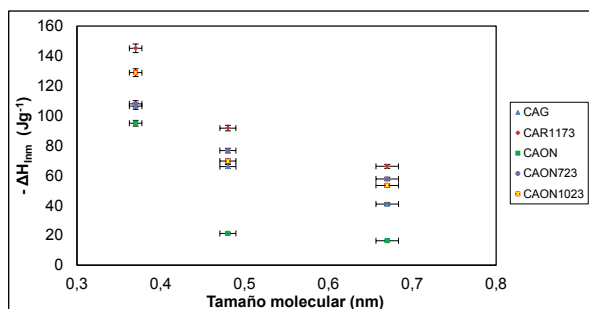


Figura 4. Relación entre el tamaño molecular de los solventes apolares y la entalpía de inmersión de los carbones activados en estos.

Relación de la caracterización química con la entalpía de inmersión

Al establecer la relación entre los valores de entalpía de inmersión de los carbones activados en los solventes apolares con respecto al pH en el punto de carga cero, pH_{PZC} (Figura 5), se encontró que la entalpía de inmersión en los solventes apolares, aumenta de manera directamente proporcional al pH_{PZC} (tal como lo muestran las líneas de tendencia del gráfico) y de forma inversamente proporcional con el tamaño molecular de los líquidos de mojado, presentando mayor valor en CAG1173, debido al aumento del carácter básico de los carbones, que está determinado principalmente por sitios libres de oxígeno ⁽³²⁾, atribuido a interacciones de tipo dispersivo y no específico; es decir interacciones de tipo Van der Waals ^(32,38); se puede observar que la cantidad y la fortaleza de los sitios básicos se encuentra estrechamente relacionada con la accesibilidad a tales sitios ⁽³⁹⁾.

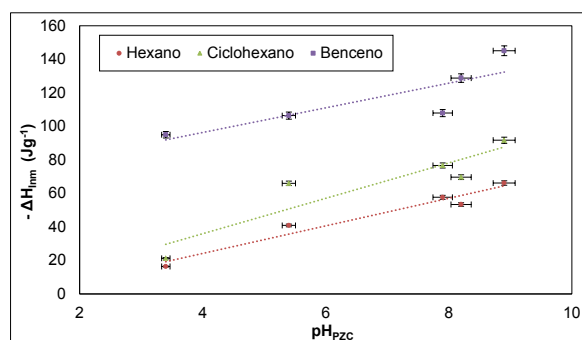


Figura 5. Relación entre la entalpía de inmersión de los carbones activados en los solventes apolares y el pH en el punto de carga cero (pH_{PZC}).

Los valores de las entalpías de inmersión en agua incrementan proporcionalmente con los grupos oxigenados, debido a las interacciones específicas establecidas entre la molécula de agua y los grupos superficiales oxigenados desarrollados en la muestra, que son en su mayoría de tipo ácido de acuerdo con la caracterización química, particularmente grupos ácido carboxílicos; de otro lado, también disminuyen tales entalpías con el tratamiento térmico y el aumento en el punto de carga cero, por la descomposición de tales grupos ácidos restringiendo las interacciones con la molécula de agua.

En cuanto al carácter 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 (Figura 6). Se encontró que éste aumenta proporcionalmente con la activación térmica y disminuye con la activación química, tal como lo indican las líneas de tendencia del gráfico; esto ocurre porque a medida que aumentan los grupos oxigenados aumenta la afinidad con sustancias polares ^(16,38), mientras que la descomposición de tales grupos a causa de la temperatura ocasiona mayor interacción con sustancias apolares. Al observar la tendencia de la entalpía de inmersión de los carbones activados en agua y en benceno con respecto al carácter hidrofóbico se observa que al aumentar la hidrofobicidad del carbón aumenta la intensidad de la interacción con compuestos apolares.

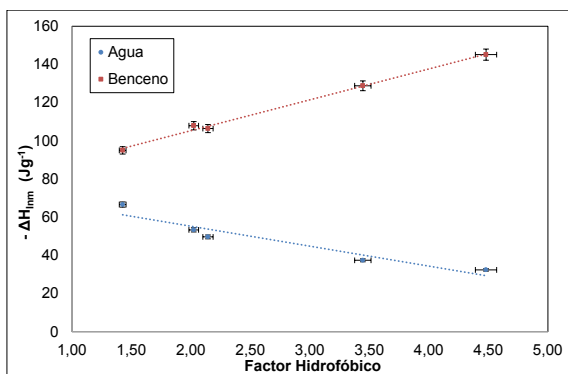


Figura 6. Relación entre el factor hidrofóbico y la entalpía de inmersión de los carbones activados en agua (solvente polar) y en benceno (solvente apolar).

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

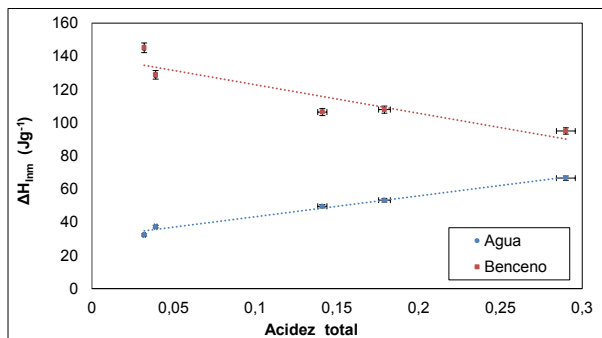


Figura 7. Relación entre la entalpía de inmersión de los carbones activados en agua y benceno y la acidez total.

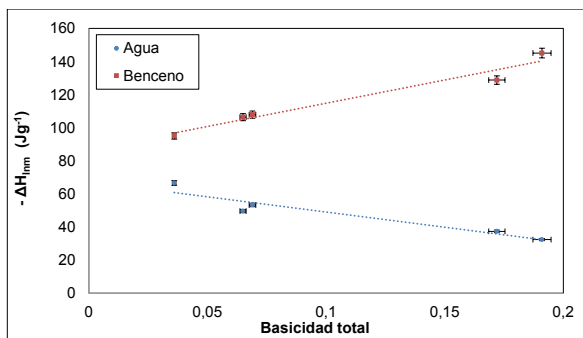


Figura 8. Relación entre la entalpía de inmersión de los carbones activados en agua y benceno y la basicidad total.

Respecto a la relación entre la acidez total y la entalpía de inmersión de los líquidos de mojado (Figura 7), de acuerdo a las líneas de tendencia del gráfico, se encontró que aumenta de manera proporcional con las sustancias polares y disminuye con moléculas apolares; este comportamiento ocurre por la interacción entre los grupos funcionales que contienen oxígeno (principalmente los carboxílicos) con el agua; lo que se traduce en un aumento de la entalpía en la medida en que el carbón es más ácido. De acuerdo a lo anterior, los carbones con mayores interacciones

corresponden a las muestras que fueron sometidas a la oxidación con HNO_3 , puesto que éste le confiere como se mencionó anteriormente, grupos oxigenados, con predominancia de los ácidos carboxílicos, favoreciendo la afinidad entre el sólido poroso y las moléculas de agua.

En la figura 8, se observa que al determinar el cambio en la entalpía de inmersión de los carbones activados en un solvente apolar (benceno), ésta aumenta de manera proporcional con la basicidad (línea de tendencia de la serie); debido a que se favorece la interacción de las sustancias apolares con la presencia de electrones π deslocalizados (la disminución de grupos oxigenados aumenta la densidad de los electrones π de las capas grafénicas) y grupos tipo cromeno, pironas, quinonas, entre otros, que son los responsables del carácter básico del carbón (Figura 9), dichos grupos pueden ser resultantes de la combinación de átomos de oxígeno con hibridación sp^2 y sp^3 enlazados a la parte externa del carbón, lo cual posibilita su interacción con los anillos aromáticos del benceno ⁽³⁹⁾.

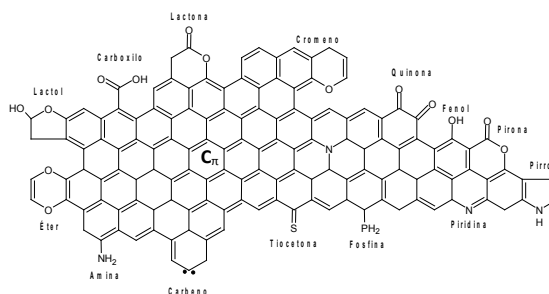


Figura 9. Esquema de los sitios ácidos y básicos del carbón activado. Adaptado de ⁽³⁹⁾.

Por otro lado, la disminución de otro tipo de heteroátomos como el nitrógeno (resultado del tratamiento térmico) puede aumentar la interacción con compuestos apolares, puesto que se ha encontrado que los átomos de nitrógeno incorporan dos electrones π , a la nube de electrones π deslocalizados presentes en las capas grafénicas, de una forma similar que lo hacen las estructuras tipo pirrol, alterando así, la movilidad electrónica del sólido, lo que produce un incremento en la entalpía de inmersión en benceno. Además, la inserción del nitrógeno en las estructuras cíclicas del sólido poroso, le confiere una mayor estabilidad a la estructura del carbón que los grupos funcionales oxigenados ⁽³⁹⁾.

CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados de la caracterización química y las entalpías de inmersión de los carbones activados en diferentes líquidos se observó que: los carbones activados sometidos a activación física y química presentaron transformaciones en su estructura, las cuales pueden restringir o posibilitar la interacción con un solvente dependiendo de su naturaleza; el tratamiento térmico favorece la interacción con las sustancias apolares a causa de interacciones de tipo Van der Waals, mientras que la oxidación con ácido nítrico incrementa la afinidad con sustancias polares, debido a la capacidad del HNO_3 para formar grupos ácidos sobre la superficie del carbón activado, principalmente grupos carboxílicos.

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

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al convenio Marco entre la Universidad de Los Andes y la Universidad Nacional de Colombia y al acta de acuerdo establecido por los Departamentos de Química de ambas Universidades.

REFERENCIAS

1. WHO. Global health risk: mortality and burden of disease attributable to select major risk. Geneva: WHO; www.who.int/healthinfo/global_burden_disease/globalhealthrisk_report_front.pdf. (2009).
2. Gallego, E.; Roca, F. J.; Perales, J. F.; Guardino, X. Experimental evaluation of VOC removal efficiency of a coconut shell activated carbon filter for indoor air quality enhancement. *Building and Environment*. 67, 14-25. (2013)
3. Li, L.; Liu, S.; & Liu, J. Surface modification of coconut shell based activated carbon for the improvement of hydrophobic VOC removal. *Journal of hazardous materials*. 192, 683-690. (2011)
4. Rodríguez-Reinoso F. El carbón activado como adsorbente universal, En: *Sólidos porosos preparación, caracterización y aplicaciones*. Bogotá. Ediciones Uniandes. pp. 1-42. (2007)
5. Sarigiannis, D. A.; Karakitsios, S. P.; Gotti, A.; Liakos, I. L.; & Katsoyiannis, A. Exposure to major volatile organic compounds and carbonyls in European indoor environments and associated health risk. *Environment international*. 37, 743-765. (2011)
6. Silvestre-Albero, J.; Gómez de Salazar, C.; Sepúlveda-Escribano, A.; Rodríguez-Reinoso, F. Characterization of microporous solids by immersion calorimetry. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 187, 151-165. (2001).
7. Moreno-Pirajan J.C.; Giraldo L. Determination of the immersion enthalpy of activated carbon by microcalorimetry of the heat conduction. *Instrumentation Science and Technology*. 28, 171-178. (2000)
8. Moreno J.C.; Giraldo L. Instrumentación calorimétrica aplicada a la determinación de entalpías de inmersión de sólidos porosos. En: *Sólidos porosos preparación, caracterización y aplicaciones*. Bogotá. Ed. Uniandes. 281-297. (2007)
9. Yorgun S.; Vural N.; Demiral H. Preparation of high-surface area activated carbons from Paulownia wood by ZnCl₂ activation. *Microporous and Mesoporous Materials*. 122, 189-194. (2009)
10. Zuo S.; Yang J.; Liu J.; Cai X. Significance of the carbonization of volatile pyrolytic products on the properties of activated carbons from phosphoric acid activation of lignocellulosic material. *Fuel Processing Technology*. 90, 994-1001. (2009)
11. Carrott P.; Ribeiro M. Evaluation of Stoeckly method for estimation on micropore size distributions of activated charcoal cloths. *Carbon*, 37, 647-656. (1999)
12. Rodríguez Reinoso F.; Molina-Sabio M. Textural and chemical characterization of microporous carbons. *Advances in Colloid and Interface Science*. 76; 271-294. (1998)
13. Salome I.; Bandoz T. J. Surface chemistry of activated carbons combining the results of TDP, Boehm and Potentiometric Titrations. *Journal of Colloid Interface Science*. 240, 252-288. (2001)
14. Boehm, H.P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*. 32, 759-769. (1994)
15. Noh S.; Schwarz J. Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration. *Journal of Colloid and Interface Science*. 130, 30-36. (1999)
16. Rodríguez G.; Giraldo L.; Moreno J. Entalpías de inmersión de telas de carbón activado como parámetro de caracterización fisicoquímica. *Revista Colombiana de Química*. 38, 32-36. (2009).
17. Rodríguez P.; Giraldo L.; Moreno J. Modified surface chemistry of activated carbons. Correlation with immersion enthalpy. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 114; 245-251. (2013).
18. Figueiredo J.L.; Pereira M.F.R.; Freitas M.M.A.; Òrfão J.J.M. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon*. 37, 1379-1389. (1999)
19. Jaramillo J.; Álvarez P.; Gómez-Serrano V. Preparation and ozone-surface modification of activated carbon. Thermal stability of oxygen surface groups. *Applied Surface Science*. 256, 5232-5236. (2010)
20. Rivera-Utrilla J.; Sánchez-Polo M. Adsorption of Cr(III) on ozonised activated carbon. Importance Cr³⁺-cation interactions. *Water Research*. 37, 3335-3340. (2003)
21. Sun Ch.; Berg J. A review of different techniques for solid surface acid-base characterization. *Advances in Colloid and Interface Science*. 105, 151-175. (2010)
22. Jaramillo J.; Modesto P.; Gómez V. Oxidation activated carbon by dry and wet methods. Surface chemistry and textural modifications. *Fuel Processing Technology*. 91, 1768-1775. (2010)
23. Chingombe P.; Saha B.; Wakeman R. Surface modification and characterization of a coal-based activated carbon *Carbon*. 43, 3132-3143. (2005).
24. Silvestre-Albero J.; Gómez C.; Sepúlveda-Escribano A.; Rodríguez-Reinoso F. Characterization of microporous solids by immersion calorimetry. *Colloids and Surfaces A*. 187, 151- 165. (2001)
25. García T.; Murillo R.; Cazorla-Amoro D.; Mastral A.; Linares-Solano A. Role of the activated carbon surface chemistry in the adsorption of phenanthrene. *Carbon*. 42, 1683 - 1689. (2004)
26. Wang G.; Dou B.; Zhang Z.; Wang J.; Liu H.; Hao Z. Adsorption of benzene, cyclohexane and hexane on ordered mesoporous carbon. *Journal of environmental sciences*. 65 - 73. (2015)

-
27. El-Sharkawy I.; Uddin K.; Miyazaki T.; Baran B.; Koyama S.; Miyawaki J.; Yoon S. Adsorption of ethanol onto parent and surface treated activated carbon powders. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 73, 445 – 455. (2014)
 28. Nobusawa S.; Kaku H.; Amada T.; Asano H.; Satoh K.; Ruike M. Calorimetric study and simulation of the adsorption of methanol and propanol onto activated carbon fibers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 419, 100 – 112. (2013)
 29. Iiyama T.; Hagi H.; Urushibara T.; Ozeki S. Direct determination of intermolecular structure of ethanol adsorbed in micropores using X-ray diffraction and reverse Monte Carlo analysis. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 347, 133 – 141. (2009)
 30. Bansal R.; Goyal M. Carbon molecular sieves. En *Activated carbon adsorption*. Boca Raton, USA. CRC Press. 225. (2005).
 31. Marsh H.; Rodríguez-Reinoso F. Characterization of Activated Carbon. En *Activated Carbon*. Elsevier Ltd. Oxford, Inglaterra. 218. 2006.
 32. Moreno-Piraján J.; Giraldo L.; García-Cuello V.; Vargas-Delgadillo D.; Rodríguez-Estupiñán P.; Murillo-Acevedo Y.; Cantillo M. Interaction thermodynamics between gas-solid and solid-liquid on carbon materials. En *Thermodynamics /Book 1*. Rijeka, Croatia: INTECH. 164-195. (2011)
 33. Hemminger W.; Hohne G. *Calorimetry fundamentals and practice*. Florida: Ed. Verlag chemie. 310. (1984).
 34. Moreno J.C.; Giraldo L.; Gomez A. A Heat-conduction flow microcalorimeter for solute transfer enthalpy determinations: Design and calibrations. *Instrumentation science technology*. 26, 533-539. (1998).
 35. Echeverría J.; Juncal E.; Barbería V.; Musgo J.; Garrido J. Synthesis and characterization of ultramicroporous silica xerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 356, 378–382. (2010)
 36. Villar-Rodil S.; Navarrete R.; Denoyel R.; Albinia A.; Paredes J.; Martínez-Alonso A.; Tascón J. Carbon molecular sieve cloths prepared by chemical vapour deposition of methane for separation of gas mixtures. *Microporous and Mesoporous Materials*. 77, 109–118. (2005)
 37. Navarrete F.; Giraldo L.; Moreno J.C. Influencia de la química superficial en la entalpía de inmersión de carbones activados en soluciones acuosas de fenol y 4-nitro fenol. *Revista Colombiana de Química*. 35, 215-224. (2006)
 38. Blanco D.; Giraldo L.; Moreno J.C. Immersion enthalpy of carbonaceous samples in aqueous solutions of monohydroxylated phenols. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 96, 853-857. (2009)
 39. Montes-Morán M.; Suárez D.; Menéndez J.; Fuente E. The Basicity of Carbons En: *Novel Carbon Adsorbents*. 173 – 203. (2012).