

# Relación entre la capacidad de adsorción y la entalpía de inmersión de carbones activados modificados químicamente en soluciones acuosas de metilparabeno

A.R. Moreno-Marenco<sup>1</sup>, L. Giraldo<sup>1</sup> y J.C. Moreno-Piraján<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Colombia.

Cra. 30 No 45-03. Bogotá, Colombia.

<sup>2</sup> Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Grupo de Investigación en Sólidos Porosos y Calorimetría.

Universidad de los Andes. Cra. 1 No 18A-10. Bogotá, Colombia

*Relationship between the adsorption capacity and the immersion enthalpy of chemically modified activated carbons on aqueous solutions of methylparaben*

*Relació entre la capacitat d'adsorció i l'entalpia d'immersió de carbons activats modificats químicament en solucions aquoses de metilparabè*

RECEIVED: 14 JANUARY 2019; REVISED: 6 MARCH 2019; ACCEPTED: 18 MARCH 2019

## SUMMARY

Adsorption of methylparaben (MePB) was studied in a series of activated carbons obtained from African palm shells (*Elaeis guineensis*) as lignocellulosic precursor using chemical activation with calcium, magnesium and copper salts at different concentrations and physical activation with CO<sub>2</sub> at 973 K. The results are correlated with textural parameters and chemical characteristics, finding adsorption capacities between 5.9 mg.g<sup>-1</sup> and 14.4 mg.g<sup>-1</sup>. The highest value corresponds to the activated carbon with the highest content of surface acid sites (0.46 mmol.g<sup>-1</sup>) and lowest point of zero charge pH<sub>PZC</sub>, which shows the influence of surface chemistry on the adsorption process.

The immersion enthalpies of activated carbons in MePB are related to the content of oxygenated groups and are directly related to acid sites, which indicates that the adsorbate-adsorbent interactions are favored by the presence of these, with interaction enthalpies that vary between 11.1 J.g<sup>-1</sup> and -2.52 J.g<sup>-1</sup>, showing that the process can be both endothermic and exothermic. This behavior is related to the competition that occurs between the MePB and the solvent molecules by the surface groups in the activated carbons.

**Keywords:** Activated carbon; immersion enthalpy; chemical activation; methylparaben

## RESUMEN

Se estudió la adsorción de metilparabeno (MePB) en una serie de carbones activados que se obtienen partiendo de cuesco de palma africana (*Elaeis guineensis*) como precursor lignocelulósico empleando activación química con sales de calcio, magnesio y cobre a diferentes concentraciones y activación física con CO<sub>2</sub> a 973 K. Los resultados se correlacionan con los parámetros texturales y las características químicas, encontrando capacidades de adsorción entre 5,9 mg. g<sup>-1</sup> y 14,4 mg.g<sup>-1</sup>. El mayor valor corresponde al carbón activado con el mayor contenido de sitios ácidos superficiales (0,46 mmol.g<sup>-1</sup>) y menor punto de carga cero pH<sub>PZC</sub>, lo que muestra la influencia de la química superficial en el proceso de adsorción.

Las entalpías de inmersión de los carbones activados en MePB se relacionan con el contenido de grupos oxigenados y se encuentra una relación directa con los sitios ácidos, lo que indica que las interacciones entre adsorbato-adsorbente están favorecidas por la presencia de estos, con entalpías de interacción que varían entre 11,1 J.g<sup>-1</sup> y -2,52 J.g<sup>-1</sup>, mostrando que el proceso puede ser tanto endotérmico como exotérmico. Este comportamiento se relaciona con la competencia que se presenta entre el MePB y las moléculas del solvente por los grupos superficiales en los carbones activados.

\*Corresponding author: jumoreno@uniandes.edu.co

**Palabras clave:** Carbón activado; entalpía de inmersión; activación química; metilparabeno

## RESUM

Es va estudiar l'adsorció de metilparabè (MePB) en una sèrie de carbons activats que s'obtenen partint de pinyol de palma africana (*Elaeis guineensis*) com a precursor lignocel·lulòsic emprant activació química amb sals de calci, magnesi i coure a diferents concentracions i activació física amb CO<sub>2</sub> a 973 K. Els resultats es correlacionen amb els paràmetres texturals i les característiques químiques, trobant capacitats d'adsorció entre 5,9 mg·g<sup>-1</sup> i 14,4 mg·g<sup>-1</sup>. El major valor correspon al carbó activat amb el major contingut de llocs àcids superficials (0,46 mmol·g<sup>-1</sup>) i menor punt de càrrega zero pH<sub>PZC</sub>, el que mostra la influència de la química superficial en el procés d'adsorció.

Les entalpies de immersió dels carbons activats en MePB es relacionen amb el contingut de grups oxigenats i es troba una relació directa amb els llocs àcids, el que indica que les interaccions entre adsorbat-adsorbent estan afavorides per la presència d'aquests, amb entalpies de interacció que varien entre 11,1 Jg<sup>-1</sup> i -2,52 Jg<sup>-1</sup>, mostrant que el procés pot ser tant endotèrmic com exotèrmic. Aquest comportament es relaciona amb la competència que es presenta entre el MePB i les molècules de solvent pels grups superficials en els carbons activats.

**Paraules clau:** Carbó activat; entalpia d'immersió; activació química; metilparabè.

## INTRODUCCIÓN

En la actualidad existe un creciente interés por el estudio de una serie de compuestos químicos denominados contaminantes emergentes, que potencialmente pueden causar efectos nocivos a la salud humana y al medioambiente<sup>1</sup>. Aunque su presencia en el medio ambiente no es nueva, sí lo es la preocupación por las consecuencias que pueda tener su presencia, dado que muchos de ellos son clasificados como disruptores endocrinos<sup>2,3</sup> inhibiendo la actividad normal del sistema hormonal en animales y seres humanos. Dentro de este tipo de contaminantes se encuentra el metilparabeno (MePB), dado que su uso se encuentra ampliamente distribuido en una serie de productos de cuidado personal, por sus propiedades como conservante ante la presencia de microorganismos. Presenta moderada solubilidad en agua (2,50 x 10<sup>3</sup> mg·L<sup>-1</sup>) y un pKa de 8,17 por lo que en ambientes acuáticos se encuentran en su forma de ácido libre<sup>4</sup>.

La adsorción sobre carbón activado de distintos compuestos orgánicos ha sido ampliamente estudiada y se ha convertido en una alternativa viable para la remoción de diversos contaminantes en aguas<sup>5-7</sup>. Una característica importante de los carbones activados es su capacidad de adsorción la cual depende de la naturaleza inherente del precursor, así como del

proceso de manufactura. Esto es determinado por las condiciones de activación tales como agente activante, tiempo y temperatura de activación. Por ello, el área superficial y porosidad varían ampliamente de un carbón activado a otro. Hay que tener en cuenta que, aunque la mayor parte de la adsorción ocurre en los microporos, los mesoporos y macroporos son importantes en los carbones activados porque son los que facilitan el acceso de las especies que se van a adsorber al interior de la partícula y a los microporos. Sin embargo, las propiedades adsorbentes de un carbón activado no sólo están definidas por su estructura porosa, sino también por su naturaleza química<sup>8</sup>.

La interacción adsorbato-adsorbente en la adsorción física es función de la polaridad de la superficie del sólido y del adsorbivo, entendido como el soluto en el seno de la solución que es potencialmente capaz de ser adsorbido. El principal carácter apolar de la superficie del carbón activado favorecerá la adsorción de moléculas no polares por un mecanismo inespecífico, pero la adsorción de moléculas polares puede incrementarse por una adecuada modificación de la naturaleza química de las superficie del carbón, lo cual producirá un incremento en las interacciones adsorbivo-superficie<sup>8</sup>. Estas interacciones pueden estudiarse a través de la determinación de la entalpía de inmersión del carbón activado en una solución escogida.

La calorimetría es una técnica que permite obtener información correspondiente a la cantidad de calor que se involucra en un determinado proceso y está relacionado con el contenido energético del sistema que se estudia, debido a las interacciones que se establecen cuando la superficie de un sólido está completamente inmersa en un líquido<sup>9</sup>, la intensidad del efecto permite establecer la relación entre las diferentes características de los sólidos porosos<sup>10</sup>.

Dependiendo de la naturaleza del líquido de inmersión es posible obtener información sobre las interacciones con la superficie química, las cuales son de tipo específico y por lo tanto de diferente magnitud que cuando se usa un solvente no interactuante<sup>11,12</sup> the use of calorimetric techniques to characterize different carbon materials is reviewed. The focus of the review is on the use of calorimetric techniques to assess chemical properties of carbons (e.g. nature of surface groups, hydrophobic/hydrophilic character, acidic/basic behavior, etc.. A temperatura y presión constantes se expresa como la entalpía de inmersión<sup>13</sup> y es posible determinarla a partir de la ecuación (1):

$$-\Delta H_{imm} = \frac{Q_{imm}(J)}{\text{masa de la muestra (g)}} \quad (1)$$

Donde Q<sub>imm</sub> corresponde a la cantidad de calor que se determina por medio de la calorimetría de inmersión.

Dentro de los precursores más utilizados para la obtención de carbones activados se encuentran los residuos lignocelulósicos por su elevado contenido de carbono, gran disponibilidad y bajo coste, como lo es el cuesco de palma africana (*Elaeis guineensis*)<sup>14,15</sup>. Así mismo, la activación con agentes químicos ha tenido gran influencia en el desarrollo de porosidad y características superficiales en los carbones activados producidos. La activa-

ción con sales metálicas deshidratantes como el cloruro de calcio, cloruro de magnesio y nitrato de cobre (II) han sido menos estudiadas en comparación con  $H_3PO_4$ , KOH y  $ZnCl_2$ , sin embargo, se han realizado trabajos que evidencian el desarrollo de micro-mesoporosidad<sup>15,16</sup> que favorecen el proceso de adsorción.

En este trabajo se presentan los resultados de la preparación de 5 carbones activados obtenidos a partir de cuesco de palma africana, por activación química con soluciones de sales de  $CaCl_2$ ,  $MgCl_2$  y  $Cu(NO_3)_2$  a diferentes concentraciones, seguido de una activación con  $CO_2$  a 973 K y su efecto sobre la adsorción de MePB desde solución acuosa. Se relacionaron los parámetros fisicoquímicos de los carbones activados obtenidos de las isothermas de adsorción de  $N_2$ , acidez y basicidad total y  $pH_{pZC}$  con las entalpías de inmersión de los sólidos en diferentes líquidos y el ajuste de los datos de las isothermas de adsorción a los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Preparación de los carbones activados

Los carbones activados fueron preparados a partir de cuesco de palma africana, el cual fue sometido a un proceso de molienda y tamizaje hasta un tamaño de partícula de aproximadamente 4 mm, seguido de lavado para retirar impurezas. La muestra limpia fue dividida en 5 partes las cuales fueron impregnadas con soluciones acuosas de  $CaCl_2$ ,  $MgCl_2$  (1 y 2 %p/v) y  $Cu(NO_3)_2$  (2 %p/v) respectivamente, en un baño termostatao a 358 K durante 48 h. La carbonización de las muestras impregnadas se realizó en un horno horizontal Carbolite, utilizando una celda de cuarzo, con un flujo de  $CO_2$  de  $110 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , con una velocidad de calentamiento de  $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  hasta 973 K por 6 h. Después de la activación los carbones fueron lavados con HCl al 5% con el fin de remover las sales remanentes, seguido de un lavado final con agua hasta pH neutro 16. Las muestras se identificarán como granular (G) seguido de C, M o Cu en función del agente activante y la concentración utilizada (GC1, GC2, GM1, GM2 y GCu2).

### Caracterización textural

Los parámetros texturales de los carbones activados se determinaron por adsorción de  $N_2$  a 77 K, usando un equipo automático Autosorb 3B Quantachrome. El área superficial aparente ( $S_{BET}$ ) fue evaluada por aplicación del modelo BET, el volumen de microporo ( $V_o$ ) fue calculado aplicando la ecuación de Dubinin-Radushkevich (D-R), el volumen total ( $V_T$ ) fue obtenido de la cantidad adsorbida a  $P/P_o$  de 0,99 y el volumen de mesoporo ( $V_{meso}$ ) fue obtenido como la diferencia entre esos dos valores.

### Caracterización química

#### Titulación de Boehm

La determinación de la acidez y basicidad total se realizó por el método Boehm<sup>17,18</sup>, en este se pesan 0,500 g

del carbón activado y se mezclan con 25 mL de solución de NaOH 0,05 M y HCl 0,05 M, respectivamente. Las soluciones se mantienen en agitación a 18 °C durante 5 días y transcurrido el tiempo se titula una alícuota de cada solución sobrenadante con las respectivas soluciones de ácido o base estandarizadas en un titulador automático Shott TitroLine Alpha-Plus.

#### Punto de carga cero

El pH en el punto de carga cero ( $pH_{pZC}$ ) se determinó por el método de titulación de masas<sup>19</sup> pesando entre 0,010 y 0,600 g de cada uno de los carbones activados y adicionando 10 mL de una solución de NaCl 0,1 M. Las mezclas se dejan en agitación durante 48 horas a 25 °C. Posteriormente se mide el pH de cada una de las mezclas y el punto de carga cero se determina como el pH al cual tiende la curva de pH en función de la concentración de la muestra en suspensión.

### Caracterización entálpica

Las entalpías de inmersión de los carbones activados se determinaron empleando como líquidos de mojado: agua, benceno y la solución acuosa de MePB ( $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) en un microcalorímetro de conducción de calor tipo Calvet de construcción local, con una celda calorimétrica de acero inoxidable. Se pesan alrededor de 0,100 g de cada carbón activado en una ampollita de vidrio que se ubica en la celda calorimétrica que contiene 10 mL del líquido de mojado, el potencial eléctrico se mide por aproximadamente 40 minutos hasta obtener una línea base estable, se realiza la inmersión de la muestra y se registra el aumento de potencial en función del tiempo, producto del mojado del sólido hasta que regrese nuevamente a la línea base. Finalmente se realiza la calibración eléctrica mediante el suministro de un trabajo eléctrico conocido a la celda calorimétrica<sup>20,21</sup>.

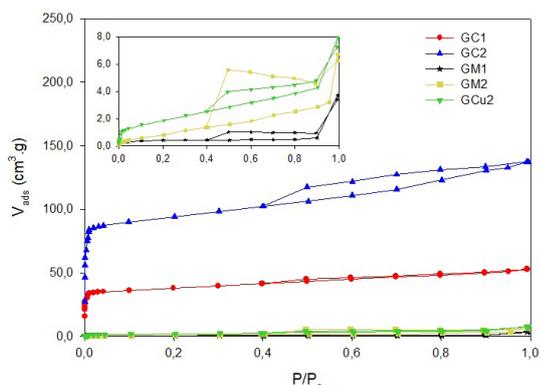
### Isothermas de adsorción en solución acuosa

Se prepararon 5 soluciones de concentración conocida entre  $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  y  $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  partiendo de una solución patrón de MePB ( $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) grado analítico marca Alfa Aesar con pureza del 99%. Las isothermas se obtuvieron pesando 0,1 g de cada carbón activado en recipientes plásticos y se adicionaron 25 mL de las soluciones acuosas estándar del MePB, según corresponda, manteniendo bajo agitación y 18 °C durante 3 semanas para asegurar el equilibrio. Transcurrido el tiempo se determinó la concentración residual por espectrofotometría UV-Vis a la longitud de onda analítica de 254 nm, en un espectrofotómetro ThermoElectron Genesys 10uv.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se presentan las isothermas de adsorción de nitrógeno a 77 K para los carbones activados. Las muestras impregnadas con calcio (GC1 y GC2) manifiestan un comportamiento compuesto por las isothermas tipo I y II, mostrando una adsorción más pronunciada a bajas presiones relativas correspon-

diente al llenado de los microporos, mientras que a altas presiones se presenta la condensación capilar, acompañada de un bucle de histéresis tipo H4 característico de carbones micro-mesoporosos<sup>22</sup>, asociados con poros tipo rendija y una distribución de tamaño de poro principalmente en el rango de los microporos<sup>23</sup>. Dado que GC2 posee una isoterma con un mayor gradiente y un incremento más marcado en la cantidad adsorbida sugiere que este carbón posee una porosidad más desarrollada que GC1.



**Figura 1.** Isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K.

Los carbones impregnados con magnesio y cobre (GM1, GM2 y GCu2) no se identifican de forma clara con uno de los tipos de isotermas de acuerdo con la clasificación de la IUPAC. Sin embargo, dado que presentan bucles de histéresis más pronunciados con una combinación entre los tipos H2 y H3, se pueden asociar con materiales mesoporosos, relacionados con estructuras porosas más complejas y a la presencia de poros tipo cuello de botella<sup>22</sup> o poros irregulares, aunque las isotermas muestran una muy baja adsorción de nitrógeno, lo cual sugiere que se presentó el colapso o destrucción de la estructura porosa durante el proceso de obtención.

Las afirmaciones en cuanto al tipo de porosidad que presentan los carbones se corroboran con el ajuste de los datos experimentales de las isotermas de adsorción de nitrógeno a las isotermas teóricas modeladas utilizando los modelos DFT que comprenden la Teoría de funcionales de densidad no localizados (NLDFT) y la Teoría de funcionales de densidad para sólidos enfriados (QSDF), donde los mejores ajustes se obtuvieron para el modelo QSDF considerando una morfología de poro tipo rendija/cilindro con porcentajes de error entre 0,58% y 3,97%, dado que este modelo tiene en cuenta la heterogeneidad geométrica de la superficie<sup>22</sup>.

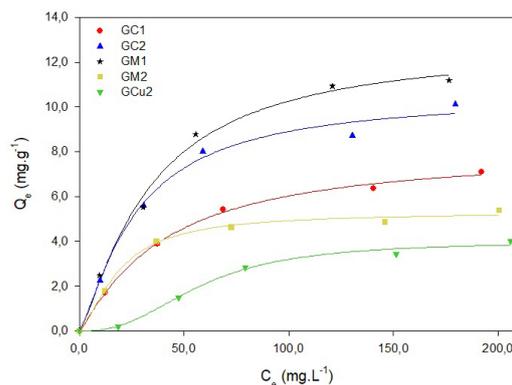
**Tabla 1.** Parámetros texturales de los carbones activados a partir de las isotermas de N<sub>2</sub> a 77 K.

CAG	BET		DR			
	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	C	V <sub>T</sub> (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	V <sub>o</sub> (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	V <sub>meso</sub> (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	E (KJ.mol <sup>-1</sup> )
GC1	150	1963,41	0,082	0,056	0,026	36,67
GC2	375	1339,84	0,210	0,14	0,073	33,27
GM1	2	131,89	0,006	0,001	0,005	10,12
GM2	4	41,38	0,010	0,001	0,009	7,76
GCu2	7	72,07	0,012	0,004	0,008	7,77

En la Tabla 1 se presentan los resultados obtenidos de la caracterización textural de los carbones activados bajo estudio, donde se evidencia que la disminución en la concentración de las sales de activación produce una disminución en la capacidad de adsorción de nitrógeno y en sus características texturales. Estos resultados pueden explicarse si se tiene en cuenta que el incremento en la concentración de las sales provoca una mayor remoción de átomos de carbono del precursor lignocelulósico lo que genera una mayor porosidad en el material<sup>16,24</sup>, aunque se evidencia que sus efectos son moderados debido también a las bajas concentraciones empleadas y por lo tanto se obtienen bajos valores de áreas superficiales y volúmenes de poro.

Con relación a la naturaleza de los metales empleados en la activación donde los mayores valores de área superficial y volumen de poro corresponden a la muestra GC2 con valores de 375 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> y 0,21 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> respectivamente, debido al mayor radio atómico que posee el calcio (0,197 nm) respecto al magnesio (0,160 nm) y el cobre (0,128 nm).

También se evidencia que el tratamiento de activación con calcio desarrolla carbones principalmente microporosos con una contribución de mesoporosidad que favorece el proceso de adsorción como se presenta en las Figuras 2 y 3 para los carbones activados GC1 y GC2.



**Figura 2.** Isotermas de adsorción de MePB.

La Figura 2 muestra las isotermas de adsorción de MePB en los carbones activados, donde es posible observar que los carbones que favorecen la adsorción son en orden GM1 > GC2 > GC1 > GM2 > GCu2; los datos experimentales fueron ajustados a los modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich y Sips.

Los parámetros se presentan en la Tabla 2, mostrando que el modelo de Langmuir tiene una mayor correlación con los datos que el modelo de Freundlich, lo que refleja una adsorción en monocapa. Por otro lado, también se muestra que los datos se ajustan mejor al modelo de tres parámetros de Sips que incluye el parámetro nS que representa la heterogeneidad del sistema, el cual indica que la adsorción se presenta en un sistema más heterogéneo que el que propone sólo el modelo de Langmuir, como se puede corroborar por el buen ajuste al modelo de Freundlich. Esta heterogeneidad del sistema puede provenir tanto del adsorbente como del adsorbato o bien de la combinación de ambos<sup>25</sup>

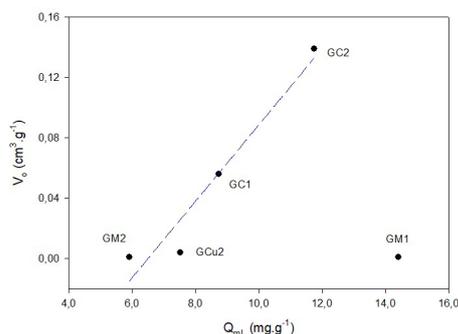
**Tabla 2.** Parámetros de ajuste a los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips de los datos de adsorción del MePB.

Langmuir	Parámetro	GC1	GC2	GM1	GM2	GCu2
	$q_e = \frac{Q_{mL}K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$Q_{mL}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	8,738	11,743	14,415	5,909
	$K_L$ (L.mg <sup>-1</sup> )	0,021	0,030	0,023	0,045	0,006
	$r^2$	0,997	0,989	0,992	0,987	0,962
Freundlich	$K_F$ (mg.g <sup>-1</sup> )(L.mg <sup>-1</sup> ) <sup>n<sub>F</sub>-1</sup>	0,812	1,422	1,374	1,227	0,113
	$n_F$	2,39	2,62	2,38	3,50	1,47
	$r^2$	0,976	0,958	0,960	0,949	0,940
Sips	$Q_{mS}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	8,122	10,550	12,828	5,300	3,987
	$K_S$ (L.mg <sup>-1</sup> )	0,015	0,014	0,012	0,012	3,65*10 <sup>-5</sup>
	$n_S$	0,88	0,78	0,79	0,66	0,40
	$r^2$	0,998	0,992	0,994	0,995	0,994
$q_e = \frac{Q_{mS}K_S C_e^{1/n_S}}{1 + K_S C_e^{1/n_S}}$						

**Tabla 3.** Caracterización de los carbones activados.

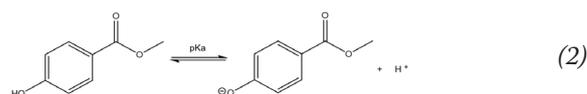
CAG	Caracterización química			Caracterización calorimétrica				
	Concentración grupos Básicos (mmol.g <sup>-1</sup> )	Concentración grupos Ácidos (mmol.g <sup>-1</sup> )	pH <sub>PZC</sub>	-ΔH <sub>inm Bz</sub> (J.g <sup>-1</sup> )	-ΔH <sub>inm H2O</sub> (J.g <sup>-1</sup> )	-ΔH <sub>inm MePB200</sub> (J.g <sup>-1</sup> )	ΔH <sub>int</sub> (J.g <sup>-1</sup> )	HF <sub>b</sub>
GC1	0,12	0,18	7,4	10,9	11,2	7,18	4,02	0,97
GC2	0,13	0,20	7,2	13,3	10,4	8,12	2,28	1,27
GM1	0,014	0,46	5,6	8,71	16,4	5,33	11,1	0,53
GM2	0,045	0,050	7,3	26,3	9,95	10,2	-0,25	2,64
GCu2	0,077	0,055	7,3	15,1	6,39	8,91	-2,52	2,36

En la Figura 3 se muestra la relación entre el volumen de microporo con la capacidad máxima de adsorción y observa que el tratamiento de activación con calcio favorece el proceso de adsorción, dado que la mesoporosidad desarrollada permite el ingreso de las moléculas a través de la red porosa hasta los centros activos en los microporos, mientras que los tratamientos con magnesio y cobre a las condiciones experimentales desfavorecen la adsorción, dado que se presenta el colapso de la estructura microporosa. Sin embargo, la mayor adsorción que presenta GM1 puede estar relacionada con el mayor contenido de grupos ácidos como se muestra en la Tabla 3 y se explica más adelante.



**Figura 3.** Relación entre el volumen de microporo y la capacidad máxima de adsorción.

En la Tabla 3 se presentan las características químicas de los carbones en estudio mostrando un carácter débilmente básico, cercano a la neutralidad para todas las muestras excepto para GM1 que posee un carácter ácido, por lo tanto, tiene un mayor carácter hidrofílico debido a la presencia de grupos oxigenados capaces de formar puentes de hidrógeno con el solvente.



Por otro lado, el pH de las soluciones en equilibrio fue de 7,4 para las muestras GC1, GC2 y GM2, por consiguiente, estos carbones no presentan una carga neta en su superficie y sólo el 14% del MePB se encuentra ionizado en función de su pKa como se muestra en la ec. 2. Por su parte la muestra GM1 se encuentra cargada negativamente, resultado de la disociación de los complejos oxigenados superficiales de carácter ácido como los grupos carboxílicos y fenólicos, que actúan como ácidos de Brönsted<sup>26</sup>, mientras que el 85% del MePB se encuentra no ionizado, capaz de generar interacciones tipo donador-aceptor con la superficie del carbón. Para la muestra GCu2 el pH de la solución fue de 6,7 por consiguiente posee carga positiva, indicando que los grupos superficiales están protonados y sólo un 3% del MePB se presenta en su forma fenolato. El origen de la carga positiva puede ser debida a los complejos oxigenados de carácter básico como pironas y cromenos o a la existencia de regiones enriquecidas de electrones en las capas grafénicas que actúan como bases de Lewis<sup>26</sup>.

La caracterización calorimétrica mediante la entalpía de inmersión de los carbones activados en benceno, agua y la solución acuosa de MePB a una concentración de 200 mg.L<sup>-1</sup> se presenta en la Tabla 3. Dichos valores provienen de las determinaciones calorimétricas, las cuales se realizaron por triplicado y presentan desviaciones estándar entre 0,15 y 1,79 J.g<sup>-1</sup>. También se reportan el factor hidrofóbico (HF<sub>b</sub>) obtenido como la relación entre la entalpía de inmersión en benceno y agua.

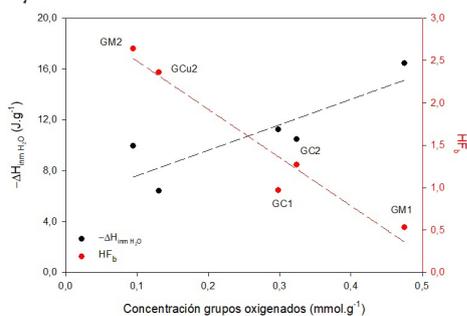
La ecuación 3 describe la entalpía de inmersión en términos de las interacciones que ocurren en el sistema <sup>27</sup>.

$$\Delta H_{imm} = \Delta H_{ads-CAG} + \Delta H_{solv-CAG} + \Delta H_{solv-solv} \quad (3)$$

Donde  $\Delta H_{Hads-CAG}$  representa las interacciones adsorbato-carbón activado,  $\Delta H_{solv-CAG}$  las interacciones solvente-carbón activado y  $\Delta H_{solv-solv}$  las interacciones solvente-solvente. Las interacciones adsorbato-adsorbato pueden ser despreciadas.

Se evidencia que las entalpías de inmersión obtenidas para todos los carbones activados en cada uno de los líquidos de mojado son de carácter exotérmico, donde el benceno siendo un compuesto apolar presenta los mayores valores de entalpía de inmersión para  $GM2 > GCu2 > GC2$ , puesto que al poner en contacto este compuesto aromático con el carbón activado, implica la interacción de las regiones con alta densidad electrónica ubicadas en las capas grafénicas con los electrones  $\pi$  de la molécula <sup>26,28</sup>.

Los valores de la entalpía de inmersión en agua son indicativos del cambio en la química superficial <sup>29</sup>, producto de la preparación de los carbones activados. A medida que aumenta la cantidad de grupos funcionales oxigenados las interacciones solvente-adsorbente se incrementan y conducen a un decrecimiento en el factor hidrofóbico, producto de la generación de interacciones específicas con el agua <sup>29,30</sup> como se muestra en la Figura 4 (las líneas señalan la tendencia de los puntos experimentales), debido a la mayor hidrofiliidad que presentan  $GM1 > GC2 > GC1$ . En tanto que  $GC2$  y  $GCu2$  presentan una mayor hidrofobicidad, lo que genera una menor interacción con el solvente. Por lo tanto, se concluye que el carácter hidrofóbico de los carbones disminuye a medida que la concentración de los grupos funcionales oxigenados presentes en la superficie se incrementa, dado por el contenido de contenido de grupos ácidos y básicos, lo cual favorece la adsorción de MePB por el establecimiento de interacciones específicas. El carácter ácido de los carbones activados se relaciona con la presencia de ácidos carboxílicos, anhídridos, lactonas, fenoles y compuestos carbonílicos, los cuales son cuantificados a partir de la titulación con bases de diferente fortaleza. Mientras que el carácter básico se relaciona con la presencia grupos oxigenados con estructuras tipo pirona y cromo <sup>31</sup>.



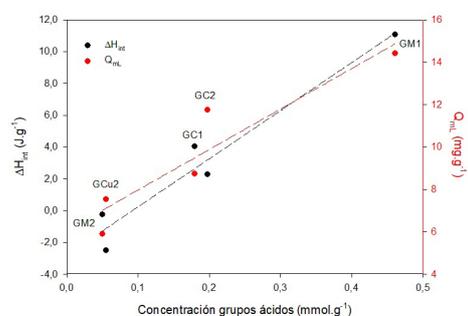
**Figura 4.** Relación entre la concentración de grupos oxigenados con la entalpía de inmersión en agua y el factor hidrofóbico.

La entalpía de interacción corresponde a la energía producida por el contacto entre el adsorbato y el adsorbente, despreciando también las interacciones solvente-solvente y es determinada por la Ley de Hess a partir de la entalpía de inmersión y las interacciones solvente-carbón activado.

$$\Delta H_{int} = \Delta H_{ads-CAG} = \Delta H_{imm} - \Delta H_{solv-CAG} \quad (4)$$

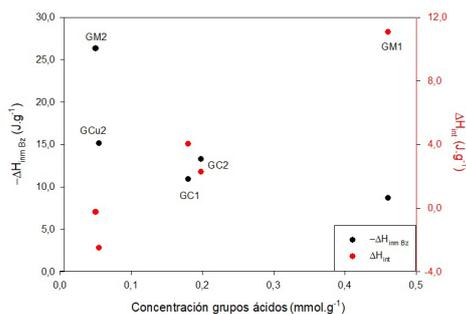
En la Tabla 3 también se reportan estos valores e indican que el proceso de adsorción de MePB es endotérmico para  $GC1$ ,  $GC2$  y  $GM1$ , por lo tanto, se necesita una mayor cantidad de energía para desplazar las moléculas de agua de la superficie del adsorbente para que este pueda interactuar con el soluto. Una vez que se suministra el requerimiento energético para desplazar las moléculas de agua de la superficie se presenta una alta interacción entre el MePB y la superficie del carbón activado  $GM1$ , que se asocia con el mayor contenido de grupos ácidos que favorecen la adsorción sobre este carbón, como se presenta en la Figura 5, donde se muestra que la adsorción de MePB está relacionada con la interacción que se presenta entre el adsorbato y el carbón activado a través de su contenido de grupos ácidos.

En tanto que el proceso es exotérmico para  $GM2$  y  $GCu2$ , indicando que no se requiere de energía para desplazar las moléculas de agua de la superficie de estos carbones, favorecido a la vez por el menor contenido de grupos oxigenados y el mayor factor hidrofóbico que contribuye a las interacciones no específicas que se presentan.



**Figura 5.** Relación entre la concentración de grupos ácidos con la entalpía de interacción y la capacidad máxima de adsorción.

En la Figura 6 se muestra la relación que existe entre la concentración de grupos ácidos con la entalpía de inmersión en benceno y la entalpía de interacción. Los resultados están de acuerdo con los argumentos presentados anteriormente, donde la mayor adsorción que presenta  $GM1$  está asociada a las interacciones específicas tipo donador-aceptor y formación de puentes de hidrógeno que se presentan entre el MePB y los grupos ácidos presentes en la superficie de este carbón, más que a las interacciones hidrofóbicas tipo  $\pi$ - $\pi$  que se presentan entre el anillo aromático del MePB y los electrones  $\pi$  de las capas grafénicas del carbón activado.



**Figura 6.** Relación entre la concentración de grupos ácidos con la entalpía de inmersión en benceno y la entalpía de interacción.

Mientras que para GM2 y GCu2 las menores adsorciones pueden ser atribuidas a las menores interacciones específicas que se presentan entre el grupo Ar-OH del MePB y los grupos ácidos presentes en menor cantidad en la superficie de estos carbones y aunque se presentan más interacciones no específicas tipo  $\pi$ - $\pi$ , dada la baja área superficial que exhiben estas muestras se tiene una menor cantidad de superficie expuesta para que se den este tipo de interacciones.

La adsorción en las muestras GC1 y GC2 puede relacionarse con las mayores áreas superficiales aparentes asociadas a una mayor cantidad de regiones hidrofóbicas disponibles para interactuar con el anillo aromático del MePB, disminuyendo las interacciones con el solvente.

## CONCLUSIONES

Este estudio permitió observar el efecto térmico producido entre los carbones activos modificados químicamente con sales metálicas de calcio, magnesio y cobre y el MePB, por efecto de su química superficial. Se evidenció que la adsorción del MePB en los carbones estudiados está relacionada con el tipo de interacciones adsorbato-adsorbente que se presentaron, alcanzando capacidades de adsorción entre 14,4 mg.g<sup>-1</sup> y 5,9 mg.g<sup>-1</sup> en el orden GM1 > GC2 > GC1 > GCu2 > GM2.

Se determinó que GM1 presenta la mayor entalpía de interacción con el MePB (11,1 J.g<sup>-1</sup>), mostrando que el proceso es el más endotérmico, dado que requiere una mayor cantidad de energía para desplazar las moléculas del solvente que a su vez se encuentran interactuando con el mayor contenido de grupos ácidos que posee este carbón, por lo tanto, priman las interacciones específicas entre el MePB con el carbón activado sobre las no específicas entre los electrones  $\pi$  del anillo aromático del MePB y aquellos de las capas grafénicas, que a su vez favorecen el proceso de adsorción. Indicando así mismo que el proceso de adsorción del MePB se verá favorecido con un aumento en la temperatura.

En tanto que GM2 y GCu2 presentan bajas entalpías de interacción con el MePB (-0,250 J.g<sup>-1</sup> y -2,52 J.g<sup>-1</sup>, respectivamente) mostrando que el proceso es exotér-

mico y se presenta un efecto contrario al ya mencionado con GM1, donde se presentan pocas interacciones específicas y sumado a su baja área exhibida también se presentan pocas interacciones inespecíficas, por lo tanto se desfavorece la adsorción.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al convenio marco entre la Universidad Nacional de Colombia y la Universidad de los Andes y al Acta de Acuerdo entre los Departamentos de Química de las dos universidades.

## REFERENCIAS

- Schriks, M.; Heringa, M. B.; van der Kooi, M. M. E.; de Voogt, P.; van Wezel, A. P. Toxicological Relevance of Emerging Contaminants for Drinking Water Quality. *Water Res.* 2010, **44** (2), 461–476.
- OW/ORD Emerging Contaminants Workgroup. *Aquatic Life Criteria for Contaminants of Emerging Concern. Part I General Challenges and Recommendations*; 2008.
- Pal, A.; He, Y.; Jekel, M.; Reinhard, M.; Gin, K. Y. H. Emerging Contaminants of Public Health Significance as Water Quality Indicator Compounds in the Urban Water Cycle. *Environ. Int.* 2014, **71**, 46–62.
- Błędzka, D.; Gromadzińska, J.; Wąsowicz, W. Parabens. From Environmental Studies to Human Health. *Environ. Int.* 2014, **67**, 27–42.
- Goel, J.; Kadirvelu, K.; Rajagopal, C.; Kumar, V. Removal of Lead (II) by Adsorption Using Treated Granular Activated Carbon: Batch and Column Studies. *J. Hazard. Mater.* 2005, **125**, 211–220.
- da Silva Lacerda, V.; López-Sotelo, J. B.; Correia-Guimarães, A.; Hernández-Navarro, S.; Sánchez-Báscos, M.; Navas-Gracia, L. M.; Martín-Ramos, P.; Martín-Gil, J. Rhodamine B Removal with Activated Carbons Obtained from Lignocellulosic Waste. *J. Environ. Manage.* 2015, **155**, 67–76.
- Wu, S. H.; Pendleton, P. Adsorption of Anionic Surfactant by Activated Carbon: Effect of Surface Chemistry, Ionic Strength, and Hydrophobicity. *J. Colloid Interface Sci.* 2001, **243**, 306–315.
- Rodríguez-Reinoso, F.; Molina-Sabio, M. Textural and Chemical Characterization of Microporous Carbons. *Adv. Colloid Interface Sci.* 1998, **76–77**, 271–294.
- Rouquerol, J.; Rouquerol, F.; Llewellyn, P.; Maurin, G.; Sing, K. Adsorption at the Liquid-Solid Interface: Thermodynamics and Methodology. *In Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*; Academic Press, 2013; pp 118–157.
- Giraldo, L.; Moreno-Piraján, J. C. Calorimetric Determination of Activated Carbons in Aqueous

- Solutions. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2007**, 89 (2), 589–594.
11. Menéndez, J. A. On the Use of Calorimetric Techniques for the Characterization of Carbons: A Brief Review. *Thermochim. Acta* **1998**, 312 (1–2), 79–86.
  12. Lopez-Ramon, M. V.; Stoeckli, F.; Moreno-Castilla, C.; Carrasco-Marin, F. On the Characterization of Acidic and Basic Surface Sites on Carbons by Various Techniques. *Carbon N. Y.* **1999**, 37, 1215–1221.
  13. Silvestre-Albero, J.; Gómez de Salazar, C.; Sepúlveda-Escribano, A.; Rodríguez-Reinoso, F. Characterization of Microporous Solids by Immersion Calorimetry. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2001**, 187, 151–165.
  14. Tan, I.; Ahmad, A.; Hameed, B. Adsorption of Basic Dye Using Activated Carbon Prepared from Oil Palm Shell: Batch and Fixed Bed Studies. *Desalination* **2008**, 225, 13–28.
  15. Acevedo, S.; Giraldo, L.; Moreno-Piraján, J. C. Adsorption of CO<sub>2</sub> onto Activated Carbons Prepared by Chemical Activation with Metallic Salts. *Int. J. Chem. React. Eng.* **2017**, 15, 1–11.
  16. Juárez-Galán, J. M.; Silvestre-Albero, A.; Silvestre-Albero, J.; Rodríguez-Reinoso, F. Synthesis of Activated Carbon with Highly Developed “Mesoporosity.” *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, 117, 519–521.
  17. Boehm, H. Surface Oxides on Carbon and Their Analysis: A Critical Assessment. *Carbon N. Y.* **2002**, 40, 145–149.
  18. Contescu, A.; Contescu, C.; Putyera, K.; Schwarz, J. Surface Acidity of Carbons Characterized by Their Continuous pK Distribution and Boehm Titration. *Carbon N. Y.* **1997**, 35 (1), 83–94.
  19. Noh, S.; Schwarz, A. Estimation of Point Zero Charge of Simple Oxides by Mass Titration. *J. Colloid Interface Sci.* **1989**, 130 (1), 157–164.
  20. Rodríguez, G. A.; Giraldo, L.; Moreno, J. C. Calorimetric Study of the Immersion Enthalpies of Activated Carbon Cloths in Different Solvents and Aqueous Solutions. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2009**, 96 (2), 547–552.
  21. Rodríguez, G.; Giraldo, L.; Moreno, J. C. Entalpías de Inmersión de Telas de Carbon Activado Como Parámetro de Caracterización Físicoquímica. *Rev. Colomb. Química* **2009**, 38 (3), 435–447.
  22. Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodríguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **2015**, 87 (9–10), 1051–1069.
  23. Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. Assessment of Mesoporosity. *In Adsorption by Powders and Porous Solids*; Elsevier Ltd, **2014**; pp 191–213.
  24. Silvestre-Albero, A.; Gonçalves, M.; Itoh, T.; Kaneko, K.; Endo, M.; Thommes, M.; Rodríguez-Reinoso, F.; Silvestre-Albero, J. Well-Defined Mesoporosity on Lignocellulosic-Derived Activated Carbons. *Carbon N. Y.* **2012**, 50, 66–72.
  25. Do, D. D. Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics; Imperial College Press: London, 1998; Vol. 2. pp 57–60.
  26. Moreno-Castilla, C. Adsorption of Organic Molecules from Aqueous Solutions on Carbon Materials. *Carbon N. Y.* **2004**, 42 (1), 83–94.
  27. Bernal, V.; Erto, A.; Giraldo, L.; Moreno-Piraján, J. C. Effect of Solution pH on the Adsorption of Paracetamol on Chemically Modified Activated Carbons. *Molecules* **2017**, 22, 1–14.
  28. Wang, G.; Dou, B.; Zhang, Z.; Wang, J.; Liu, H.; Hao, Z. Adsorption of Benzene, Cyclohexane and Hexane on Ordered Mesoporous Carbon. *J. Environ. Sci. (China)* **2015**, 30, 65–73.
  29. López-Ramón, M. V.; Stoeckli, F.; Moreno-Castilla, C.; Carrasco-Marin, F. Specific and Non-Specific Interactions of Water Molecules with Carbon Surfaces from Immersion Calorimetry. *Carbon N. Y.* **2000**, 38, 825–829.
  30. Rodríguez-Reinoso, F.; Molina-Sabio, M.; González, M. T. Effect of Oxygen Surface Groups on the Immersion Enthalpy of Activated Carbons in Liquids of Different Polarity. *Langmuir* **1997**, 13, 2354–2358.
  31. Boehm, H.-P. Surface Chemical Characterization of Carbons from Adsorption Studies. *In Adsorption by Carbons*; Elsevier Ltd, 2008; pp 301–323.