

Remoción de fenol, *p*-nitrofenol y *p*-clorofenol desde carbones activados químicamente con ácido sulfúrico desde material lignocelulosico de desecho: Efecto de la concentración del agente activante

N.G. Rincon-Silva¹, J.C. Moreno-Piraján^{1*} y L. Giraldo²

¹Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Grupo de Investigación en Sólidos Porosos y Calorimetría, Universidad de los Andes, Bogotá, Colombia. ²Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia

Removal of phenol, p-nitrophenol and p-chlorophenol from activated carbon chemically with sulfuric acid from lignocellulosic waste material: Effect of the concentration of activating agent

Avaluació d'alternatives fotomètriques per a l'anàlisi de diòxid de clor en aigües: amarant i vermell de clorofenol

RECEIVED: 26 JANUARY 2016. REVISED: 27 MARCH 2016. ACCEPTED: 30 MAY 2016

SUMMARY

Activated carbons were prepared from shell (*Eucalyptus globulus*), by chemically activated by impregnation with sulfuric acid solutions at different concentrations (10, 25, 40 and 60% V / V), followed a process of carbonization was performed and finally the samples were washed until constant pH. For the characterization of samples different techniques were calculated; the apparent surface area and micropore volume using N₂ physisorption was evaluated, the sample increased surface area provided was more activated acid concentration which presents values of area of 513 m² g⁻¹ solid and also has greater with micropore volume 0.340 cm³ g⁻¹. The surface chemistry of the activated carbon was characterized by Boehm method, where it is evident that the values of concentrations of acidic groups are high; up to 0.364 meq g⁻¹, which was confirmed by the low values in the pH_{pzc} aspect of the nature of the activating agent used, plus immersion calorimetry was used for further characterization of the surface chemistry which is continuous with the trend indicated.

After the characterization of samples proceeded to application from aqueous solution which was adsorbed: phenol *p*-chlorophenol, *p*-nitrophenol and highly polluting compounds showing results in the adsorption capacity of the carbon to 2500.00 mg g⁻¹. Likewise, a study of immersion calorimetry phenols were carried out where is observed high correlation

between the energetic values and the adsorption capacity of ACs and textural properties of these.

Keywords: Activated carbon; sulfuric acid; phenol; *p*-nitrophenol; *p*-chlorophenol; adsorption isotherm; adsorption; apparent surface area; immersion calorimetry; surface acidity and basicity.

RESUMEN

Se prepararon carbones activados, a partir de cáscara de eucalipto (*Eucalyptus globulus*), por activación química mediante impregnación con soluciones de ácido sulfúrico a diferentes concentraciones (10, 25, 40 y 60 % V/V), seguido se realizó un proceso de carbonización y finalmente las muestras se lavaron hasta pH constante. Para la caracterización de las muestras se emplearon diferentes técnicas, por ejemplo; el área superficial aparente y el volumen de microporos se evaluaron empleando fisisorción de N₂, la muestra que mayor área superficial presentó fue el sólido activado con mayor concentración de ácido la cual presenta valores de área de 513 m² g⁻¹, así como también exhibe mayor volumen de microporos con 0,340 cm³ g⁻¹. La química superficial de los carbones activados fue caracterizada por el método Boehm, donde se evidencia

*Corresponding author: jumoreno@uniandes.edu.co

que los valores de concentraciones de grupos ácidos son altos; hasta $0,364 \text{ meq g}^{-1}$, lo que se confirmó con los bajos valores en el pH_{pcc} aspecto relacionado con la naturaleza del agente activante empleado, además se empleó calorimetría de inmersión para una caracterización más completa de la química superficial donde se continuo con la tendencia indicada. Posterior a la caracterización de las muestras se procedió a la aplicación desde solución acuosa donde se adsorbió: fenol, *p*-clorofenol y *p*-nitrofenol, compuestos altamente contaminantes, donde se obtuvieron resultados en la capacidad de adsorción de los carbones de hasta de $2500,00 \text{ mg g}^{-1}$. Así mismo se realizó un estudio de calorimetría de inmersión con los fenoles donde se aprecia evidente correlación entre los valores energéticos con la capacidad de adsorción de los CAs así como con las propiedades texturales de estos.

Palabras clave: Carbón activado; ácido sulfúrico; fenol, *p*-nitrofenol; *p*-clorofenol; isoterma de adsorción; adsorción; área superficial aparente; calorimetría de inmersión; acidez y basicidad superficial.

RESUM

Es van preparar carbons activats, a partir de closca d'eucaliptus (*Eucalyptus globulus*), per activació química mitjançant impregnació amb solucions d'àcid sulfúric a diferents concentracions (10, 25, 40 i 60% V / V), seguit es va realitzar un procés de carbonització i finalment les mostres es van rentar fins a pH constant. Per a la caracterització de les mostres es van emprar diferents tècniques, per exemple; l'àrea superficial aparent i el volum de microporus es van avaluar emprant fisiorció de N_2 , la mostra que major àrea superficial va presentar va ser el sòlid activat amb més concentració d'àcid la qual presenta valors d'àrea de $513 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, així com també exhibeix major volum de microporus amb $0,340 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. La química superficial dels carbons activats va ser caracteritzada pel mètode Boehm, on s'evidencia que els valors de concentracions de grups àcids són alts; fins $0,364 \text{ meq g}^{-1}$, el que es va confirmar amb els baixos valors en el pH_{pcc} aspecte relacionat amb la naturalesa de l'agent activant empleat, a més es va emprar calorimetria d'immersió per a una caracterització més completa de la química superficial on es continu amb la tendència indicada. Posterior a la caracterització de les mostres es va procedir a l'aplicació des solució aquosa on es va adsorbir: fenol, *p*-clorofenol i *p*-nitrofenol, compostos altament contaminants, on es van obtenir resultats en la capacitat d'adsorció dels carbons de fins de $2500,00 \text{ mg g}^{-1}$. Així mateix es va realitzar un estudi de calorimetria d'immersió amb els fenols on s'aprecia evident correlació entre els valors energètics amb la capacitat d'adsorció dels CA així com amb les propietats texturals d'aquests.

Paraules clau: Carbó activat; àcid sulfúric; fenol, *p*-nitrofenol; *p*-clorofenol; isoterma d'adsorció; adsor-

ció; àrea superficial aparent; calorimetria d'immersió; acidesa i basicitat superficial.

INTRODUCCIÓN

La contaminación del agua es uno de los principales problemas ambientales en la actualidad, este proceso se le denomina a cualquier alteración en las características organolépticas, físicas, químicas y microbiológicas de este recurso, como resultado de las actividades humanas o procesos naturales que conducen al rechazo, enfermedad o muerte al consumidor^(1,2). La contaminación hídrica es causada por vertidos, derrames y depósitos directos o indirectos de toda clase de materiales, desechos y en general toda acción susceptible de provocar un incremento de la degradación del agua, modificando sus características^(1,2). El origen de la contaminación hídrica está asociado directamente a actividades antropogénicas, dado que el hombre genera aguas residuales que pueden ser clasificadas de origen doméstico, industrial o agrícola. Además a este tipo de residuos se suman las aguas lluvias, asociados con la escorrentía superficial y que pueden clasificarse como agua residual dependiendo de la zona donde se origine^{1,2}.

Dentro de los principales agentes contaminantes del agua y variables que la afectan se encuentran^{2,3}:

- Agentes patógenos: Bacterias, virus, protozoos y parásitos que entran al agua, provenientes de desechos orgánicos.
- Desechos que requieren oxígeno: Por desechos orgánicos pueden ser descompuestos por bacterias que usan oxígeno para biodegradarlos. Si hay poblaciones grandes de estas bacterias pueden consumir el oxígeno del agua, afectando la vida acuática.
- Sedimentos o materia suspendida: Por sustancias insolubles del suelo que enturbian el agua y que son la principal fuente de contaminación.
- Por sustancias radiactivas: Provenientes de desechos de centrales radioactivas, pueden causar daños congénitos, cáncer y la muerte de diversos organismos.
- Por sustancias que causan incremento de temperatura: Puede disminuir el contenido de oxígeno y afectar los organismos
- Sustancias inorgánicas: Por ácidos, compuestos con metales pesados como óxidos que son altamente tóxicos y peligrosos y algunos altamente cancerígenos por ejemplo, cadmio, arsénico, mercurio, plomo, etc.
- Sustancias orgánicas: por hidrocarburos, plaguicidas, algunos solventes y compuestos fenólicos.

Como se evidenció, entre las sustancias orgánicas se encuentran los fenoles, los cuales son considerados contaminantes prioritarios por la organización mundial de la salud (*World Health Organization*) y por la EPA (*Environmental Protection Agency*) debido a su toxicidad sobre los organismos incluso a bajas concentraciones debido a sus efectos negativos en el am-

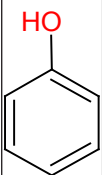
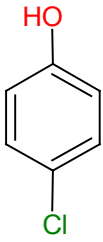
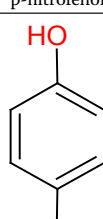
biente y los inconvenientes generados en el equilibrio biológico como la muerte de la vida en habitas acuáticos, la inhibición de las actividades normales de microorganismos y los efectos carcinógenos en varios animales^{1,4-6}. El fenol y sus derivados se utilizan en un gran número de industrias como la farmacéutica, química y petroquímica, además en procesos donde se sintetiza: papel, madera, caucho, colorantes, plaguicidas, etc.⁷. Por tal razón hay presencia de grandes cantidades de subproductos químicos con presencia de fenoles que son arrojados a fuentes hídricas y en algunas ocasiones este proceso se realiza sin ningún tipo de vigilancia y control⁷.

Las advertencias de toxicidad específicas en animales para los fenoles utilizados en este estudio indican:

- El fenol al contacto con los ojos y la piel puede causar irritación, si se ingiere puede causar náuseas, vértigo, sofocación, dolor de cabeza, delirio y colapso, adicionalmente puede causar daño en las células y modificar su normal funcionamiento⁸.
- El *p*-nitrofenol es fatal si se ingiere, irrita la piel y pulmones, afecta el sistema nervioso central, la sangre, el hígado y los riñones⁹.
- El *p*-clorofenol es fuertemente irritante de los ojos, la piel y el tracto respiratorio, si es ingerido produce un aumento en la presión sanguínea y retarda el pulso, además, aumenta la concentración del azúcar en la sangre, adicionalmente se ha demostrado que causa daños en el ADN, colapso vascular y puede causar la muerte¹⁰.

En la Tabla 1 se evidencian las principales propiedades fisicoquímicas y la estructura de los compuestos empleados en esta investigación⁶.

Tabla 1. Estructura y propiedades fisicoquímicas de fenol, *p*-nitrofenol y *p*-clorofenol. Imágenes editadas por autores.

Compuesto fenolico	fenol	<i>p</i> -clorofenol	<i>p</i> -nitrofenol
Estructura			
Peso molecular (g mol ⁻¹)	94.1	128.6	139.1
Tamaño molecular (Å)	5.76 x 4.17	6.47 x 4.17	6.84 x 4.17
Solubilidad a 25 °C (g L ⁻¹)	93	27	1,70
pK _a	9,89	9,37	7,15

En vista de la gran toxicidad de estos compuestos orgánicos, de su presencia permanente en cuerpos hídricos y la gran cantidad de industrias que los producen como subproductos en diferentes procesos, en esta investigación se ha propuesto sintetizar car-

bones activados (CAs) a partir de un residuo lignocelulósico (semilla de Eucalipto) activados mediante tratamiento químico con ácido sulfúrico a diferentes concentraciones, con su respectiva caracterización, con la intención de aplicarlos en la remoción de los compuestos prioritarios analizados previamente: fenol, *p*-nitrofenol y *p*-clorofenol, presentes en cuerpos agua naturales y de almacenamiento.

MATERIALES Y MÉTODOS

Preparación de los carbones activados

Los carbones activados obtenidos en esta investigación se sintetizaron a partir de un residuo lignocelulósico abundante en bosques y parques de Bogotá (Colombia): Por la semilla de eucalipto, la cual se ha identificado según reportes en literatura como un residuo que se acumula en diversos parques y bosques generando deshidratación de los suelos, remoción de algunos minerales del suelo causando su intoxicación y acidificación, entre otros problemas¹¹⁻¹³, por lo cual se propone plantear como solución a estos inconvenientes usar la semilla para la obtención de carbones que además pueden ser aplicados ambientalmente para la remoción de diversos contaminantes de carácter orgánico¹¹⁻¹³.

Las semillas de eucalipto fueron colectadas en el parque de la Independencia (Bogotá – Colombia) estas fueron secadas por 7 días a temperatura ambiente y luego a 80 °C por 24 horas, seguido se molieron y tamizaron en un intervalo de 2.5 a 3.5 mm (Figura 1).



Figura 1. Cascara de semilla de eucalipto partida y tamizada. Fuente: Nelson Giovanny Rincon-Silva

A continuación, este material se dividió en varias porciones, se impregnó por separado con soluciones de ácido sulfúrico al 10, 25, 40 y 60 % v/v durante 12 horas. La relación de agente activante y precursor fue 2:1 manteniendo agitación constante. Posteriormente las muestras fueron carbonizadas en un horno horizontal a una temperatura final de 550 °C. Se utilizó flujo de nitrógeno de 100 cm³ min⁻¹ y velocidad del calentamiento lineal de 5 °C min⁻¹ durante un tiempo de residencia de 2 horas. Finalmente las muestras fueron lavadas con agua destilada hasta pH contante con agua destilada³.

Caracterización textural y química

Para la evaluación de las áreas superficiales de los CAs se analizaron los datos experimentales de adsor-

ción de N₂ a -196 °C, en esta caracterización la cantidad adsorbida se mide por cambios de presión de la fase que se adsorbe hasta la obtención de una monocapa a partir del cual se calcula el área superficial si se conoce el área ocupada por cada molécula^(14, 15). Experimentalmente, se desorbieron 100,00 mg de cada uno de los CAs durante 3 h hasta alcanzar una presión de vacío específica. Posteriormente, se tomaron isotermas de adsorción de nitrógeno en un equipo *Autosorb 3B, Quantachrome Co.* A partir de los resultados obtenidos, se calcularon algunas propiedades texturales como el área superficial aparente aplicando el modelo *B.E.T.* el volumen de microporos, usando el modelo de *Dubinin-Radushkevich* y por ajustes se calculó, el volumen total de poros, el diámetro de poro y la superficie de microporos⁽¹⁶⁾. Igualmente, se realizó un estudio de caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM). Las micrografías se obtuvieron en un microscopio *JEOL Modelo 6490-LV*. El procedimiento consiste en colocar pequeños fragmentos de la muestra previamente metalizada sobre una lámina limpia y plana para obtener el máximo contraste en la fotografía. Las muestras fueron entonces trasladada a la cámara del SEM y fueron analizadas a un voltaje de aceleración de 20 KV a diferentes ampliaciones entre 100 y 10,000 X^(17, 18). Además, se determinó la cantidad de grupos ácidos y básicos en la superficie de los CAs por el método de titulación ácido-base de Boehm^(19, 20) y el punto de carga cero por el método de titulación de masas⁽²¹⁾.

Isotermas de Adsorción

La cantidad adsorbida en equilibrio (mg g⁻¹) fue calculada mediante la siguiente ecuación⁴⁻⁷:

$$Q_e = V * \frac{C_0 - C_e}{w} \quad (1)$$

Donde C₀ y C_e son las concentraciones inicial y en equilibrio, respectivamente en mg L⁻¹, V es el volumen de solución (L) y w la masa del carbón activado⁴⁻⁷.

Equilibrio de Adsorción

En la literatura sobre adsorción en fase líquida se han reportado varios modelos matemáticos para representar las isotermas de adsorción. Los modelos que se usan con mayor frecuencia son los propuestos por Freundlich y Langmuir^{22, 23}. El modelo propuesto por Langmuir se desarrollo teóricamente y tiene como base las siguientes suposiciones: i.) La adsorción ocurre exclusivamente en sitios específicos localizados sobre la superficie del adsorbente, ii.) Únicamente una molécula del adsorbato se adsorbe o une sobre cada sitio, iii.) No existe interacción entre moléculas adyacentes y iv.) El calor de adsorción es el mismo para todos los sitios. Este modelo se representa matemáticamente para adsorción en solución como^{22, 23}:

$$Q_e = \frac{Q_{\max} k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (2)$$

En la cual C_e se refiere a la concentración de soluto en el equilibrio, Q_e es la masa de soluto adsorbido por unidad de masa del adsorbente, Q_{máx} es la máxima cantidad de soluto que se adsorbe sobre el adsorben-

te, K_L es la constante de la isoterma de adsorción de Langmuir relacionada con el calor de adsorción^(1, 5 11, 13). Otra característica del módelo de Langmuir es el factor de separación, que ha sido definido como: R_L: 1 / (1 + C₀ / K_L) (donde C₀ es la concentración inicial del adsorbato y K_L es la constante de Langmuir), este parámetro indica la naturaleza de la siguiente manera: R_L > 1: Favorable, 0 < R_L < 1: Desfavorable y R_L = 0: Irreversible^(22, 23).

La isoterma de adsorción de Freundlich se obtuvo empíricamente y se ha demostrado que se puede aplicar a adsorbentes que tienen superficies energéticamente heterogéneas. El modelo de Freundlich se expresa matemáticamente para adsorción en solución como^{22, 23}:

$$Q_e = k_f (C_e)^{1/n} \quad (3)$$

Donde, k_f es la constante de la isoterma de Freundlich que se relaciona con la capacidad de adsorción, n es la intensidad de la adsorción^{22, 23}.

Adicionalmente el equilibrio de adsorción de los compuestos fenolicos fue estudiado mediante el modelo de *Dubinin-Raduskevich-Kaganer* representado linealmente por la ecuación 4⁽²²⁻²⁴⁾:

$$Q_e = Q_{mDRK} \exp \left[- \frac{RT \operatorname{Ln} \left(\frac{C_s}{C_e} \right)}{E_s} \right]^n \quad (4)$$

Para soluciones acuosas, RT Ln (C_s/C_e) es el potencial termodinámico, donde C_s y C_e son las concentraciones de saturación y de equilibrio del adsorbato respectivamente, Q_e es la cantidad adsorbida, Q_{mDRK} representa la cantidad adsorbida del soluto en la monocapa; E_s es la energía característica del proceso, y n es un número entero que se relaciona con las variaciones de heterogeneidad del adsorbente microporoso, para este estudio es 4 dado que ajusta muy bien para electrolitos orgánicos en solución acuosa²²⁻²⁴.

Calorimetría de inmersión

La calorimetría de inmersión, es una técnica en la que se miden los efectos térmicos resultantes de sumergir un sólido en un solvente con el cual generalmente el sólido no presenta interacciones químicas²⁵. Los líquidos de mojado que se utilizaron para la caracterización calorimétrica fueron: agua y benceno para cuantificar el carácter hidrófobo/hidrófilo y soluciones de HCl y NaOH 0,1 M y soluciones de los respectivos compuestos fenolicos. Para la determinación de las entalpías de inmersión, se pesaron alrededor de 100,0 mg de carbón activado y se colocan en una ampollita de vidrio acoplada a la celda calorimétrica. Seguido, se adicionan 10,0 mL de los líquidos mencionados. La celda se coloca en el depósito principal de calor; a continuación se deja estabilizar la temperatura del conjunto calorimétrico durante aproximadamente media hora, o el tiempo necesario para la estabilización del calorímetro, luego se realiza la inmersión de la muestra en la solución y se registran los cambios térmicos resultantes hasta que se estabilice nuevamente la línea de base. Finalmente se efectúa una calibración eléctrica²⁶. En este proceso

se obtiene una grafica denominada termograma, el cual contiene dos picos, el primer pico corresponde al calor generado por la inmersión del sólido en el respectivo líquido de inmersión, el segundo corresponde al pico de calibración eléctrica que se obtiene mediante el calentamiento del sistema con una resistencia de $100 \Omega^{26}$.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Propiedades texturales de los Carbones Activados

En la Figura 2 se observa las isotermas de adsorción de nitrógeno para los carbones activados con ácido sulfúrico a diferentes concentraciones.

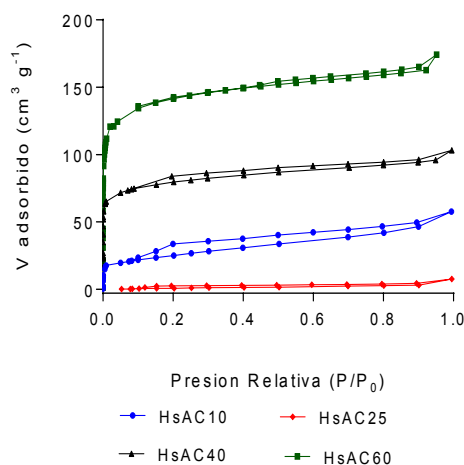


Figura 2. Isoterma de adsorción de N_2 a $-196^\circ C$ para los carbones activados con ácido sulfúrico.

En esta figura, se evidencia un comportamiento tipo III para la isoterma del carbón HsAC10 de acuerdo a la clasificación de la I.U.P.A.C. (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) en donde la interacción entre el sólido y el adsorbente es limitada y por tanto hay bajo contenido de nitrógeno adsorbido^{14,27,28}. La isoterma de adsorción para HsAC25 se comporta según el tipo II el cual es característico de sólidos macroporosos, se presenta el caso típico de adsorción por monocapa y multicapa, adicionalmente se evidencia una curva de histéresis indicando el llenado de monocapa, lo que confirma la presencia de mesoporidad. De esta manera se evidencia que a concentraciones intermedias el ácido sulfúrico desarrolla cierto grado de mesoporidad en la preparación de carbones activados desde materiales lignocelulosicos^{27,28}. En las muestras HsAC40 y HsAC60 se observan isotermas tipo I, clásicas de sólidos microporosos, aunque en la primera de estas se observa un grado de mesoporidad^{14,27,28}. En la Tabla 2 se describen las principales características texturales de los carbones activados con ácido sulfúrico.

Se presenta el área superficial aparente calculada por el método B.E.T. y los valores del tamaño de los poro, es decir: el volumen de microporos, mesoporos y volumen total de poros, calculados por el método *Dubinin-Radushkevich*, de donde también se calcula la energía característica, el diámetro de poros y la superficie de microporos. Los resultados denotan que las muestras

activadas con ácido sulfúrico a diferentes concentraciones presentan amplios cambios en las características texturales de los materiales. Se observa que el carbón con mayor área superficial aparente es HsAC60 del orden de $513 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, comportamiento relacionado con la concentración de agente activante, ya que esta es la más alta concentración en relación con los otros sólidos y esta afecta la estructura de la matriz lignocelulosica de una manera más directa produciendo mayor porosidad. Para el material HsAC40 el área es de $287 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ aspecto relacionado también con la concentración del activante. Para los carbones HsAC10 y HsAC25 las áreas superficiales son relativamente limitadas con valores de 150 y $80 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectivamente, este valor en las áreas superficiales se ostenta por la poca concentración de agente activante empleada durante la síntesis de estos dos materiales, ya que la baja cantidad de ácido no podrá disolver todas las especies inorgánicas presentes en la matriz lignocelulosica, lo que limita la generación de poros en la superficie y esto se verá reflejado en la disminución del área superficial y por tanto en la fisisorción de nitrógeno. Los resultados de volumen de microporo obtenidos por la ecuación *D.R.* indican la misma tendencia para las muestras carbonosas, ya que HsAC60 denota un volumen mayor de microporos con $0,340 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, y para HsAC25 el valor obtenido fue de $0,005 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, la misma tendencia se evidencia para la superficie de microporos dado que para la muestra HsAC60 es de $334 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Por otro lado, el volumen de mesoporos aumenta para HsAC10 con un valor de $0,511 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, comportamiento que se atribuye a la disminución de la concentración de H_2SO_4 , lo que conduce a un ensanchamiento de los microporos y desarrollo de mesoporidad tal como se evidencia en los valores en la Tabla¹⁴⁻¹⁶. Por otra parte, el sólido HsAC40 presenta el valor más bajo de mesoporos con una magnitud de $0,045 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, este comportamiento puede atribuirse a que la alta concentración del ácido sulfúrico empleada en el carbón favorece el desarrollo de microporosidad, tal y como también ocurre en HsAC60¹⁴⁻¹⁶. Finalmente, la energía de adsorción es mayor para HsAC40 y HsAC60, aspecto relacionado directamente con la cantidad de nitrógeno adsorbida y por tanto con el área superficial aparente desarrollada por estos materiales^{14,15}.

Tabla 2. Propiedades texturales de los carbones activados con ácido sulfúrico.

Carbon activado	HsAC10	HsAC25	HsAC40	HsAC60
$S_{B.E.T.} (\text{m}^2 \text{ g}^{-1})$	150	80	287	513
$S_{\text{micro}} (\text{m}^2 \text{ g}^{-1})$	84	61	188	334
$S_{\text{meso}} (\text{m}^2 \text{ g}^{-1})$	66	19	99	179
$V_{\text{microporo}} (\text{cm}^3 \text{ g}^{-1})$	0,084	0,005	0,140	0,340
$V_{\text{mesoporo}} (\text{cm}^3 \text{ g}^{-1})$	0,511	0,215	0,045	0,141
$V_{\text{total}} (\text{cm}^3 \text{ g}^{-1})$	0,595	0,220	0,185	0,481
$D_p (\text{nm})$	2,532	2,186	2,414	2,144
$E_0 (\text{kJ mol}^{-1})$	6,920	2,301	10,446	10,862

Microscopía electrónica de barrido SEM

En la Figura 3 (a), (b), (c) y (d)), se presentan las micrografías para los carbones activados con ácido sulfúrico

co a bajas concentraciones 10 % V/V para la a) y b) y 25 % V/V para las dos restantes. Las figuras a) y b) son para ampliaciones de 1000 y 10000, respectivamente. Se observa que para este carbón hay un ataque del ácido a la matriz de hemicelulosa y lignina, pero no se aprecia desarrollo de porosidad, por esta razón el área superficial es baja como se mencionó en la Tabla 2. Para la muestra HsAC25 en las figuras c) y d) se observa un comportamiento similar a HsAC10, pero un poco más atacada por el ácido^{17, 18, 29}.

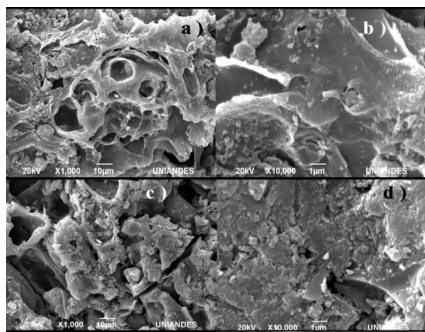


Figura 3. Micrografías SEM de los carbones activados HsAC10 a) y b); HsAC25 c) y d).

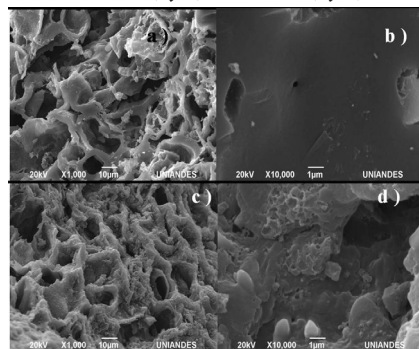


Figura 4. Micrografías SEM de los carbones activados HsAC40 a) y b) y HsAC60 c) y d).

En la Figura 4 se observan las micrografías para HsAC40 y HsAC60. Las imágenes a) y b) corresponden a la concentración de 40 % V/V del ácido, para la ampliación de 1000x se perciben huecos los cuales son poros de transporte en la superficie del carbón, en la figura b) ampliada a 10000x se observa en algunas secciones desarrollo de porosidad, además se denota una superficie lisa conocida como *smooth areas*. En las figuras c) y d) se observa con mayor claridad presencia de huecos y una mayor heterogeneidad lo que evidencia más desarrollo de porosidad comportamiento que concuerda con los resultados de la Tabla 2. Finalmente, se observa que en general los CAs son en general de tipo *rough area* zonas ásperas con algunos bordes bien diferenciados^{17, 18, 29}.

Análisis próximo y elemental de los carbones

En la Tabla 3 se presenta el análisis próximo para cada uno de los carbones. Se observa que los carbones activados que presentan mayor materia volátil son los activados a altas concentraciones (hasta 22,452 para HsAC60), este comportamiento se evidencia porque el ácido aumenta el contenido de especies oxigenadas,

adicionalmente, el contenido de carbono disminuye al aumentar la concentración por la misma causa. También se observa que los carbones presentan bajo contenido de cenizas, esto se debe a que este ácido fuerte disuelve las especies inorgánicas que se retiran durante el lavado del material. Se evidencia que el carbón que reporta mayor contenido de cenizas de esta serie es el que menor área superficial presenta, como ya se había supuesto, pues estos compuestos inorgánicos afectan la fisisorción y además impiden el desarrollo de porosidad. Finalmente, en general se evidencia bajo contenido de humedad hasta un máximo de 10,341 para los CAs ya que el agente activante actúa como agente deshidratante durante la etapa de impregnación en la activación química^{30, 31}.

Tabla 3. Análisis próximo para las muestras de carbón activado

CAs	Análisis Próximo (% en peso)			
	Humedad ^(a)	Materia Volátil ^(a)	Cenizas ^(a)	Carbono Fijo ^(b)
HsAC10	10,341	11,605	4,654	73,400
HsAC25	9,542	14,562	4,024	71,872
HsAC40	8,856	18,256	2,256	70,632
HsAC60	8,023	22,452	1,025	68,500

El análisis elemental para cada carbón es reportado en la Tabla 4, este denota que para los CAs el contenido de carbono está entre 68,191 y 71,518. Además el contenido de oxígeno es superior al 24,837 % en estas muestras lo que indica que tiene gran contenido de grupos oxigenados como carbonilo, carboxilo, fenol, éter, cromeno, etc., en su estructura, debido a la activación con el ácido. Para los carbones activados al 10 y 25 % V/V la presencia de azufre proveniente del agente activante es prácticamente nula mientras que para los activados al 40 y 60 % presentan un contenido bajo de este elemento (0,143 y 0,361, respectivamente), la presencia de este contenido se debe principalmente a la alta concentración con la que se activaron estas muestras. Sin embargo, se percibe que no es un contenido significativo que pueda interferir en la caracterización y en las aplicaciones de estos carbones en los procesos de adsorción^{31, 32}.

Tabla 4. Análisis elemental para las muestras de carbón activado

CAs	Análisis Elemental (% en peso)				
	C	N	H	S	O
HsAC10	70,955	0,319	0,819	0,002	27,907
HsAC25	70,634	0,938	2,364	0,002	26,064
HsAC40	71,518	0,815	2,687	0,143	24,837
HsAC60	68,191	0,587	1,958	0,361	28,903

Finalmente, se destaca la gran correlación entre el análisis próximo y el análisis elemental de todas las muestras obtenidas, ya que se observan tendencias similares.

Titulación Boehm y pH en el punto de carga cero

En la Tabla 5 se presentan los resultados obtenidos en la determinación de los sitios ácidos y básicos totales y el pH en el punto de carga cero para las muestras carbonosas.

Tabla 5. Grupos superficiales totales ácidos y básicos y pH_{PCC} para los carbones activados

Carbón Activado	Acidez Total (meq g ⁻¹)	Basicidad Total (meq g ⁻¹)	Grupos Superficiales Totales (meq g ⁻¹)	pH_{PCC}
HsAC10	0,158	0,126	0,284	6,50
HsAC25	0,162	0,108	0,270	6,70
HsAC40	0,234	0,196	0,430	5,90
HsAC60	0,364	0,218	0,582	5,60

Los carbones sumergidos en NaOH, permiten determinar la concentración de sitios ácidos totales, se revela que el carbón HsAC60 presenta el mayor contenido de estos grupos con 0,364 meq g⁻¹, aspecto relacionado directamente con el agente activante ya que es un ácido fuerte y además en este se utilizó la mayor concentración, en general en esta serie de muestras el contenido de grupos ácidos es mayor respecto al contenido de grupos básicos por la misma razón. El pH_{PCC} para estas muestras está entre 5,60 y 6,70 por debajo de la naturalidad (7,00) pero tampoco se evidencia un carácter ácido lo que indica que el agente activante se removió adecuadamente en el proceso de lavado, tal y como se ha sustentado por las técnicas presentadas anteriormente^{20, 24}. Los carbones sumergidos en HCl determinan la cantidad de sitios básicos totales, encontrando que la muestra HsAC60 también presentan mayor concentración de estos con un valor de 0,218 meq g⁻¹. En toda la serie de estos carbones se evidencian bajos valores en el contenido de grupos superficiales básicos. Finalmente, se observa mayor contenido de grupos oxigenados superficiales con el incremento de la concentración del agente activante, esto se debe a que mayor cantidad del reactivo afecta la superficie del carbón, adicionando grupos oxigenados en la estructura de las capas de grafeno^{20, 30}.

Calorimetría de inmersión

En la Tabla 6 se presentan los valores de entalpías de inmersión de todos los carbones activados obtenidos en agua, benceno, NaOH y HCl. Adicionalmente se presenta el factor hidrofóbico de las muestras.

Todas las entalpías de inmersión en benceno y agua son de carácter exotérmico, en concordancia con el proceso superficial que se lleva a cabo entre el sólido y el líquido²⁵. Las entalpías en benceno, para el conjunto de carbones obtenidos, se encuentran entre -18,23 y -46,21 J g⁻¹ y en agua están entre -7,54 y -18,24 J g⁻¹. En todas las series se observa que los valores entálpicos en benceno exponen una relación directa con el área superficial de los carbones activados, tal y como se indica en la Figura 5. En este punto es importante resaltar que dicho comportamiento ha sido reportado en diferentes estudios como los de Denoyel³³, Molina-Sabiol³⁴ y Stoeckli²⁵.

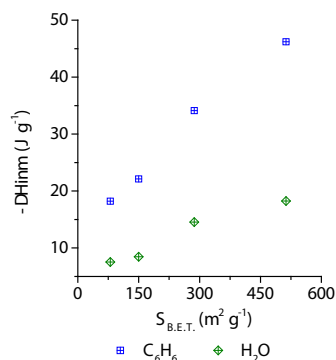


Figura 5. Relación entre las entalpías de inmersión en benceno y agua con el área B.E.T. de los CAs

En la Tabla 6 también se observa que los valores de entalpía de inmersión son mayores en contacto con hidróxido de sodio en comparación con los valores de inmersión en ácido clorhídrico, en donde se exhiben valores de hasta de 54,25 J g⁻¹ para el carbón HsAC60 en contacto con la base, aspecto que concuerda con el estudiado en el método Boehm ya que hay mayor cantidad de grupos ácidos en la superficie de los carbones que van a interactuar con NaOH. Así mismo, se observa que dichos valores aumentan con el aumento en la cantidad de grupos ácidos y con la concentración de agente activante empleada. Por otra parte, el factor hidrofóbico calculado como el cociente entre la entalpía de inmersión en benceno y la entalpía de inmersión en agua, oscila entre 2,34y 2,62 J g⁻¹, siendo mayor para HsAC10 lo que podría indicar mayor rechazo por el agua en este carbón durante el proceso de adsorción. Además, en la Tabla 6 se revela que las entalpías de inmersión en benceno y agua de las muestras, varían proporcionalmente con el aumento en la concentración del agente activante, evidenciando cambios en las características texturales y químicas de los carbones, tal como lo han demostrado las otras técnicas de caracterización empleadas y descritas anteriormente.

Isotermas de Adsorción de fenol

La Figura 6 representa las isotermas de adsorción de fenol experimentales para los carbones activados mediante ácido sulfúrico, se aprecia mayor capacidad de adsorción en la muestra HsAC60 seguido por la muestra HsAC40, se evidencia relación directa con las propiedades texturales ya que estas son las muestras con mayor área superficial aparente. También se demuestra mayor capacidad de adsorción en la muestra activada al 10 % V/V respecto a la activada al 25% V/V, dado que esta muestra presenta mayor desarrollo en el área superficial aparente posiblemente por inte-

Tabla 6. Entalpías de inmersión en benceno, agua, ácido y base de los carbones activados.

Carbón Activado	$-\Delta H_{imm, C_6H_6}$ (J g ⁻¹)	$-\Delta H_{imm, H_2O}$ (J g ⁻¹)	Factor Hidrofóbico ($-\Delta H_{imm, C_6H_6} / -\Delta H_{imm, H_2O}$)	$-\Delta H_{imm, HCl}$ (J g ⁻¹)	$-\Delta H_{imm, NaOH}$ (J g ⁻¹)
HsAC10	22,14	8,45	2,62	12,24	22,32
HsAC25	18,23	7,54	2,41	13,45	26,32
HsAC40	34,12	14,54	2,34	14,52	46,25
HsAC60	46,21	18,24	2,53	16,32	54,25

racciones más complejas ya que a esta concentración no se espera que el ácido ataque significativamente la matriz lignocelulósica como se evidencio en el análisis SEM. Se observa además que la mayoría de las isotermas se ajustan a un comportamiento tipo Langmuir ya que se hace asintótica a altas concentraciones^{4-6, 12, 25}.

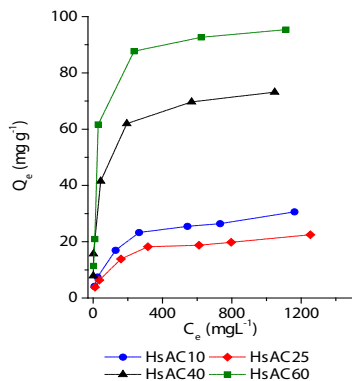


Figura 6. Isotermas de adsorción de fenol sobre los carbones de la serie HsAC

En la Figura 7 se muestran las isotermas de adsorción experimental para el *p*-nitrofenol un comportamiento similar al descrito en la adsorción de fenol, en donde los carbones activados con las más altas concentraciones tienen mayor capacidad de adsorción, en este caso prevalecen nuevamente las propiedades texturales de los sólidos sobre las propiedades químicas.

En la Figura 8 se presentan las isotermas de adsorción de *p*-clorofenol para los carbones activados con ácido sulfúrico. En estas figuras se denota la gran capacidad de adsorción de la muestra HsAC60, este resultado es significativo ya que esta muestra presenta un valor del área superficial aparente discreto y además exhibe mayor contenido de grupos ácidos lo que implicaría una disminución en la capacidad de adsorción. Este comportamiento puede explicarse por el tamaño del derivado fenólico dado que el fenol y el *p*-nitrofenol pueden presentar algunos inconvenientes relacionados con este aspecto, como el fenol tiene un tamaño molecular menor que los otros fenoles $5.76 \times 4.17 \text{ \AA}$ (Tabla 1) implica que sólo una pequeña parte de los microporos se llena en la adsorción y el fenómeno de llenado de microporos es más evidente para los fenoles sustituidos, para el *p*-nitrofenol el resultado es el opuesto ya que este es el más grande de los tres adsorbatos con un tamaño molecular de $6.84 \times 4.17 \text{ \AA}$ (Tabla 1), lo que podría conducir a un impedimento estérico en el proceso de adsorción por el grupo nitro^{4-6, 12, 25}.

Estudio del equilibrio de Adsorción

En la Tabla 7 se presenta el ajuste de las isotermas de adsorción de fenol experimentales en los CAs a los modelos Langmuir, Freundlich y *Dubinín-Raduskevich-Kaganer*. Según el modelo Langmuir. Se evidencia que la muestra con mayor capacidad de adsorción entre todas la serie es HsAC60 como lo representa la Figura 6, con un valor $Q_{máx}$ de $100,000 \text{ mg g}^{-1}$, dato que concuerda con el valor de Q_{mDRK} obtenido desde

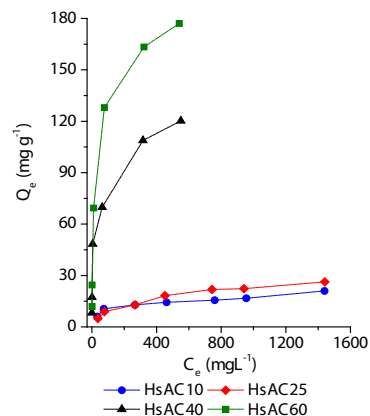


Figura 7. Isotermas de adsorción de *p*-nitrofenol sobre los CAs

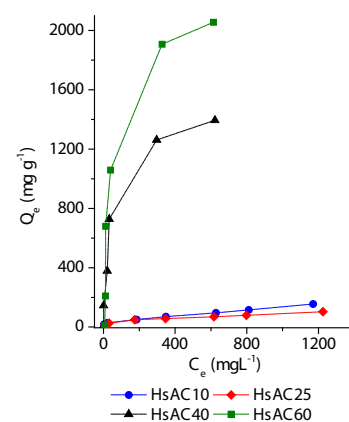


Figura 8. Isotermas de adsorción de *p*-clorofenol sobre los CAs ácido sulfúrico

el modelo *D.R.K* con una magnitud de $82,242 \text{ mg g}^{-1}$. Adicionalmente se observa que este parámetro incrementa a medida que aumenta la concentración del ácido sulfúrico para toda la serie de CAs así como también se evidencia un aumento en la constante K_L aspecto relacionado con la capacidad de adsorción y por tanto en el desarrollo textural de los carbones. En el ajuste al modelo Freundlich se observa que la constante k_f aumenta al aumentar la capacidad de adsorción de las muestras lo que concuerda adecuadamente ya que esta constante se relaciona con la capacidad de adsorción de los carbones activados, donde se han encontrado valores de $2,620$ y $3,645 \text{ mg}^{-1/n} \text{ L}^{1/n} \text{ g}^{-1}$ para las muestras que presentan mayor capacidad de adsorción de fenol, es decir: HsAC40 y HsAC60. Por último, en el ajuste al modelo *Dubinín-Raduskevich-Kaganer* los mayores valores para la energía de adsorción se presentan para los sólidos activados que presentan mayor capacidad de adsorción.

Así mismo, en la Tabla 7 se presentan los resultados del ajuste de las isotermas de *p*-nitrofenol, se evidencia en el modelo de Langmuir que hay mayor capacidad de adsorción en la muestra activada con mayor concentración de ácido, con una magnitud de $200,000 \text{ mg g}^{-1}$, tendencias similares se exhiben en el ajuste al modelo Freundlich donde la constante k_f es mayor para el mismo sólido es decir HsAC60 con un valor de $45,068 \text{ mg}^{-1/n} \text{ L}^{1/n} \text{ g}^{-1}$. En el ajuste al modelo *Du-*

binin-Radushkevich-Kaganer se aprecia nuevamente una clara concordancia entre los valores de capacidad máxima de adsorción Q_{mDRK} y los valores $Q_{máx}$ obtenidos mediante el modelo Langmuir, de la misma forma, los valores de energía de adsorción aumentan conforme aumenta la capacidad de adsorción determinado por este modelo, no obstante es necesario mencionar que estos valores disminuyen en comparación a los valores determinados en la adsorción fenol, esto se presenta ya que este valor ha sido relacionado con la solubilidad de los compuestos adsorbidos y como se aprecia en la Tabla 1 el fenol es más soluble que el *p*-nitrofenol y *p*-clorofenol con valores de 93,0 g L⁻¹ y 1,7 g L⁻¹ respectivamente, comportamiento que también ha sido reportado en la literatura^{4-6, 12, 24}.

Finalmente, en la Tabla 7 también se presentaron los ajustes de los modelos utilizados en el estudio de equilibrio de adsorción para el *p*-clorofenol. Se evidencian tendencias similares a los modelos anteriores, pero se resalta un comportamiento especial exhibido en las muestras HsAC40 y HsAC60 ya que presentan valores extensamente altos en capacidad de adsorción de *p*-clorofenol con valores de 1666,667 y 2500,000 mg g⁻¹ en el mismo orden, este comportamiento posiblemente se debe como ya se ha mencionado al tamaño intermedio del clorofenol respecto al fenol y nitrofenol y a las propiedades texturales y químicas propias de estos sólidos lo que hace posible que se desarrolle un ambiente adecuado en la interface solido-liquido para este sistema. El ajuste al modelo Freundlich también comprueba lo anteriormente señalado, ya que los mayores valores de la constante son para los sólidos activados con ácido al 40 y 60 % V/V. Los valores de *n* también comprueban la favorabilidad del proceso ya que son menores a 1. Igualmente el modelo *D.R.K* comprueba lo expuesto para la muestra HsAC40 y HsAC60 pero con mayores valores de Q_{mDRK} (1571,837 y 3869,962 mg g⁻¹, respectivamente)³⁵⁻³⁷. Adicionalmente, se evidencia un incremento de E_s respecto al *p*-nitrofenol dado porque el clorofenol es más soluble y además en los **sólidos se retiene más** clorofenol que nitrofenol. En general, se percibe mejor ajuste de los datos experimentales hacia el modelo Langmuir ya que presenta lo mayores valores de coeficientes de correlación lineal entre 0,976 y 0,999 y los valores de porcentaje de desviación no exceden el 3.4 % (valores

omitidos en las tablas anteriores). Lo que significa que los adsorbentes denotan superficies energéticamente heterogéneas. Por esta razón varias isoterms exhibidas en las figuras 6-8 manifiestan un comportamiento tipo Langmuir. Adicionalmente, todos los valores R_L para el modelo Langmuir están por debajo de 1, indicando favorabilidad del sistema de adsorción^{35, 36, 38}.

En los segmentos anteriores se analizó el equilibrio de adsorción de fenol, *p*-nitrofenol y *p*-clorofenol desde los carbones activados, donde se evidencia que el orden de capacidad de adsorción según los parámetros determinados en las tablas anteriores es el siguiente: fenol < nitrofenol < clorofenol, lo que demuestra mayor capacidad de adsorción en los fenoles sustituidos respecto al fenol, y esto se produce por diversas causas, entre estas: 1.) la presencia de grupos sustituyentes en el anillo aromático del fenol, debido a que el grupo cloro y el grupo nitro son desactivadores del anillo aromático, ya que le retiran electrones debido a efectos inductivos y de resonancia, para el caso del nitro la sustracción de electrones se da por resonancia a través de un enlace π debido al traslape de un orbital π en el sustituyente con un orbital π del anillo aromático y para el caso del cloro como es halógeno puede donar electrones al anillo por resonancia de forma débil, no obstante también retira electrones del anillo por efecto inductivo de una forma más eficaz convirtiéndose en desactivante del anillo, por lo tanto los dos grupos pueden reducir densidad de electrones π disminuyendo la repulsión electrostática entre los anillos aromáticos y mejorando la interacción entre los derivados fenolicos y las capas grafénicas del carbón activado^{4-6, 12, 24, 35}, en general el grupo nitro tiene mayor potencial desactivador del anillo y es más hidrofóbico de ahí que muchos carbones prefieran la remoción de este contaminante pero además este compuesto es preferido por los CAs con mayor grupos básicos totales dado que el grupo nitro actúa como el ácido más fuerte entre los fenoles usados en esta investigación, tal y como lo evidencia su pK_a en la Tabla 1 con un valor de 7,15 (esto a su vez se da porque el grupo nitro contiene nitrógeno con hibridación sp^2 que lo hace más electronegativo y pueda retirar densidad electrónica del medio lo que causa que su base conjugada (nitrofenoxi) sea muy estable y de baja basicidad)^{6, 24, 35}. Por lo anterior, el grupo nitro al ser el más electro-tractor aumenta su carácter ácido

Tabla 7. Parámetros de los modelos Langmuir, Freundlich, Dubinin-Raduskevich-Kaganer en la adsorción de fenol, *p*-nitrofenol y *p*-clorofenol sobre carbón activado

CAs	Langmuir			Freundlich			Dubinin-Raduskevich-Kaganer		
	$Q_{máx}$ (mg g ⁻¹)	K_L (L/mg)	R ²	k_f (mg ^{1-1/n} L ^{1/n} g ⁻¹)	1/n	R ²	Q_{mDRK} (mg g ⁻¹)	E_s (kJ mol ⁻¹)	R ²
Adsorción de fenol									
HsAC10	29,412	0,015	0,997	1,797	0,442	0,984	30,447	10,562	0,980
HsAC25	21,739	0,014	0,997	1,765	0,369	0,951	22,242	12,354	0,974
HsAC40	76,923	0,046	0,998	2,620	0,977	0,951	32,242	16,560	0,974
HsAC60	100,000	0,048	0,999	3,645	0,387	0,951	82,242	20,321	0,974
Adsorción de <i>p</i> -nitrofenol									
HsAC10	17,544	0,014	0,995	4,923	0,175	0,992	15,104	10,000	0,960
HsAC25	27,027	0,005	0,992	8,068	0,453	0,974	18,532	8,758	0,902
HsAC40	125,000	0,061	0,992	26,068	0,453	0,974	100,532	11,058	0,902
HsAC60	200,000	0,052	0,992	45,068	0,453	0,974	148,532	11,758	0,902
Adsorción de <i>p</i> -clorofenol									
HsAC10	76,923	0,016	0,983	13,290	0,244	0,993	56,486	21,147	0,903
HsAC25	83,333	0,011	0,976	6,980	0,367	0,992	75,264	17,783	0,952
HsAC40	1666,667	0,012	0,976	128,895	0,398	0,948	1571,837	32,783	0,879
HsAC60	2500,000	0,015	0,976	143,309	0,440	0,764	3869,962	35,512	0,755

por efecto inductivo y de resonancia produciendo una mayor interacción con los grupos básicos de los carbonos pero como en esta investigación los CAs tienen bajos contenidos de grupos básicos entonces la capacidad de adsorción aumentó para el *p*-clorofenol, pues este grupo es menos ácido en comparación al nitrofenol (pK_a clorofenol = 9,38, Tabla 1) y por tanto interactúa de forma más favorable con las muestras con mayor contenido de grupos ácidos (HsAC40 y HsAC60)^{6, 24, 35, 2.} como se ha resaltado antes, los derivados fenólicos son más hidrofóbicos que el fenol como se puede evidenciar en la Tabla 1 ya que el fenol es el más soluble, así los grupos nitro y cloro que tienen solubilidad limitada en el agua prefieren la superficie del carbón donde pueden interactuar con grupos superficiales^{35,36} y 3.) como se ha señalado anteriormente, se favorece la adsorción de clorofenol en comparación a la del nitrofenol, porque este último es más grande con dimensiones de 6.84 x 4.17 Å, lo que origina impedimentos estéricos en la interfase sólido-líquido y es preferido el *p*-clorofenol porque es más pequeño y puede entrar en los poros con mayor facilidad^{5, 6, 14, 24.}

Calorimetría de inmersión de fenoles sobre carbón activado

Finalmente, en la Tabla 8 se presentan los valores de entalpías de inmersión de todos los CAs obtenidos en fenol y los derivados usados en este estudio: *p*-nitrofenol y *p*-clorofenol.

Tabla 8. Calorimetría de inmersión y de adsorción de fenol, *p*-nitrofenol y *p*-clorofenol en los carbonos activados obtenidos

Carbon Activado	$-\Delta H_{\text{imm}}$ fenol (J g ⁻¹)	$-\Delta H_{\text{imm}}$ <i>p</i> -nitrofenol (J g ⁻¹)	$-\Delta H_{\text{imm}}$ <i>p</i> -clorofenol (J g ⁻¹)
HsAC10	79,192	54,406	62,628
HsAC25	30,352	29,654	36,174
HsAC40	92,337	88,892	381,998
HsAC60	109,086	112,525	406,182

Se evidencian mayores calores de inmersión en las muestras tratadas con ácido a mayores concentraciones. Así mismo, hay una relación visible en el aumento de la calorimetría de inmersión y en la capacidad de adsorción de los CAs como se evidencia en la Figura 9, y esto sucede debido a que al haber mayor cantidad de moléculas de los fenoles retenidas en la superficie de los carbonos o en el interior de los poros se va a presentar una mayor interacción energética en la interfase^{20, 24.}

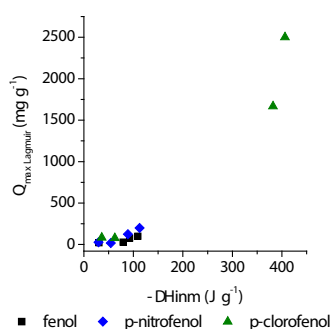


Figura 9. Relación entre las entalpías de inmersión en los fenoles con la capacidad de adsorción en monocapa de los CAs desde el modelo Langmuir

En la Figura 10 se presenta la relación de la entalpía de inmersión de los carbonos en la solución de los fenoles en relación al área superficial de cada sólido.

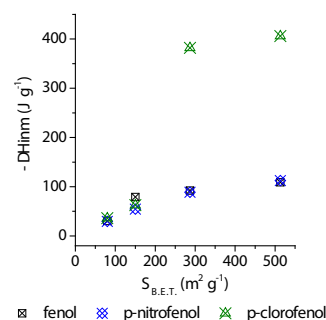


Figura 10. Relación entre las entalpías de inmersión en los fenoles con la capacidad de adsorción en monocapa de los CAs desde el modelo Langmuir

Es evidente que durante el proceso de adsorción el área superficial juega un papel importante, como ya se ha señalado anteriormente, este comportamiento se presenta porque los compuestos fenólicos tienen mayores áreas de acceso durante el fenómeno de transporte por lo que se moverá con mayor libertad en aquellos sólidos que tengan mayor área superficial y mayor volumen de poros (HsAC40 y HsAC60), así como también se favorece que no se den impedimentos estéricos con los grupos nitro y cloro en el interior de los carbonos, por tal motivo la entalpía de inmersión será mayor para estos sólidos^{35-38.}

Finalmente, una variable muy importante en la adsorción de fenoles sobre carbón activado es el pH del sistema acuoso. En esta investigación, el proceso de adsorción de fenol, *p*-nitrofenol y *p*-clorofenol se realizó a valores de pH inferiores a las magnitudes de pK_a de los fenoles reportados en la Tabla 1 predominando la forma molecular sobre la forma iónica^{35-38.} En estas condiciones, el proceso de adsorción se lleva a cabo por interacciones dispersivas favoreciendo el proceso de adsorción, ya que si se diera el caso de $pH > pK_a$ predominaría la forma iónica sobre la forma molecular y las interacciones electrostáticas serían las que llevan a cabo el proceso de adsorción, disminuyendo la capacidad de adsorción de los fenoles mediante los sólidos obtenidos^{5, 6, 12, 24.}

CONCLUSIONES

A partir de las isothermas de adsorción experimentales de fenoles sobre CAs se evidencia la gran capacidad de adsorción de estos sólidos frente a fenol, *p*-nitrofenol y *p*-clorofenol, así mismo fue posible ajustar estos resultados experimentales a modelos de equilibrio, donde se evidencia gran correlación al ajuste del modelo Langmuir, aspecto relacionado además con la tendencia de las isothermas.

Se observó que los carbonos activados a altas concentraciones presentan menor contenido de carbono y a su vez mayor materia volátil, comportamiento sustentado por el ataque directo del ácido fuerte sobre la matriz lignocelulósica, lo que origina una pérdida apreciable

de carbono y mayor adhesión de complejos oxigenados a la estructura de la matriz. Así mismo, este comportamiento se respaldó por la gran correlación del estudio de análisis elemental y análisis próximo.

Se ha determinado que la remoción de fenol y *p*-nitrofenol y *p*-clorofenol son mayores para las muestras activadas a altas concentraciones, aspecto relacionado con las propiedades texturales de estos sólidos. No obstante para el *p*-clorofenol es evidente la mayor capacidad de adsorción. Al elucidar el mecanismo de este sistema se exhibe que este comportamiento es explicado por el tamaño del clorofenol y por el carácter menos ácido de este compuesto en comparación con el nitrofenol forjándolo a ser más favorecido por los sólidos debido a que estos presentan mayor contenido de grupos superficiales ácidos.

Es posible concluir que los resultado del estudio de equilibrio de adsorción de fenol, *p*-clorofenol y *p*-nitrofenol concuerdan con el comportamiento evidenciado en el estudio de calorimetría de inmersión, donde las magnitudes energéticas se relacionan proporcionalmente con los valores de la capacidad de adsorción de los sólidos, así como con las propiedades texturales y químicas de estos.

Se evidenció el efecto del grupo nitro y cloro en la capacidad de adsorción sobre carbones activados, donde se resalta la gran interacción de estos, sobre la superficie química en los CAs. En este sentido, se resalta el carácter electroattractor de estos grupos por efectos inductivos y de resonancia, su tamaño molecular, fortaleza ácida, solubilidad y el pH del medio, aspectos que se relacionaron conexamente con las propiedades texturales y químicas de los carbones activos empleados en este estudio.

Finalmente se evidencia claramente la viabilidad de sintetizar carbón activado mediante semillas de eucalipto, contribuyendo al estudio de materiales carbonosos, con la presentación de este material como una adecuada alternativa para la síntesis de carbón y su posible aplicación en escala industrial, ya que los métodos descritos en esta investigación son de fácil acceso y relativamente económicos, con bajos consumos energéticos, y dándole un valor agregado a materiales lignocelulosicos sin valor comercial, cuyo exceso y acumulación puede desencadenar en problemas ambientales.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al convenio institucional entre la Universidad de los Andes y la Universidad Nacional de Colombia. Así mismo, los autores agradecen al programa de apoyo financiero de la Facultad de Ciencias de la Universidad de los Andes para proyectos en la modalidad de estudiantes de posgrado.

REFERENCIAS

1. Quiquinta W.M., Suárez Rueda N., García Terrazas C. Contaminación del agua e impactos por actividad hidrocarburífera, Edición fortaleza. Bolivia, La Paz, **2003**.
2. Segura-Triana L. Estudio de antecedentes sobre contaminación hídrica en Colombia, Tesis en administración pública, Posgrados en Ciencias políticas y Administrativas, Colombia, Bogotá, **2007**.
3. Echarri L. Contaminación del agua. Editorial Universidad de Navarra. pp 15-55. España, Pamplona, **2010**.
4. Kunwar S.; Amrita M.; Sarita S.; Priyanka O. Liquid-phase adsorption of phenols using activated carbons derived from agricultural waste material. *J. Hazard. Mater.* **2008**, *150*, 626-641.
5. Kumar A., Kumar S., Kumar Su., Gupta D.; Adsorption of phenol and 4-nitrofenol on granular activated carbon in basal salt medium: Equilibrium and kinetics. *J. Hazard. Mater.* **2007**, *147*, 155-166.
6. Qing-Song, L.; Tong, Z.; Peng, W.; Ji-Ping, J. Nan, L. Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers. *Chem. Eng. J.* **2010**, *157* (3), 348-356.
7. Ahmaruzzaman M.; Sharma D. Adsorption of phenols from wastewater. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *287* (4), 14-24.
8. Resumen de salud pública de fenol.; Agencia para sustancias tóxicas y el registro de enfermedades, departamento de salud y servicios humanos de EE. UU. pp. 01-09. Servicio de Salud Pública, **2008**.
9. Hoja informativa sobre sustancias peligrosas: 4-Nitrofenol, Department of health and senior Services, pp. 01-06. New Jersey, **2004**.
10. Toxicological profile for chlorophenols. Department of Health and Human Services. Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry. U.S. pp. 01-60, **2000**.
11. Tancredi, N., Medero, N., Moller, F., Piritz J., Plada, C. Cordero, T.; Phenol adsorption onto powdered and granular activated carbon, prepared from Eucalyptus wood. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *279*, 357-363.
12. Rincon-Silva N.G.; Moreno-Piraján J.C.; Giraldo L. Preparación de carbón activado a partir de semilla de Eucalipto para la adsorción de compuestos fenólicos monosustituídos. *Afinidad*, **2015**, *572*, 01-06.
13. Rincon-Silva N.G.; Moreno-Piraján J.C.; Giraldo L. Uso de semillas de eucalipto para descontaminar aguas residuales. *Hipótesis*. **2015**, *18*, 11-13.
14. Martín Martínez, J. Generalidades sobre adsorción física de gases y vapores en carbones. In J. Martín Martínez, Adsorción Física de Gases y Vapores por Carbones. pp. 5-40. Alicante, España: Secretariado de Publicaciones de la Universidad de Alicante, **1990**.
15. Lovera Garcia, R. Caracterización Textural de Adsorbentes. *Revista chilena de ingeniería*. **2003**, *6*, 24-28.

16. Rodríguez Reinoso, F.; Moreno-Pirajan, J.C. El Carbón Activado como Adsorbente Universal En Sólidos Porosos: preparación, Caracterización y Aplicaciones. pp. 1-43. Colombia, Bogotá: Ediciones Uniandes, **2007**.
17. Egerton R. Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and AEM, Alberta, Canada pp. 125-172. Springer, **2005**.
18. Tansel B.; Nagarajan, P. SEM study of phenolphthalein adsorption on granular activated Carbon. *Advances in Environmental Research*. **2004**, *8*, 411-415.
19. Boehm, H. P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*. **1994**, *5*, 759-769.
20. Boehm, H. P.; Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. *Carbon*. **2002**, *40*, 145-149.
21. Babic, B.M.; Milonjic, S.K.; Polovina, M.J.; Kaludierovic, B.V. Point of zero charge and intrinsic equilibrium constants of activated carbon. *Carbon*. **1999**, *37*, 477-481.
22. Moreno-Castilla, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon material. *Carbon*. **2004**, *42*, 83-94.
23. Mourao, P.A.M.; Carrott, P.J.M.; Ribeiro, M.M.L. Application of different equations to adsorption isotherms of phenolic compounds on activated carbons prepared from cork. *Carbon*. **2006**, *44*, 2422-2429.
24. Rincon-Silva, N.G.; Moreno-Piraján, J. C.; Giraldo, L. Thermodynamic study of adsorption of phenol, 4-chlorophenol and 4-nitrophenol on activated carbon obtained from eucalyptus seed. *J. Chem.* **2015**, *2015*, 01-12.
25. Stoeckli F.; Centeno T.A.; Donnet J.B.; Pusset N.; Papirer E. Characterization of industrial activated carbons by adsorption and immersion techniques and by STM. *Fuel*. **1995**, *74* (11), 1582-1588.
26. Menendez J. A.; On the use of calorimetric techniques for the characterization of carbons: A brief review. *Thermochim. Acta*. **1998**, *312* (1), 79-86.
27. Radovic L. R.; Moreno-Castilla C.; Rivera-Utrilla J. Carbon Materials as Adsorbents in Aqueous Solutions, Chemistry and Physics of Carbon. A Series of Advances, New York: Ed Marcel Dekker. pp. 293-297, **2000**.
28. Stoeckli F. Microporous carbons and their characterization: The present state of the art. *Carbon*. **1990**, *28* (1), 1-6.
29. Brasquet C.; Rousseau B.; Estrade-Szwarckopf, H; Cloirec P. Le. Observation of activated carbon fibers with SEM and AFM correlation with adsorption data in aqueous solution. *Carbon*, **2000**, *38*, 407-422.
30. Mojica-Sanchez, L.C., Ramirez-Gomez, W.M., Rincon-Silva, N.G., Blanco-Martinez, D.A., Giraldo, L.; Moreno-Pirajan J.C. Síntesis de carbón activado proveniente de semillas de Eucalipto por activación física y química. *Afinidad*, **2012**, *559*, 203-210.
31. Karagoz S.; Tay T.; Ucar S.; Erdem M. Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption. *Bioresour. Technol.* **2008**, *99*, 6214-6222.
32. Olivares-Marina, M.; Fernandez-Gonzalez, C.; Macias-Garcia, A.; Gomez-Serrano V. Preparation of activated carbon from cherry stones by physical activation in air. Influence of the chemical carbonisation with H₂SO₄. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. **2012**, *94*, 131-137.
33. Denoyel R.; Fernandez-Colinas J.; Grillet Y.; Rouquerol J. Assessment of the surface area and microporosity of activated charcoals from immersion calorimetry and nitrogen adsorption data. *Langmuir*. **1993**, *9* (2), 515-518.
34. Molina-Sabio M.; Nakagawa Y.; Rodríguez-Reinoso F. Possible errors in microporosity in chemically activated carbon deduced from immersion calorimetry. *Carbon*, **2008**, *46* (2), 329-334.
35. Carey, F.A. Advanced Organic Chemistry Part A: Structure and Mechanisms, Fifth Edition, University of Virginia: pp. 339-447, Springer Science Business Media **2007**.
36. Rincon-Silva N.G.; Moreno-Piraján J.C.; Giraldo L. Equilibrium, kinetics and thermodynamics study of phenols adsorption onto activated carbon obtained from lignocellulosic material (Eucalyptus Globulus labill seed). *J. International Adsorption Society*. **2016**, *22* (3), 33-48.
37. Adewuyi A.; Göpfert A.; Adewuyi O.A.; Wolff T. Adsorption of 2-chlorophenol onto the surface of underutilized seed of Adenopus breviflorus: A potential means of treating waste water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. **2016**, *4*, 664-672
38. Lorenc-Grabowska E.; Diez M.A.; Gryglewicz G. Influence of pore size distribution on the adsorption of phenol on PET-based activated carbons. *J. Colloid Interface Sci.* **2016**, *469*, 205-212.