



PONTIFICIA
UNIVERSIDAD
CATÓLICA
DEL PERÚ

ESCUELA DE POSGRADO

Maestría en Química

PREPARACIÓN - CARACTERIZACIÓN DE CARBONES
ACTIVADOS A PARTIR DE PEPAS DE NÍSPERO DE PALO
(*Mespilus communi*) Y SU APLICACIÓN COMO MATERIAL
ADSORBENTE DE FENOL

Tesis para optar el Grado de Magíster en Química presentada por

GLORIA ANA DELGADILLO GAMBOA

ASESORA Dra. MARÍA DEL ROSARIO SUN KOU

LIMA - 2011

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por ser nuestro creador y por mostrarnos siempre una luz de esperanza incluso en los momentos más difíciles de nuestras vidas.

A mi inolvidable padre, quien inculcó en mí el deseo de superación. A mi madre por su profundo amor y por ser mi constante apoyo. A mi hijo, por ser mi complemento y soporte en todo momento. A mis hermanas: Gladis, Irene, Norma y Sonia que pusieron su granito de arena para la realización de este trabajo. A Pablo, por su constante apoyo incondicional durante los estudios de maestría y sus consejos a lo largo de mi vida profesional.

A la Dra. Rosario Sun por sus valiosas enseñanzas y por guiarme en la elaboración de este trabajo. Al Dr. Jesús Valencia, de la Universidad Nacional de Colombia, eterno amigo, por ese maravilloso gesto de desprendimiento al brindarme bibliografía especializada sobre el tema, además de realizar algunos análisis de áreas superficiales.

A la Dra. Gloria Restrepo, de la Universidad de Antioquia-Colombia, por responder con amabilidad y prontitud a mi solicitud para el análisis de áreas superficiales de gran parte de las muestras de carbones activados. A Gemma Gómez, Pilar Pina y Javier Herguido de la Universidad de Zaragoza-España, por el apoyo en el análisis de las áreas superficiales de los carbones activos; su gentil disposición resulta invaluable. A la Dra. Liliana Giraldo de la Universidad Nacional de Colombia, por su apoyo en la determinación de la carga superficial de los carbones activados. Al Dr. Dwight Acosta de la Universidad Autónoma de México por su apoyo en la toma de microfotografías de los carbones activados.

A la Universidad Nacional del Callao, mi alma máter y centro de trabajo, por el financiamiento y la licencia parcial para realizar los estudios de la maestría.

A Jacqueline Peralta, por permitirme ser su amiga y por ser mi compañera en momentos buenos y malos, durante la realización de la tesis.

A Yván Olórtiga y Carmencita Lavado, amigos y compañeros en las jornadas interminables de trabajo, por sus sugerencias; a José Lazo, por su nobleza. A todos mis amigos y compañeros de estudios, con quienes compartí las aulas y largas horas de estudios, por su amistad y compañerismo.

A la Sección Química de la Pontificia Universidad Católica del Perú por las facilidades para el desarrollo experimental de la tesis, a través del personal técnico y administrativo a cargo de los distintos servicios que me brindaron: Srs. Milka Cajahuanca, Francisco Huamán, Nino Castro, Nicolás Astoquílca y Roberto Tumba. A todos los docentes de la Maestría en Química de quienes recibí sus sabias enseñanzas. A todos los que me apoyaron de una u otra forma tanto en los estudios de maestría como en el desarrollo de esta tesis.

Gloria A. Delgadillo Gamboa

RESUMEN

En este trabajo se prepararon carbones activados (CA) a partir de pepas de níspero de palo (*Mespilus communi*), por activación química utilizando como agentes activantes ácido fosfórico (H_3PO_4) e hidróxido de potasio (KOH), en un ambiente inerte empleando un flujo controlado de nitrógeno (N_2).

Se evaluó la influencia del tamaño de partícula (mm) del precursor (pepa de níspero), la relación de impregnación (R), es decir, masa agente activante/masa precursor, la velocidad de calentamiento ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$) durante la activación y de la temperatura de activación (TA), en las propiedades texturales y en la capacidad de adsorción de fenol de los CA.

Los grupos superficiales y los tipos de enlaces del precursor y de los CA se determinaron por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier. Los grupos ácidos y básicos se cuantificaron por el método de titulación Bohem. Mediante adsorción de N_2 a 77K, se determinó que los CA obtenidos a R y TA más altas tuvieron elevadas áreas superficiales (S_{BET}) con una estructura micro y mesoporosa. Los CA con H_3PO_4 se caracterizaron por poseer mayor microporosidad que los activados con KOH, en concordancia con las microfotografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM). Los análisis anteriores, además del análisis termogravimétrico (ATG), ayudaron a explicar el proceso de activación de los carbones.

La naturaleza del precursor y los métodos de preparación tuvieron una fuerte influencia en las propiedades texturales y adsorbentes de los CA, en particular la R y la TA. Se estableció, que tanto las propiedades texturales como las propiedades químicas superficiales, determinaron la capacidad de adsorción de los CA hacia el fenol. En el proceso de adsorción, el tiempo para lograr el equilibrio fue de 6 horas, mientras que el pH óptimo fue de 5,5.

Los CA con KOH mostraron una mayor capacidad de adsorción de fenol, que aquellos activados con H_3PO_4 . A partir de una solución de 100 ppm de fenol se removió hasta 93,3 y 61,6 $\text{mg}_{\text{fenol}}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{CA}}$ con los CA con KOH (muestra NK1,0-700) y con H_3PO_4 (muestra NF0,67-500), respectivamente; frente a un 7,6 $\text{mg}_{\text{fenol}}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{CA}}$ de remoción logrado con el carbón comercial (muestra M-2184). En tanto que, a partir de soluciones de 500 ppm de fenol, el CA con KOH (muestra NK1,0-700) removió 163,7 $\text{mg}_{\text{fenol}}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{CA}}$ y el H_3PO_4 (muestra NF0,94-500) 102,3 $\text{mg}_{\text{fenol}}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{CA}}$. Los datos experimentales de las isothermas de adsorción de fenol tuvieron una mejor correlación con el modelo de Langmuir y los datos cinéticos se correlacionaron mejor con el modelo de pseudo segundo orden y con el de difusión intraparticular; lo cual evidencia que ocurrió preferentemente una quimisorción del fenol en la superficie del carbón.

ÍNDICE

	Página
ÍNDICE DE FIGURAS	
ÍNDICE DE TABLAS	
GLOSARIO DE ABREVIATURAS	
INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVOS	3
I. MARCO TEÓRICO	4
I.1. GENERALIDADES	4
I.1.1. Aspectos botánicos del níspero de palo (<i>Mespilus communi</i>)	4
I.1.2. Importancia y usos	4
I.2. ADSORCIÓN	4
I.2.1. Adsorción química	5
I.2.2. Adsorción física	5
I.2.3. Isotermas de adsorción	5
a) Isoterma de Langmuir	6
b) Isoterma de Freundlich	7
c) Isoterma de Elovich	7
d) Isoterma de Temkin	7
e) Isoterma de Giles	8
f) Isoterma BET	9
I.3. EL CARBÓN ACTIVADO	10
I.3.1. Estructura	10
I.3.2. Propiedades químicas	11
I.3.3. Formas y aplicaciones	12
I.4. PREPARACIÓN DE CARBONES ACTIVADOS	13
I.4.1. Precursores lignocelulósicos	13
I.4.2. Métodos de preparación	14
I.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE CARBONES ACTIVADOS	14
I.5.1. Análisis próximo	14
I.5.2. Análisis térmico (ATG-ATD)	15
I.5.3. Método de titulación Bohem	15
I.5.4. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)	15
I.5.5. Adsorción-desorción de N ₂	15
I.5.6. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	17
I.5.7. Potencial Z	18

I.6. EL ADSORBATO FENOL	18
I.6.1. Estructura, propiedades físicas y químicas del fenol	18
I.6.2. Problemática ambiental asociada al fenol	19
II. PARTE EXPERIMENTAL	20
II.1. PREPARACIÓN DE LOS CARBONES ACTIVADOS A PARTIR DE LAS PEPAS DE NÍSPERO	20
II.1.1. Identificación taxonómica de la planta de níspero de palo	20
II.1.2. Tratamiento previo de la materia prima	20
II.1.3. Etapas en la preparación de los carbones activados	20
II.1.4. Nomenclatura	25
II.2. CARACTERIZACIÓN FISICO-QUÍMICA	26
II.2.1. Análisis próximo y análisis químico global	26
II.2.2. Determinación de la pérdida de masa mediante análisis térmico (ATG-ATD)	27
II.2.3. Determinación de los grupos ácidos y básicos por el método de titulación Bohem	27
II.2.4. Determinación de los grupos funcionales por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier	27
II.2.5. Determinación del Potencial Z de los carbones activados	28
II.2.6. Determinación de las propiedades texturales de los carbones activados	28
II.2.7. Análisis morfológico por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	31
II.3 ADSORCIÓN DE FENOL EN LOS CARBONES ACTIVADOS	31
II.3.1. Determinación del tiempo de equilibrio para la adsorción de fenol	32
II.3.2. Determinación del pH de la solución para la adsorción de fenol	33
II.3.3. Determinación de la relación masa de carbón/volumen de la solución para la adsorción de fenol	34
II.3.4. Correlación de los datos experimentales con los modelos de isotermas	35
II.3.5. Modelamiento cinético de los datos experimentales	36
III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	38
III.1. CARACTERÍSTICAS FÍSICAS Y ANÁLISIS QUÍMICO GLOBAL DEL PRECURSOR Y DE LOS CARBONES ACTIVADOS	38
III.2. ANÁLISIS TÉRMICO	40
III.2.1. Análisis térmico del precursor	40
III.2.2. Análisis térmico del precursor impregnado con KOH	41
III.2.3. Análisis térmico del precursor impregnado con H ₃ PO ₄	43
III.2.4. Análisis térmico comparativo	46
III.3. RENDIMIENTO DE LOS CARBONES ACTIVADOS	47
III.3.1. Determinación del rendimiento	47
III.3.2. Efecto del agente activante H ₃ PO ₄ en el rendimiento	48

III.3.3. Efecto del agente activante KOH en el rendimiento	49
III.3.4. Efecto del tamaño de partícula del precursor en el rendimiento	50
III.3.5. Efecto de la velocidad de calentamiento en el rendimiento	50
III.4. CUANTIFICACIÓN DE LOS GRUPOS ÁCIDOS Y BÁSICOS POR EL MÉTODO DE TITULACIÓN BOHEM	51
III.4.1. Grupos ácidos y básicos en los carbones activados con H_3PO_4	51
III.4.2. Grupos ácidos y básicos en los carbones activados con KOH	52
III.4.3. Evaluación comparativa del contenido de grupos ácidos y básicos en los mejores carbones activados y en el carbón comercial	52
III.5. ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPIA FTIR	53
III.5.1. Espectro FTIR del precursor	53
III.5.2. Espectros FTIR de los carbones activados con H_3PO_4	54
III.5.3. Espectros FTIR de los carbones activados con KOH	59
III.5.4. Evaluación comparativa de los espectros FTIR de los mejores carbones activados y del carbón comercial	62
III.6. POTENCIAL Z DE LOS MEJORES CARBONES ACTIVADOS	64
III.7. ANÁLISIS TEXTURAL DE LOS CARBONES ACTIVADOS	65
III.7.1. Análisis textural de los carbones activados con H_3PO_4	65
III.7.2. Análisis textural de los carbones activados con KOH	70
III.7.3. Efecto de la velocidad de calentamiento sobre las propiedades texturales de los carbones activados	75
III.7.4. Análisis textural comparativo de los mejores carbones activados con el carbón comercial	77
III.8. ANÁLISIS MORFOLÓGICO DE LOS CARBONES ACTIVADOS POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	78
III.9. ADSORCIÓN DE FENOL	81
III.9.1. Determinación de las isotermas de adsorción de fenol en un sistema sólido-líquido	81
a) Isotermas de adsorción de fenol con los carbones activados con H_3PO_4	81
b) Isotermas de adsorción de fenol con los carbones activados con KOH	83
c) Influencia de las condiciones de preparación de los carbones activados en la adsorción de fenol	85
III.9.2. Correlación de los datos experimentales con los modelos de isotermas	87
III.9.3. Estudio cinético de la adsorción de fenol sobre los carbones activados	92

IV. CONCLUSIONES	97
V. RECOMENDACIONES	99
VI. BIBLIOGRAFÍA	99
VII. ANEXOS	106
ANEXO A. Hoja toxicológica del fenol	106
ANEXO B. Informe de identificación taxonómica de la planta de níspero	108
ANEXO C. Análisis químico global del precursor	109
ANEXO D. Datos para la determinación de las isotermas de N ₂ de los carbones activados y del carbón comercial	110
ANEXO E. Representación de la ecuación BET para el cálculo del área superficial de los carbones activados	115
ANEXO F. Representación de la ecuación de Dubinin Radushkevich (D-R) para el cálculo de volumen de microporos	118



ÍNDICE DE FIGURAS

		Página
Figura 1.	Isotermas de adsorción establecidas por Giles para un sistema sólido-líquido	8
Figura 2.	Isotermas de adsorción física según la IUPAC	9
Figura 3.	Representación esquemática de la estructura del carbón activado formado por capas aleatorias de carbono (izquierda) y tipos de poro en un carbón activado (derecha)	11
Figura 4.	Representación esquemática de los principales grupos superficiales que se pueden encontrar en un carbón activado	12
Figura 5.	Esquema de las diferencias de los mecanismos de adsorción física en una superficie plana (izquierda), un mesoporo (centro) y un microporo (derecha)	17
Figura 6.	Estructura molecular (izquierda) y tamaño del fenol (derecha)	18
Figura 7.	Fruto de níspero	20
Figura 8.	Influencia de la temperatura de activación y la relación de impregnación de los carbones activados con H_3PO_4 (serie NF) en la adsorción de fenol	21
Figura 9.	Influencia del tamaño de partícula del precursor en la capacidad de adsorción de fenol sobre carbón activado NF0,67-400	22
Figura 10.	Reactor en forma de U (izquierda) y equipo empleado para la activación de los carbones (derecha)	23
Figura 11.	Diagrama de flujo del proceso empleado para la preparación de los carbones activados	24
Figura 12.	Muestras obtenidas en las diferentes etapas de preparación de los carbones activados	25
Figura 13.	Gráfica de la ecuación BET para el carbón activado NF0,54-500	29
Figura 14.	Gráfica de la ecuación de D-R para el carbón activado NF0,54-500	30
Figura 15.	Influencia del tiempo de contacto en la adsorción de fenol sobre los carbones activados de las series NF y NK	32
Figura 16.	Influencia del pH en la adsorción de fenol sobre los carbones activados	33
Figura 17.	Influencia de la relación masa de adsorbente/volumen de solución en la adsorción de fenol sobre los carbones activados	34
Figura 18.	Curvas ATG (superior) y ATD (inferior) del precursor	40
Figura 19.	Curvas ATG (superior) y ATD (inferior) del precursor impregnado con KOH (muestra NK1,0) en presencia de argón	42
Figura 20.	Curvas ATG (superior) y ATD (inferior) del precursor impregnado con H_3PO_4 (muestra NF0,94) en presencia de argón	44
Figura 21.	Curvas comparativas ATG (superior) y ATD (inferior) del precursor (pepas de níspero) sin agente químico e impregnado con $0,94 \text{ g}_{H_3PO_4} \text{ g}^{-1}_{CA}$ y $1,0 \text{ g}_{KOH} \text{ g}^{-1}_{CA}$	46

	en presencia de argón	
Figura 22.	Espectro FTIR del precursor	53
Figura 23.	Espectros FTIR de los carbones activados de la serie NF0,54 obtenidos a diferentes temperaturas de activación	54
Figura 24.	Espectros FTIR de los carbones activados de la serie NF 0,67 obtenidos a diferentes temperaturas de activación	56
Figura 25.	Espectros FTIR de los carbones activados de la serie NF 0,94 obtenidos a diferentes temperaturas de activación	57
Figura 26.	Espectros FTIR de los carbones activados de la serie NK 0,5 obtenidos a diferentes temperaturas de activación	59
Figura 27.	Espectros FTIR de los carbones activados de la serie NK 0,75 obtenidos a diferentes temperaturas de activación	60
Figura 28.	Espectros FTIR de los carbones activados de la serie NK1,0 obtenidos a diferentes temperaturas de activación	61
Figura 29.	Espectros FTIR comparativos del precursor, de los mejores carbones activados obtenidos y el carbón comercial	63
Figura 30.	Efecto del pH sobre el Potencial Zeta de los mejores carbones activados	65
Figura 31.	Isotermas de adsorción de N ₂ a 77K de carbones de la serie NF activados con diferentes relaciones de impregnación y temperaturas de activación	66
Figura 32.	Variación del área superficial específica (S_{BET}), de los carbones activados de la serie NF, con la temperatura de activación y la relación de impregnación.	68
Figura 33.	Efecto de la temperatura de activación en el volumen de poros $V_{p_{total}}$, V_{micro} y V_{meso} de los carbones de la serie NF activados con diferentes relaciones de impregnación	69
Figura 34.	Isotermas de adsorción de N ₂ a 77K de los carbones de la serie NK activados con diferentes relaciones de impregnación y temperaturas de activación	71
Figura 35.	Variación del área superficial específica (S_{BET}), de los carbones de la serie NK con la temperatura de activación y la relación de impregnación	72
Figura 36.	Efecto de la temperatura de activación en el volumen de poros $V_{p_{total}}$, V_{micro} y V_{meso} de los carbones de la serie NK activados con diferentes relaciones de impregnación	74
Figura 37.	Influencia de la velocidad de calentamiento sobre las isotermas de adsorción de N ₂ a 77K de los carbones activados de las series NF (superior) y NK (inferior)	76
Figura 38.	Isotermas de adsorción de N ₂ de los mejores carbones activados obtenidos y del carbón comercial	77
Figura 39.	Microfotografías SEM del precursor con aumentos de 400x (izquierda) y 2000x (derecha)	78
Figura 40.	Microfotografías SEM de los carbones activados NF0,54-300 con aumentos 500x (superior izquierda) y 4300x, (superior derecha); NF0,94-500 con	

	aumentos 500x (inferior izquierda) y 6000x (inferior derecha)	79
Figura 41.	Microfotografías SEM de los carbones activados NK0,5-600 con aumentos 400x (superior izquierda) y 2000x (superior derecha); NK0,75-700 con aumentos 400x (centro izquierda) y 2000x (centro derecha) y NK1,0-700 con aumentos 400x (inferior izquierda) y 4000x (inferior derecha)	80
Figura 42.	Isotermas de adsorción de fenol sobre carbones de la serie NF activados con diferentes relaciones de impregnación y temperaturas de activación	82
Figura 43.	Isotermas de adsorción de fenol sobre carbones de la serie NK activados con diferentes relaciones de impregnación y temperaturas de activación	83
Figura 44.	Influencia de la temperatura de activación y la relación de impregnación en la adsorción de fenol sobre los carbones activados de las series NF y NK	85
Figura 45.	Influencia del área superficial específica (S_{BET}) en las capacidades de adsorción de fenol de los carbones activados de las series NF0,94 y NK1,0	87
Figura 46.	Isotermas de Langmuir para la adsorción de fenol sobre los carbones activados de la serie NF que mostraron mayores correlaciones	89
Figura 47.	Isotermas de Langmuir para la remoción de fenol sobre los carbones activados de la serie NK que mostraron mayores correlaciones	91
Figura 48.	Curvas cinéticas de adsorción de fenol sobre los mejores carbones activados	92
Figura 49.	Correlación de los datos cinéticos de la adsorción de fenol sobre los mejores carbones activados con el modelo de pseudo primer orden	93
Figura 50.	Correlación de los datos cinéticos de la adsorción de fenol sobre los mejores carbones activados con el modelo de pseudo segundo orden	94
Figura 51.	Correlación de los datos cinéticos de la adsorción de fenol sobre los mejores carbones activados con el modelo de difusión intraparticular	95
Figura 52.	Correlación de los datos cinéticos de la adsorción de fenol sobre los mejores carbones activados con el modelo de difusión intraparticular (2ª porción)	96
Figura 53.	Difractograma del precursor	109
Figura 54.	Representación lineal de la ecuación BET para el cálculo del área superficial específica (S_{BET}) de los carbones activados de la serie NF	116
Figura 55.	Representación lineal de la ecuación BET para el cálculo del área superficial específica (S_{BET}) de los carbones activados de la serie NK y del carbón comercial	118
Figura 56.	Representación de la ecuación de D-R para el cálculo del volumen de microporos (V_{micro}) de los carbones activados de la serie NF	119
Figura 57.	Representación de la ecuación de D-R para el cálculo del volumen de microporos (V_{micro}) de los carbones activados de la serie NK y del carbón comercial	121

ÍNDICE DE TABLAS

		Página
Tabla 1.	Información básica concerniente al fenol	18
Tabla 2.	Capacidad de adsorción de fenol de los carbones activados obtenidos a diferentes velocidades de calentamiento	22
Tabla 3.	Muestras de carbón activado según los parámetros de preparación empleados	26
Tabla 4.	Cálculo de los parámetros para la ecuación BET y de D-R de la muestra NF0,54-500	29
Tabla 5.	Análisis próximo del precursor y de los carbones activados	38
Tabla 6.	Análisis químico global del precursor	39
Tabla 7.	Carbones activados y rendimiento	48
Tabla 8.	Comparación del rendimiento de diversos carbones activados	49
Tabla 9.	Grupos ácidos y básicos en los carbones activados de las series NF y NK	51
Tabla 10.	Grupos ácidos y básicos en los mejores carbones activados obtenidos y en el comercial	52
Tabla 11.	Bandas del espectro FTIR del precursor y asignaciones	54
Tabla 12.	Bandas del espectro FTIR de los carbones activados de la serie NF0,54 y asignaciones	55
Tabla 13.	Bandas del espectro FTIR de los carbones activados de la serie NF0,67 y asignaciones	56
Tabla 14.	Bandas del espectro FTIR de los carbones activados de la serie NF0,94 y asignaciones	57
Tabla 15.	Bandas del espectro FTIR de los carbones activados de la serie NK0,5 y asignaciones	59
Tabla 16.	Bandas del espectro FTIR de los carbones activados de la serie NK0,75 y asignaciones	61
Tabla 17.	Bandas del espectro FTIR de los carbones activados de la serie NK1,0 y asignaciones	62
Tabla 18.	Bandas del espectro FTIR del carbón comercial y asignaciones	65
Tabla 19.	Características texturales de los carbones activados de la serie NF	67
Tabla 20.	Características texturales de los carbones activados de la serie NK	72
Tabla 21.	Características texturales de los carbones activados en función de la velocidad de calentamiento	76
Tabla 22.	Características texturales comparativas de los mejores carbones activados obtenidos y del carbón comercial	77
Tabla 23.	Características texturales y capacidades de adsorción de fenol de los carbones activados de las series NF, NK y del carbón comercial	86

Tabla 24.	Parámetros de las isothermas de Langmuir, Freundlich, Elovich y Temkin para la adsorción de fenol sobre carbones activados de la serie NF	87
Tabla 25.	Parámetros de las isothermas de Langmuir, Freundlich, Elovich y Temkin para la adsorción de fenol sobre carbones activados de la serie NK	89
Tabla 26.	Parámetros de los modelos de las isothermas de Langmuir y Freundlich para la adsorción de fenol sobre los mejores carbones activados	92
Tabla 27.	Constantes del modelo de pseudo primer orden para la adsorción de fenol sobre los mejores carbones activados	93
Tabla 28.	Constantes del modelo de pseudo segundo orden para los datos experimentales de la adsorción de fenol sobre los mejores carbones activados	94
Tabla 29.	Constantes del modelo de difusión intraparticular para la adsorción de fenol sobre los mejores carbones activados	96
Tabla 30.	Reporte del análisis químico global del precursor (pepas de níspero)	109
Tabla 31.	Datos experimentales de adsorción de N ₂ de los carbones de la Serie NF	110
Tabla 32.	Datos experimentales de adsorción de N ₂ de los carbones activados de la serie NK	112
Tabla 33.	Datos experimentales de adsorción de N ₂ del carbón comercial y de los carbones activados obtenidos para observar el efecto del calentamiento (EC)	114

GLOSARIO DE ABREVIATURAS

Símbolo	Descripción	Equivalencia o Unidades
A_o	Constante del proceso de adsorción	
a_m	Área proyectada por una molécula de N_2	$16,2 \text{ \AA}^2$
BET	Brunauer, Emmett y Teller	
b	Constante de Langmuir, relacionada con la energía de adsorción	$L \text{ mg}^{-1}$
C	Concentración en el equilibrio	
CA	Carbón activado	
C_o	Concentración inicial de fenol en la solución	$\text{mg}_{\text{fenol}} L^{-1}$
C_e	Concentración de fenol en la solución en el equilibrio	$\text{mg}_{\text{fenol}} L^{-1}$
D	Constante que se puede relacionar con el tamaño de los poros en la ecuación de Dubinin- Raduskevich	
D_{PBET}	Diámetro de poro	Å
ΔH	Calor del proceso de adsorción	kJ mol^{-1}
ΔQ	$-\Delta H$, cambio de entalpía del proceso	kJ mol^{-1}
10^{-20}	Factor de conversión de unidades para expresar el valor de área superficial específica	$\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$
D-R	Dubinin Raduskevich	
EC	Efecto de la velocidad de calentamiento	$3 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$
h	Velocidad inicial	$\text{mg g}^{-1} \text{ hora}^{-1}$
k_{ad}	Constante de velocidad de equilibrio del modelo de adsorción de pseudo primer orden	hora^{-1}
K_E	Constante de equilibrio de Elovich	$L \text{ mg}^{-1}$
k_{di}	Coficiente de difusión intraparticular	$\text{mg g}^{-1} \text{ hora}^{0,5}$
k_2	Constante de la velocidad de equilibrio del modelo de pseudo segundo orden	$\text{g mg}^{-1} \text{ hora}^{-1}$
K_F	Constante de Freundlich	$\text{mg}^{1-1/n} L^{1/n} \text{ g}^{-1}$
K_o	Constante de equilibrio de Temkin	$L \text{ mg}^{-1}$
M_p	Masa del precursor activado	g
N	Pepas de níspero	
n	Constante de Freundlich relacionada con la intensidad de la adsorción	

N_A	Número de Avogadro	$6,023 \times 10^{23}$ moléculas/mol
NF	carbones activados con H_3PO_4	
NK	Carbones activados con KOH	
P	Presión de equilibrio de N_2	mm Hg
P_0	Presión de saturación del adsorbato	mm Hg
P/P_0	Presión relativa	
q	Capacidad de adsorción	
q_e	Capacidad de adsorción de fenol del adsorbente en el equilibrio	$mg_{\text{fenol}} g^{-1}_{CA}$
q_m	Capacidad de adsorción máxima	$mg_{\text{fenol}} g^{-1}_{CA}$
q_t	Capacidad de adsorción en un tiempo t	$mg_{\text{fenol}} g^{-1}_{CA}$
R	Relación de impregnación	$[g_{\text{agente impregnante (H}_3\text{PO}_4 \text{ o KOH)}} g^{-1}_{\text{precursor}}]$
R	Constante universal de los gases	$8,315E^{-3} kJ mol^{-1}$
S_{BET}	Área superficial específica determinada por el método BET	$m^2 g^{-1}$
T	Temperatura	K
TA	Temperatura de activación	$^{\circ}C$
t	Tiempo de adsorción	hora
θ	(q_t/q_e) , fracción cubierta luego del proceso de adsorción	
V	Volumen de la solución	L
V	Volumen de gas adsorbido a la presión de equilibrio expresado en volumen líquido, $V_{ads liq}$	$cc g^{-1}$
V_{ad}	Volumen adsorbido de N_2	$cc g^{-1}$
V_{CN}	Volumen molar de gas a condiciones normales	$22\ 414 cc mol^{-1} g^{-1}$
V_m	Volumen de la monocapa	$cc g^{-1}$
V_{meso}	Volumen de mesoporos, calculado por la diferencia entre $V_{p\ total}$ y V_{micro}	$cc g^{-1}$
V_{micro}	Volumen de microporos calculado con la ecuación Dubinin-Raduskevich	$cc g^{-1}$
$V_{p\ total}$	Volumen de poros total	$cc g^{-1}$
W_{CA}	Masa de carbón activado obtenido	g
Y%	Rendimiento del carbón activado	%

INTRODUCCIÓN

En los últimos años, el incremento de la actividad industrial, sobre todo en el área textil, ha favorecido la economía del Perú. Sin embargo, también se ha producido un mayor incremento de la contaminación asociada al vertimiento de efluentes industriales, lo que ha propiciado el interés en la investigación y desarrollo de métodos eficaces de descontaminación.

En el grupo de contaminantes orgánicos está el fenol, el cual es un sólido blanco cristalino de fórmula química C_6H_5OH . Se encuentra presente en efluentes líquidos provenientes de diversas industrias como: petroquímica, textil, de plaguicidas, de colorantes, de plásticos y refinerías de aceites, entre otras. Si bien los niveles de fenoles totales son generalmente bajos en efluentes domésticos, un efluente típico de refinerías de aceites puede contener de 5000 a 15000 $mg L^{-1}$ de fenoles [1].

La presencia de fenol en el agua está asociada a daños en la flora y fauna, extendiéndose hasta el hombre por acumulación en la cadena alimenticia acuática. Es considerado altamente tóxico aun en bajas concentraciones (1 ppm) y por exposición prolongada lesiona el riñón y pulmón, paraliza el sistema nervioso central y esta parálisis puede producir la muerte. Por estas razones la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA) ha recomendado disminuir su concentración en aguas residuales hasta 1 $mg L^{-1}$ [2]. Como consecuencia, las regulaciones sobre los límites máximos permisibles son cada vez más estrictas, tal es así que el valor máximo permisible de fenol en agua potable es 0,001 $mg L^{-1}$, recomendado por la Organización Mundial de la Salud (OMS) [3] y en el Perú, el Decreto Supremo N° 002-2008-MINAM [4] recomienda un contenido máximo de 0,003 $mg L^{-1}$ para el fenol y/o compuestos fenólicos en aguas que pueden ser potabilizadas con desinfección.

La elección del tratamiento adecuado de remoción de fenol depende de las características del efluente teniendo en cuenta el costo del proceso. Existen en la actualidad métodos que permiten reducir la concentración de fenol, tales como: tratamientos biológicos, incineración, adsorción y oxidación electroquímica, entre otros. El tratamiento biológico presenta la desventaja del elevado consumo de oxígeno disuelto en agua, la incineración genera el problema de acumulación de gases con efecto invernadero, y la oxidación electroquímica genera un alto consumo de energía eléctrica. Entre los métodos de descontaminación de fenol, el proceso de adsorción, sobretodo con carbones activados de origen lignocelulósico, ha sido hasta el momento el método más ampliamente usado por su eficacia y versatilidad. Por estas razones, la EPA lo ha recomendado como una de las mejores tecnologías disponibles para la remoción de contaminantes orgánicos [5, 6].

El carbón activado (CA) es un material carbonáceo que presenta una estructura muy porosa, con un

área superficial interna de más de $400 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ [7] y características químicas superficiales que le confieren propiedades adsorbentes singulares, a las cuales debe sus múltiples aplicaciones, principalmente en remediación ambiental y en diversas industrias: alimentaria, farmacéutica, minera, textil, entre otras [8]. La eficiencia de los CA como adsorbentes, depende tanto de la naturaleza del precursor como del método de activación, que puede ser físico o químico [9].

Por otro lado, el alto consumo de energía requerida para la producción de CA, ha propiciado la búsqueda de otros precursores adecuados, económicos y disponibles, así como de métodos más eficientes de preparación. Con este propósito, se han llevado a cabo muchos estudios sobre la preparación de CA a partir de residuos lignocelulósicos entre ellos; madera de palma aceitera por activación física [7], pepas de aceituna y cáscara de nueces con hidróxido de potasio [10]; pepas de dátiles [11], madera de álamo amarillo y roble blanco con ácido fosfórico [12]. Esos estudios mostraron que las propiedades del CA varían ampliamente con el precursor y el método de preparación.

En esta investigación se trabajó con pepas de níspero de palo (*Mespilus communi*), material lignocelulósico proveniente de la región Ayacucho, el cual se perfila como buen precursor de CA, ya que además de tener bajo contenido de cenizas y alto contenido de carbono, es de bajo costo por estar considerado como residuo, subproducto de la agricultura y de la industria de alimentos en el Perú [13]. A partir de este material se preparó CA mediante método químico con dos agentes activantes: hidróxido de potasio y ácido fosfórico.

El propósito de este trabajo, fue determinar la influencia de los parámetros de activación (tipo de agente activante, tamaño de partícula del precursor, razón de impregnación, velocidad de calentamiento y temperatura de activación en las características estructurales y texturales de los carbones, y en su capacidad de adsorción de fenol.

En el contexto anterior, las repercusiones que tendrían los resultados de este trabajo serían:

1. Identificación de un precursor potencial y económico para la preparación de CA, lo cual le daría un mayor valor agregado al fruto del níspero.
2. Establecer las variables de mayor influencia en la preparación del carbón activado, que servirían como referencia para trabajar con precursores similares.
3. Se espera que la aplicación del CA en la adsorción de fenol contenido en efluentes industriales contribuya a la protección del medio ambiente.

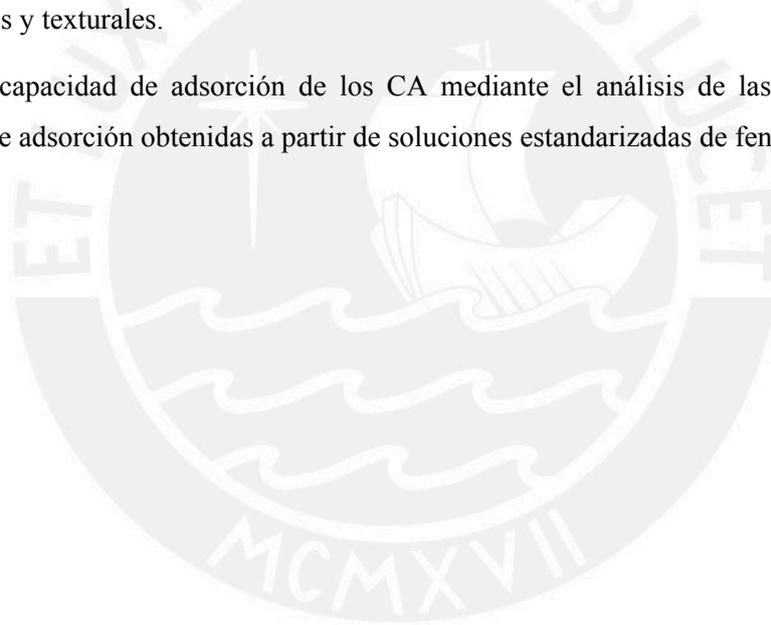
OBJETIVOS

Generales

Estudiar las características y capacidad de adsorción de fenol de CA preparados por método químico, a partir de pepas de níspero de palo (*Mespilus communi*).

Específicos

1. Preparar CA a partir de pepas de níspero utilizando como agentes activantes: ácido fosfórico e hidróxido de potasio, variando los siguientes parámetros: tamaño de partícula del precursor, relación agente activante/precursor, temperatura de activación y velocidad de calentamiento en la activación, para observar su influencia en las propiedades texturales y adsorbentes del carbón.
2. Realizar la caracterización físico-química de los CA para la determinación de sus características estructurales y texturales.
3. Evaluar la capacidad de adsorción de los CA mediante el análisis de las curvas cinéticas e isothermas de adsorción obtenidas a partir de soluciones estandarizadas de fenol.



I. MARCO TEÓRICO

I.1. GENERALIDADES

I.1.1. Aspectos botánicos del níspero de palo (*Mespilus communi*)

El níspero de palo; denominado también nispolero, níspero de Italia o níspero común, es un fruto con un diámetro de 2-4 cm. La planta de vegetación irregular, raíces ramificadas y superficiales, crece en climas templados, con suelos húmedos, compactos, sueltos y frescos como en los valles serranos de la Cordillera de los Andes [13].

I.1.2. Importancia y usos

Los árboles de níspero tienen una función protectora de las fronteras de los terrenos agrícolas y cumplen la función de sombrillas naturales para los agricultores. La madera es dura y compacta, usada en pequeña tornería. Estos árboles se siembran básicamente por sus frutos, los cuales se comercializan en los mercados de la ciudad o de la Costa y representan un ingreso económico adicional para los agricultores. Actualmente en la Costa se está produciendo conservas de níspero en forma intensiva y también se puede producir jalea y mermelada [14]. De este proceso se generan como residuo las pepas del fruto, las cuales se identificaron como un precursor potencial de CA.

I.2. ADSORCIÓN

La adsorción es un fenómeno superficial que involucra la transferencia del adsorbato (gas o líquido), a la superficie (región interfacial) de un sólido adsorbente en la que queda retenido. La interfase incluye tanto la superficie externa como la superficie interna de los capilares, las grietas y los intersticios del sólido [15].

La adsorción ocurre por la acción de fuerzas superficiales, que se originan por la falta de compensación de fuerzas de atracción moleculares o falta de enlaces en los átomos, y se incrementa con el descenso de la temperatura. El aumento de la presión parcial del gas, así como de la superficie del adsorbente favorece la adsorción. Esta se produce con desprendimiento de energía; el calor liberado por mol del gas adsorbido se denomina calor de adsorción. Además, las partículas retenidas en la superficie del sólido tienen una movilidad restringida al plano de la superficie.

La adsorción puede ser química o física en función de las fuerzas responsables de la adhesión. El fenómeno inverso a la adsorción se denomina desorción [16].

1.2.1. Adsorción química

Es el resultado de la interacción química entre una molécula de adsorbato y la superficie del adsorbente. La fuerza con la que se unen se aproxima a la de un enlace químico, aunque a veces se puede dar sólo la modificación o la deformación parcial de los orbitales moleculares. Por estas razones, se producen cambios en la estructura de las especies involucrados. Este tipo de adsorción es irreversible. Ocurre con frecuencia en procesos catalíticos y en casos específicos está implicado en procesos de separación [16].

El tiempo y el calor de adsorción (alrededor de -200 kJ mol^{-1}) en una quimisorción son mayores que en una fisorción. En la quimisorción se forma una monocapa, lo cual ocurre debido a la especificidad del enlace entre el adsorbente y el adsorbato [17].

1.2.2. Adsorción física

Es el resultado de la acción de fuerzas de van der Waals entre el adsorbato y el adsorbente. El proceso es reversible debido a la naturaleza de la unión bastante débil, la cual se puede romper por modificaciones en la temperatura, presión o concentración. Sobre la superficie del adsorbente se pueden depositar varias capas de adsorbato formando multicapas [18].

El mecanismo básico por el que un adsorbente puede retener un adsorbato depende del tamaño de la molécula a retener, la solubilidad y la concentración. La entalpía de la adsorción física es alrededor de -20 kJ mol^{-1} y este tipo de adsorción tiene mayor importancia en el estudio de las áreas superficiales [17].

1.2.3. Isotermas de adsorción

La isoterma de adsorción establece la relación entre la cantidad adsorbida y la concentración o presión de equilibrio, la cual es una característica intrínseca de un sistema de adsorción adsorbente-adsorbato concreto, siendo los sistemas más comunes sólido-gas y sólido-líquido. Esta relación depende considerablemente de la temperatura del sistema, por ello se obtiene a temperatura constante. Se han desarrollado numerosas formas para estas isotermas de equilibrio y la más simple [15] es la forma lineal:

$$q = KC \quad (1)$$

donde:

q = capacidad de adsorción (mg g^{-1})

C = concentración en equilibrio (mg L^{-1})

K = constante de equilibrio que generalmente es una función de la temperatura del tipo Arrhenius:

$$K = A_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (2)$$

donde:

- A_0 = constante del proceso de adsorción
- ΔH = calor del proceso de adsorción (kJ mol^{-1})
- R = constante universal de los gases ($8,315 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1}$)
- T = temperatura (K)

Asimismo, se han formulado modelos para explicar las diversas formas que puede adoptar la isoterma, siendo los más conocidos las de Langmuir, Freundlich, Giles y BET [15, 19]. De estos, los tres primeros se aplican usualmente para un sistema sólido-líquido, aunque la ecuación de Langmuir también se usa en un sistema sólido-gas. El modelo BET se utiliza mayormente para un sistema sólido-gas.

La adsorción en un sistema sólido-líquido, en general es un fenómeno más complejo que la adsorción en fase gas. Por ejemplo, aunque se pueda suponer que se establece la adsorción en monocapa, en fase líquida las moléculas adsorbidas no necesariamente van a estar empaquetadas con una misma orientación y, si se considera el efecto solvente se complica más. Por ello, las isotermas sirven como expresiones válidas sólo en un rango de concentración definido [15].

a) Isotherma de Langmuir

La adsorción de una sustancia de una fase líquida o gaseosa sobre la superficie de un sólido involucra la distribución de esa sustancia entre las dos fases en equilibrio [15].

Langmuir fue el primero en proponer una teoría coherente, desde un punto de vista cinético, para explicar la adsorción sobre una superficie plana. El modelo de Langmuir asume que todos los centros activos de la superficie del adsorbente son energéticamente equivalentes, la adsorción es localizada y definida, y cada sitio de adsorción puede acomodar una molécula [20]. Se representa mediante la ecuación:

$$q_e = \left(\frac{b q_m C_e}{1 + b C_e} \right) \quad (3)$$

donde:

- q_m = capacidad máxima de adsorción de un adsorbente (mg g^{-1})
- b = constante de Langmuir relacionada con la energía de adsorción (L mg^{-1}).
- q_e = capacidad de adsorción de un adsorbente en el equilibrio (mg g^{-1})
- C_e = concentración del soluto en la solución en el equilibrio (mg L^{-1})

La expresión linealizada del modelo de Langmuir relaciona q_e y C_e [15], al igual que los modelos que se describen a continuación.

b) Isotherma de Freundlich

Para sistemas sólido-líquido también se puede conseguir buenas correlaciones de los datos experimentales con la isoterma de Freundlich [15]. Este modelo no ideal asume que la superficie del adsorbente es energéticamente heterogénea, pues la energía está distribuida según la topografía de la superficie. Esto es, sitios de adsorción con la misma energía de interacción adsorbente-adsorbato agrupados en pequeñas áreas, las cuales son completamente independientes unas de otras.

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \tag{4}$$

donde:

K_F = medida de la capacidad del adsorbente ($mg^{1-1/n} L^{1/n} g^{-1}$)

n = indica la intensidad de la adsorción.

c) Isotherma de Elovich

Este es un modelo interesante para describir la quimisorción en CA. Se basa en el principio cinético que asume que los sitios de adsorción aumentan exponencialmente con esta, lo cual implica una adsorción en multicapa [21]. Este modelo se expresa por la relación:

$$\frac{q_e}{q_m} = K_E C_e \exp(-q_e/q_m) \tag{5}$$

donde:

K_E = constante de equilibrio de Elovich relacionada a la extensión de la superficie cubierta y a la energía de activación para la quimisorción ($L mg^{-1}$)

d) Isotherma de Temkin

Aunque el modelo de Temkin se deduce de la isoterma de Langmuir, representa adecuadamente los datos de adsorción de sistemas en fase líquida que no siguen el modelo de Langmuir.

La expresión que describe el modelo de Temkin es:

$$q_e = \frac{RT}{\Delta Q} \ln K_1 C_e \tag{6}$$

donde:

$\theta = \frac{q_e}{q_m}$ =fracción cubierta

$\Delta Q = -\Delta H$, cambio de entalpía del proceso (kJ mol⁻¹)

K_B = constante de equilibrio de Temkin (L mg⁻¹)

El modelo de Temkin se basa en dos hipótesis: i) el calor de adsorción de todas las moléculas de la capa adsorbida decrece linealmente con la magnitud de esta capa, a causa de las interacciones adsorbente-adsorbato y ii) la adsorción se caracteriza porque las energías de la capa de adsorbato sobre el adsorbente tienen una distribución uniforme hasta un valor máximo [21].

Las isothermas de Freundlich y Temkin por tener dos parámetros que se ajustan, se pueden aplicar con éxito a numerosos sistemas. Sin embargo, cuando tienen un comportamiento no ideal, dichas isothermas tienden hacia la isoterma de Langmuir [22].

e) Isothermas de Giles

Estas isothermas se aplican en sistemas sólido-líquido y fueron establecidas por Giles y Smith (1974). La clasificación se divide en cuatro categorías (denominadas tipo S, L, H y C), con subdivisiones para cada tipo como se puede apreciar en la Figura 1. Esta clasificación se basa en la curvatura inicial de la isoterma en el origen. La tipo S es convexa y la tipo L es cóncava, lo que corresponde a los tipos III y I de la clasificación para isothermas BET, respectivamente. La de tipo H se caracteriza por una fuerte adsorción preferencial del adsorbato y tiene mayor pendiente para bajas concentraciones. Para estas concentraciones, la de tipo C presenta un comportamiento lineal [23].

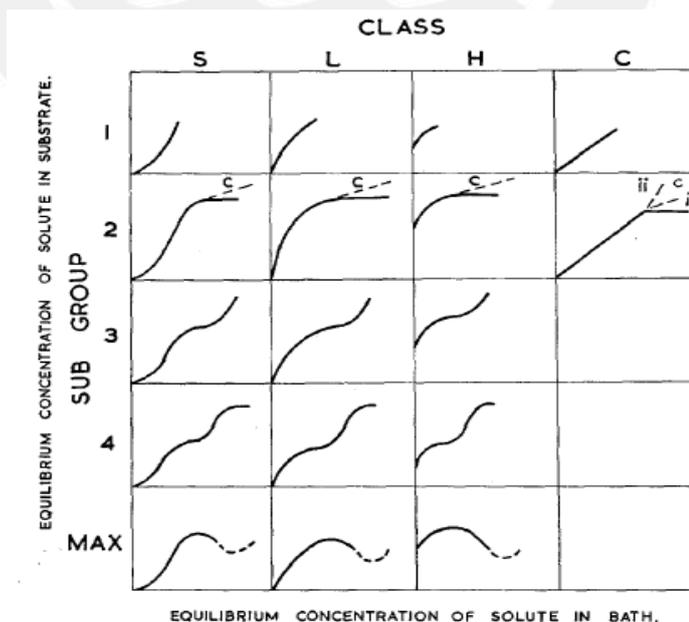


Figura 1. Isothermas de adsorción establecidas por Giles para un sistema sólido-líquido [Tomada de Giles y Smith, 1974].

f) Isotermas BET

Para un sistema sólido-gas, la ecuación matemática de las isotermas relaciona el volumen adsorbido con la presión relativa en el equilibrio a temperatura constante:

$$V_{\text{ad}} = f(P)_T \quad (7)$$

Brunauer, Emmett y Teller (BET) en 1938 desarrollaron tres tipos de isotermas (I-III) en el sistema sólido-gas, conocidas como isotermas BET. Posteriormente, determinaron los tipos IV y V. El tipo VI fue establecido en los años ochenta [24]. El modelo BET se basa en la posibilidad de que la adsorción se realice en múltiples capas y en cada una se cumplen los mismos principios que declaraba Langmuir en su teoría.

En la Figura 2 se muestra los seis tipos de isotermas clasificadas según la IUPAC, por las diferentes formas de la curvatura que presentan [24]. Estas diferencias obedecen a los distintos calores de adsorción de diversos adsorbatos sobre un adsorbente. Así, las formas de las isotermas son sumamente dependientes de la naturaleza del adsorbente [18, 19] y se describen a continuación:

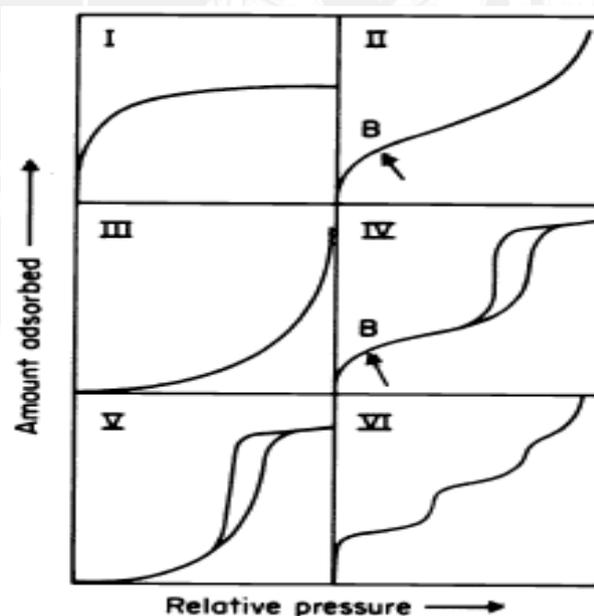


Figura 2. Isotermas de adsorción física según la IUPAC [Tomada de Sing *et al.* 1985].

Isoterma tipo I o tipo Langmuir: Se caracteriza porque describe el proceso de adsorción en sólidos microporosos e involucra el llenado de los microporos a presiones relativas bajas, como en el caso de los CA. Se interpreta según la teoría de potencial de Polanyi –Dubinin.

Isoterma tipo II: Es característica de procesos de adsorción en sólidos no porosos o macroporosos, como el negro de humo. El proceso se puede explicar por el modelo BET, ya que representa el caso de adsorción mono-multicapa, donde es posible ubicar el punto B que indica la presión relativa a la cual se formó la monocapa.

Isoterma tipo III: Representa un proceso de adsorción con una interacción muy débil adsorbato-adsorbente, como ocurre en numerosos óxidos metálicos. En esta isoterma, no es posible ubicar el punto B porque no tiene la forma inicial de la isoterma II y es probable que no exista una interacción sólido-gas.

Isoterma tipo IV: Es característica de procesos de adsorción en sólidos mesoporosos, como las alúminas y sílices, que presentan ciclos de histéresis debido a que se inicia la condensación capilar a presiones intermedias. A partir de la curva de desorción se puede calcular la distribución de tamaño de poros.

Isoterma tipo V: Es el resultado de interacciones débiles adsorbato-adsorbente, muy difíciles de estudiar como la adsorción de agua por CA a temperatura ambiente. Es similar a la de tipo III aunque difiere en el tramo final.

Isoterma tipo VI: Describe una adsorción escalonada en multicapa y ocurre en procesos poco frecuentes, como la adsorción de gases nobles en sólidos con superficie no porosa muy uniforme, por ejemplo carbón grafitizado.

I.3. EL CARBÓN ACTIVADO

I.3.1. Estructura

El carbón activado (CA) es un material a base de carbono que posee alta porosidad, la cual se desarrolla durante el proceso de activación. En un CA las propiedades texturales (formadas por intersticios y poros), así como las propiedades químicas superficiales (formadas por grupos funcionales) dependen de la materia prima, de los tratamientos a los que ésta se haya sometido y del método de preparación. Por esta razón, los CA suelen tener características texturales muy variadas y en consecuencia pueden tener diversas aplicaciones.

El CA posee una estructura microcristalina que está formada por un conjunto irregular de láminas de carbono; éstas se caracterizan por poseer enlaces covalentes fuertes en el plano basal del carbono unido a otros tres carbonos adyacentes con hibridación sp^2 . Los espacios entre estas capas

constituyen la porosidad, que en su mayoría son microporos. Dependiendo de las condiciones de preparación, el CA se asemeja en mayor o menor grado al grafito [18]. Sin embargo, el orden aleatorio de las capas y su entrecruzamiento no permite que la estructura se reordene a la forma grafitica, incluso cuando es sometida a tratamiento térmico hasta 3000 °C [9]. En la Figura 3 (izquierda) se esquematiza la estructura del CA.

Respecto al tamaño de poros, el CA presenta un amplio rango que abarca desde dimensiones próximas a los micrómetros hasta otros inaccesibles incluso a átomos de helio. La clasificación por tamaños más generalizada, propuesta por la IUPAC [24], comprende las siguientes clases de poros

- Macroporos: poros de tamaño superior a 50 nm
- Mesoporos: poros de tamaño entre 2 y 50 nm
- Microporos: poros de tamaño inferior a 2 nm

En la Figura 3 (derecha) se observa los macroporos que son los poros de admisión, los mesoporos que son los poros de transporte, y los microporos que son los poros de adsorción.

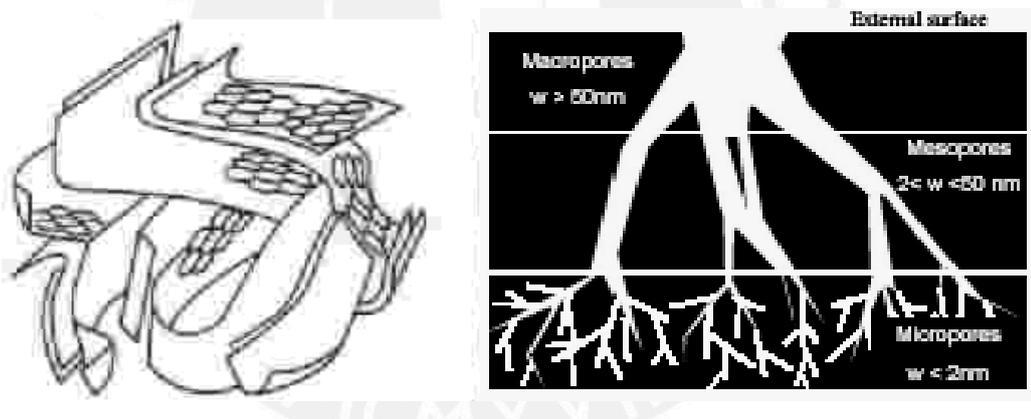


Figura 3. Representación esquemática de la estructura del carbón activado formado por capas aleatorias de carbono (izquierda) y tipo de poros en un carbón activado (derecha) [Tomadas de Martín, J.M. 1990].

I.3.2. Propiedades químicas

Además de las características texturales, la naturaleza química de un CA define sus propiedades. En la superficie del carbón se encuentran ubicados diversos grupos funcionales, cuya composición y cantidad podrían afectar su naturaleza química; en consecuencia, producir cambios importantes en su capacidad de adsorción [25].

Los grupos funcionales en el CA son principalmente grupos oxigenados y nitrogenados, situados en los bordes de los planos grafiticos del carbón. Estos grupos se forman en los procesos de

activación, por interacción de los radicales libres de la superficie del carbón con átomos de O y N, que provienen del precursor o de la atmósfera. Generalmente, los grupos son oxigenados debido a la tendencia de los carbones a oxidarse incluso a temperatura ambiente. Con menos frecuencia el CA puede contener halógenos, fósforo y componentes inorgánicos como azufre, potasio y calcio [26].

En la Figura 4 se muestran los principales grupos superficiales que suelen encontrarse en un CA. El grado de deslocalización de los electrones p en los átomos de carbono (los cuales generan un entorno básico), y la presencia de los grupos funcionales son responsables de la reactividad química de la superficie del carbón. Esta reactividad afecta las propiedades adsorbentes del carbón y éste puede considerarse hidrófobo, lo que facilita su aplicación en adsorción de gases en presencia de humedad o especies en solución acuosa, de preferencia moléculas apolares [18].

Sin embargo, en el proceso de preparación del CA se puede introducir grupos funcionales en la superficie convirtiéndolo en hidrófilo, básicamente por la presencia de grupos hidroxilo, carbonilo y carboxilo. De esta manera, el CA tiene carácter anfótero [25]. Los grupos carboxilo, hidroxilo y lactona se comportan como ácidos cuando el pH del medio es básico. Así, el carácter básico o ácido del CA dependerá de la cantidad y tipo de grupos superficiales. La forma y el comportamiento que adopten estos grupos, que pueden interactuar entre ellos, estará afectado además por el pH de la solución en el proceso de adsorción [27].

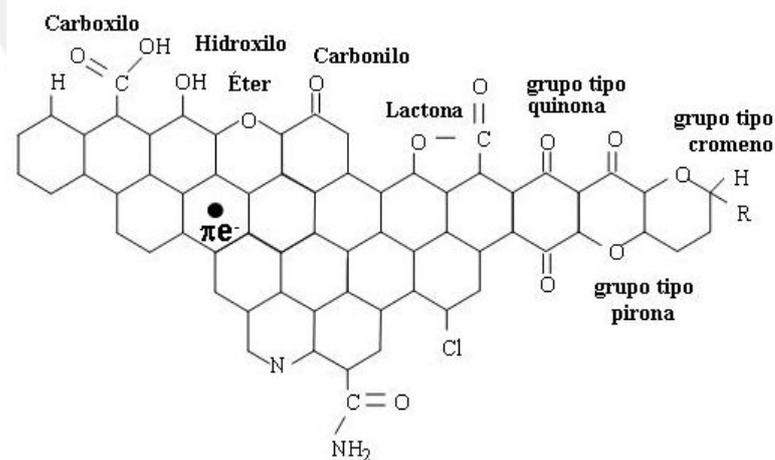


Figura 4. Representación esquemática de los principales grupos superficiales que se pueden encontrar en un carbón activado [Tomada de Menéndez, J.A. y Martín-Guillón, I. 2006].

I.3.3. Formas y aplicaciones

Los CA se pueden clasificar por el tamaño de partícula como: carbón activado en polvo (CAP) que usualmente tienen entre 15 y 25 μm , y carbón activado granular (CAG) con un tamaño medio de partícula entre 1 y 5 mm. Los CA pueden tener una forma final específica como fibras, telas, estructuras monolíticas, membranas, etc. [25].

Los CA tienen diversas aplicaciones: tratamiento de agua potable y aguas residuales, contaminación atmosférica, recuperación de solventes, tratamiento contra intoxicaciones, tratamiento de bebidas alcohólicas, deodorización y decoloración de alimentos, almacenamiento de gases, eliminación de materia orgánica y sustancias tóxicas en gases industriales, entre otras [8, 18].

Los CA que se aplican en fase gas suelen ser muy microporosos y con áreas superficiales superiores a $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, para garantizar su capacidad de adsorción. En cambio, los que se aplican en fase líquida deben tener un mayor volumen de macroporos, para facilitar la difusión de los líquidos hacia los meso- y microporos. Usualmente el CAG se aplica en flujo continuo en descontaminación de líquidos, en tanto que el CAP se aplica en sistema por lotes [9, 25].

I.4. PREPARACIÓN DE LOS CARBONES ACTIVADOS

I.4.1. Precursores lignocelulósicos

Prácticamente, cualquier material orgánico con alto contenido de carbono puede transformarse en CA. Sin embargo, para elegir un precursor adecuado se debe tener en cuenta: buena disponibilidad, bajo costo, bajo contenido en cenizas y que el carbón resultante tenga una elevada capacidad de adsorción. Los residuos agrícolas lignocelulósicos son buenos precursores de CA, porque tienen las características apropiadas, según han demostrado diversas investigaciones. Algunos residuos como la cáscara de coco y pepas de aceituna producen CAG con mejores propiedades mecánicas que los producidos de madera o carbón mineral [28, 29]. No obstante, todavía es complicado preparar CA con una distribución de tamaño de poros específica, usando precursores baratos y cuyo procesamiento implique el uso de temperaturas bajas, para disminuir los costos de producción [30].

Por otro lado, la microestructura de los CA de origen lignocelulósico tiene una fuerte dependencia del contenido de lignina y celulosa del precursor [31]. Por ello, cuando se desea obtener CA con contenido apreciable de mesoporos y macroporos, son adecuados precursores lignocelulósicos con alto porcentaje de lignina, [32]. Una composición típica de materiales lignocelulósicos es aproximadamente; 48% C, 6% H y 45% O, y bajo contenido de cenizas [33].

En el caso de la pepa de níspero, su estructura es similar a la de una madera dura. Según Jagtoyen y Derbyshire, la madera es un material complejo compuesto por microfibrillas cristalinas de celulosa,

con diámetro de 2-5 mm. La matriz entre esas microfibrillas está compuesta mayormente de hemicelulosa, y la lignina provee el material de fortalecimiento para solidificar las paredes celulares circundantes. Los rangos del contenido de biopolímeros en maderas duras son: 42-50% de celulosa, 19-25% de hemicelulosa y 15-25% de lignina; según reportan dichos autores [12].

I.4.2. Métodos de preparación

Las propiedades del CA asociadas a su textura y a la química de superficie, dependen además de la naturaleza del precursor y del método empleado para la activación. La elección del método de activación dependerá de las características deseables en el CA, de sus aplicaciones y de factores económicos. Se conocen dos métodos generales para preparar carbones activados: activación física y activación química.

Activación física, llamada también activación térmica, se produce por la reacción del agente oxidante con el carbono del material precursor, las etapas son:

- Carbonización del precursor a temperaturas del orden de los 800 °C en atmósfera inerte para eliminar las sustancias volátiles. En esta etapa se genera un producto intermedio con alto contenido de carbono, denominado comúnmente *char* [30].
- Activación del *char*, que se realiza mediante gasificación controlada (flujo de gas, temperatura, velocidad de calentamiento, etc.), utilizando un agente oxidante suave generalmente vapor de agua o CO₂, y temperaturas entre 800 y 1100 °C [34]. En esta etapa, el oxidante reacciona con los átomos de carbono del *char* y produce un quemado selectivo que va formando poros en su estructura, en forma progresiva. De esta manera, la porosidad se incrementa hasta transformar el *char* en un CA [30].

Activación química, la principal ventaja de este método frente al método físico es que la carbonización y activación tienen lugar en una sola etapa en presencia de un agente químico, lo cual permite usar menores temperaturas que las requeridas en la activación física [34]. No obstante, es necesaria una etapa posterior de lavado del CA para eliminar restos de agente activante. Los agentes más usados a nivel industrial son H₃PO₄, KOH y ZnCl₂, aunque el uso de éste último está restringido actualmente debido a que genera un problema de contaminación ambiental [33].

I.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS CARBONES ACTIVADOS

La caracterización fisicoquímica de un CA es muy importante ya que su desempeño como adsorbente está ligado a sus propiedades fisicoquímicas y texturales, como se indicó anteriormente.

I.5.1. Análisis próximo

El análisis próximo es la técnica que sirve para determinar el contenido porcentual de volátiles, carbono fijo y cenizas en el CA. La determinación de cenizas es importante, debido a que la cantidad y naturaleza de éstas afectan su desempeño como adsorbente. Es deseable un bajo contenido de compuestos inorgánicos que podrían interferir en el proceso de adsorción del CA.

I.5.2. Análisis térmico (ATG-ATD)

Esta técnica, consiste en calentar la muestra a temperatura controlada en atmósfera oxidante (normalmente aire u oxígeno) o inerte; al mismo tiempo, se registra la evolución de la pérdida de masa de la muestra (ATG). Las pérdidas de masa y las temperaturas que corresponden a los distintos máximos y mínimos presentes en la curva diferencial (ATD); permiten establecer las diferentes etapas que se producen a lo largo de la descomposición térmica de la muestra, y las masas eliminadas en cada una de ellas. Los máximos y mínimos indicarán la existencia de procesos exotérmicos y endotérmicos, respectivamente [35].

I.5.3. Método de titulación Bohem

Este método de titulación se fundamenta en la reacción de los diferentes grupos superficiales (ácidos o básicos) presentes en los CA con soluciones estandarizadas de NaOH o HCl, respectivamente [36].

I.5.4. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Esta técnica provee información cualitativa sobre todos los grupos funcionales presentes en los CA [9] y se basa en los mismos principios del análisis funcional tradicional de la química orgánica. Así, a cada grupo se le asigna una o varias bandas características.

Sin embargo, los valores característicos de número de onda de los grupos funcionales de los CA, pueden ser diferentes a los valores correspondientes que presentan estos grupos aislados en moléculas. Esto se debe a la superposición de señales o al efecto de matriz que se presenta en la superficie de estos materiales [37].

I.5.5. Adsorción-desorción de N₂

La adsorción de gases y vapores es una de las técnicas más usadas para la caracterización textural de CA y entre los gases que más se emplean está el N₂. La determinación de la isoterma de adsorción se lleva a cabo a 77 K, en un rango de presiones relativas de 0,005 a 1 [9]. Con los datos experimentales y a partir del modelo BET se determina el área superficial (S_{BET}) del material [19]. La ecuación del modelo BET es la siguiente:

$$\frac{P}{V_{ad}} \frac{P}{(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)P}{C V_m P_0} \quad (8)$$

donde:

- V_{ad} = volumen adsorbido de N_2 (cc g^{-1})
- V_m = volumen de la monocapa (cc g^{-1})
- P_0 = presión de vapor o de saturación de N_2 (mmHg)
- P = presión de equilibrio de N_2 (mmHg)
- C = Constante BET (depende de la temperatura y del sistema sólido-gas)

Para calcular el área superficial se grafica: $\frac{P}{V_{ad}} \frac{P}{(P_0 - P)}$ versus $\frac{P}{P_0}$

y se obtiene la pendiente B

$$B = \frac{(C - 1)}{C V_m}$$

y el intercepto I

$$I = \frac{1}{V_m C}$$

A partir de los valores del intercepto (I) y de la pendiente (B) es posible establecer que

$$V_m = \frac{I}{B + I}$$

Con este dato se puede calcular S_{BET} según la relación

$$S_{BET} = \frac{V_m}{V} N_A a_m \cdot 10^{-20} \quad (9)$$

donde:

- V_m = volumen de la monocapa (cc g^{-1})
- V_{CN} = volumen molar de gas a condiciones normales (22 414 cc $mol^{-1} g^{-1}$)
- N_A = Número de Avogadro ($6,023 \times 10^{23}$ moléculas mol^{-1})
- a_m = área proyectada por una molécula de N_2 (16,2 Å)
- 10^{-20} = factor de conversión de unidades para expresar el valor del S_{BET} en $m^2 g^{-1}$

Reemplazando valores en (9) tenemos:

$$S_{BET} = 4,353 V_m [m^2 g^{-1}] \quad (10)$$

Mediante esta técnica también se puede calcular el volumen de microporos y el tamaño de poro. La determinación de la microporosidad en CA se puede realizar mediante distintas ecuaciones, aunque la más usual es la de Dubinin-Raduskevich (D-R), por ser la que mejor describe el proceso de adsorción en microporos. Esta ecuación se basa en la Teoría del Potencial de Polanyi y considera que el proceso de llenado de microporos se produce en forma similar a cómo un líquido llena una botella (Figura 5 derecha) por lo que se desecha el concepto de superficie específica.

Así, según Dubinin el volumen de microporos (V_{micro}) es el parámetro que mejor caracteriza a un sólido microporoso.

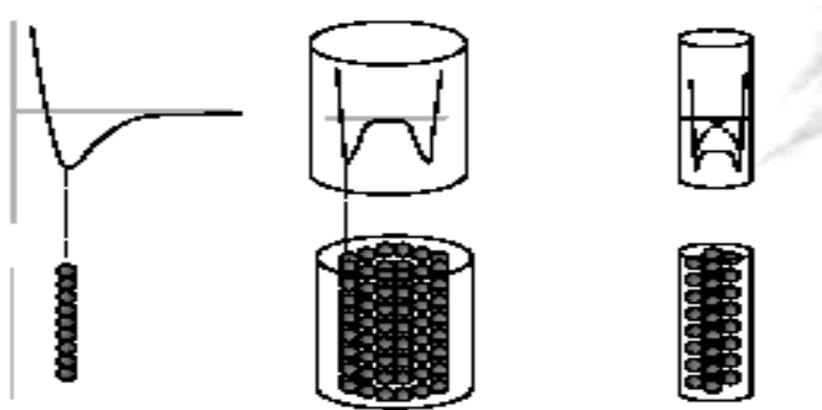


Figura 5. Esquema de las diferencias de los mecanismos de adsorción física en una superficie plana (izquierda), un mesoporo (centro) y un microporo (derecha) [Tomada de Moreno, J.C. 2001].

La ecuación propuesta por Dubinin-Raduskevich [18], se muestra a continuación:

$$\text{Log}(V) = \text{Log}(V_{micro}) - D \text{Log}^2 \left(\frac{P_0}{P} \right) \quad (11)$$

donde:

V = volumen de gas adsorbido a la presión de equilibrio, expresado como volumen líquido, $V_{ad\ liq}$ (cc g^{-1})

V_{micro} = volumen de microporos en cc g^{-1}

D = constante que puede relacionarse con el tamaño de los poros

El tamaño medio de los poros (D_{PBET}), se puede determinar mediante la fórmula:

$$D_{PBET} = \frac{4V_{total}}{S_{BET}} \cdot 10^4 \text{ [Å]} \quad (12)$$

donde:

$V_{P_{total}}$ = volumen de gas adsorbido a $\frac{P}{P_0}$ próximo a la unidad, convertido a volumen líquido (cc g⁻¹).

I.5.6. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido permite observar, de manera directa, la morfología y porosidad de los CA. En esta técnica, un haz de electrones en el vacío provoca la excitación de electrones secundarios en la muestra, los cuales envían señales que son captadas como una imagen, cuyos detalles dependen de la magnificación usada (100x- 4500000x) [38].

I.5.7. Potencial Z

El potencial Z o carga neta es la suma total de las cargas positivas y negativas de la superficie del CA y depende directamente del pH de la solución. Las cargas superficiales en el CA juegan un rol importante en la remoción de especies aniónicas o catiónicas en soluciones acuosas. La técnica consiste en preparar una suspensión de CA a diferentes valores de pH de la solución y determinar la carga neta. Los valores de carga neta obtenidos se grafican, y el punto donde la curva cruza el eje del pH es el punto isoelectrónico del CA; es decir, a ese valor de pH la superficie del carbón tiene carga neta igual a cero [39].

I.6. EL ADSORBATO FENOL

El fenol, conocido antiguamente como ácido carbólico, es un compuesto químico muy tóxico y corrosivo que se usa como desinfectante, en la preparación de polímeros (resinas fenólicas), en la producción de caprolactama (usada en la fabricación de nylon 6 y de otras fibras sintéticas) y bisfenol (usado en la fabricación de resinas epóxicas y otras). Es uno de los productos químicos de relevancia en Estados Unidos, que en el 2008 importó de Sudáfrica 1 ton de fenol [40].

1.6.1. Estructura, propiedades físicas y químicas del fenol

El fenol es un compuesto que posee mayor acidez que los alcoholes (pKa ≈ 10) debido a que la carga negativa del ion fenóxido se encuentra estabilizada por resonancia y su enlace C-O es muy fuerte. Es más reactivo que el benceno debido al -OH, que es un activador poderoso del anillo aromático. Las principales características físicas y químicas del fenol se muestran en la Tabla 1 y su estructura y tamaño molecular [41] en la Figura 6.

Tabla 1. Información básica concerniente al fenol [42]

Fórmula	M (g mol ⁻¹)	P. F. (°C)	P. E. (°C)	Solubilidad en 100 partes de agua a 25 °C (g L ⁻¹)
C ₆ H ₅ OH	94,11	42,3	181,4	8,2

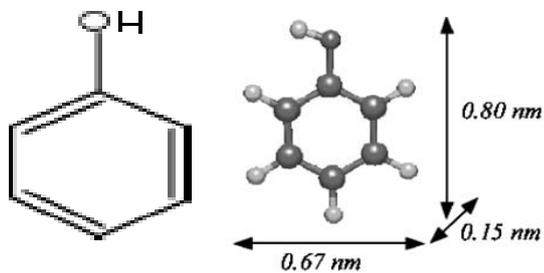


Figura 6. Estructura molecular (izquierda) y tamaño del fenol (derecha) [esta última figura tomada de Nakagawa *et al.* 2004].



I.6.2. Problemática ambiental asociada al fenol

El fenol se encuentra naturalmente en combustibles fósiles, pero también se produce o usa en diversas industrias como: refinerías de aceites, industria petroquímica, de colorantes, textil, de cuero, de vidrio, etc. [1,5].

Se ha detectado fenol en rellenos sanitarios así como en agua de riego de cultivos cercanos a estos lugares. En algunos casos, ha sido detectado en agua potable, al cual le imparte un olor y sabor desagradables, en el humo de tabaco y en aire. Además se puede encontrar en la orina de niños y adultos; el rango normal de fenol en la orina de individuos no expuestos es $0,5-80 \text{ mg L}^{-1}$ [40].

Estudios en humanos y animales indican que la mayor parte de fenol que entra al cuerpo lo hace por contacto a través de la piel, por respirar aire contaminado, comer alimentos, beber agua o usar productos que contienen fenol. En bajas concentraciones se puede eliminar del organismo a través de la orina en unas 24 horas [40]. Es importante señalar que las personas están más expuestas a fenol, en las industrias donde se produce o usa esta sustancia.

En El Anexo A se muestra la hoja toxicológica del fenol, en la que se resume los efectos que puede causar la exposición a este compuesto. Los efectos dependen de la vía de exposición (dérmica, ingestión e inhalación), la concentración y la frecuencia. Estos efectos, a concentraciones relativamente altas de fenol pueden ser básicamente, quemaduras de los tejidos e irritación a las vías respiratorias, así como pérdida de coordinación, entre otros.

Finalmente, debido a su elevada toxicidad y persistencia, el fenol está clasificado por la EPA como un contaminante prioritario y se encuentra dentro de las cincuenta sustancias más peligrosas para la salud y la vida, de aquí la importancia de su remoción [40].

II. PARTE EXPERIMENTAL

II.1. PREPARACIÓN DE LOS CARBONES ACTIVADOS A PARTIR DE LAS PEPAS DE NÍSPERO

II.1.1. Identificación taxonómica de la planta de níspero de palo

El fruto de níspero fue acopiado en la localidad de Suso, en el distrito de Acos Vinchos, provincia de Huamanga del departamento de Ayacucho. La identificación taxonómica de la planta se realizó en el Laboratorio de Botánica de la Universidad Nacional de San Cristóbal de Huamanga (Anexo B).

Clasificación taxonómica:

División	: ANTHOPHYTA
Clase	: Dicotiledóneas
Sub-Clase	: Archyclamideas
Orden	: Rosales
Familia	: Rosáceas
Sub-familia	: Pomoideas
Género	: Prunus
Especie	: <i>Mespilus communi</i>
Nombre común	: níspero



Figura 7. Fruto de níspero

II.1.2. Tratamiento previo de la materia prima

Las pepas de níspero usadas como materia prima o precursor para la preparación de los carbones, se lavaron inicialmente con agua potable a 50 °C, para eliminar los restos de la materia comestible e impurezas. Se realizó un segundo lavado con agua destilada a temperatura ambiente; luego, se secó aproximadamente por 8 h a 70 °C. Para estudiar el efecto del tamaño de partícula sobre el rendimiento de los CA y capacidad de remoción de fenol, se molieron y tamizaron partículas con tamaños de 3, 5 y 7 mm.

II.1.3. Etapas en la preparación de los carbones activados

La preparación de los CA se llevó a cabo siguiendo el procedimiento descrito por Bendezú *et al.* [39], Rodríguez Reinoso [9] y Corcho *et al.* [43]. El proceso consistió básicamente en tres etapas: i) impregnación del precursor (pepas de níspero) con agentes activantes (KOH y H₃PO₄), ii)

tratamiento térmico del precursor impregnado (activación) y iii) lavado y secado. Las condiciones de preparación, como relación de impregnación (R) y temperatura de activación (TA) se establecieron sobre la base de los antecedentes bibliográficos y de experimentos previos (en el caso de los CA con H_3PO_4): se prepararon carbones y se ensayaron en la adsorción de fenol.

Rodríguez-Reinoso [9] recomienda $0,5 \text{ g}_{\text{fósforo}} \text{ g}^{-1}_{\text{precursor}}$ y otros investigadores reportaron TA entre $450\text{-}500 \text{ }^\circ\text{C}$ para precursores lignocelulósicos activados con H_3PO_4 [33, 44, 45]. En este trabajo se usaron relaciones a partir de $0,54 \text{ g}_{H_3PO_4} \text{ g}^{-1}_{\text{precursor}}$ por tratarse de un precursor aún no investigado. En el caso de los CA con KOH, para comparación se usaron relaciones a partir de $0,5 \text{ g}_{KOH} \text{ g}^{-1}_{\text{precursor}}$ y no se realizaron ensayos previos. Sin embargo, las TA para la activación del precursor con KOH fueron más altas de acuerdo a lo recomendado por Molina y Reinoso [33]. En la Figura 8 se muestran los resultados de los experimentos previos que permitieron definir las condiciones de trabajo para la serie de CA con H_3PO_4 (ver Tabla 3).

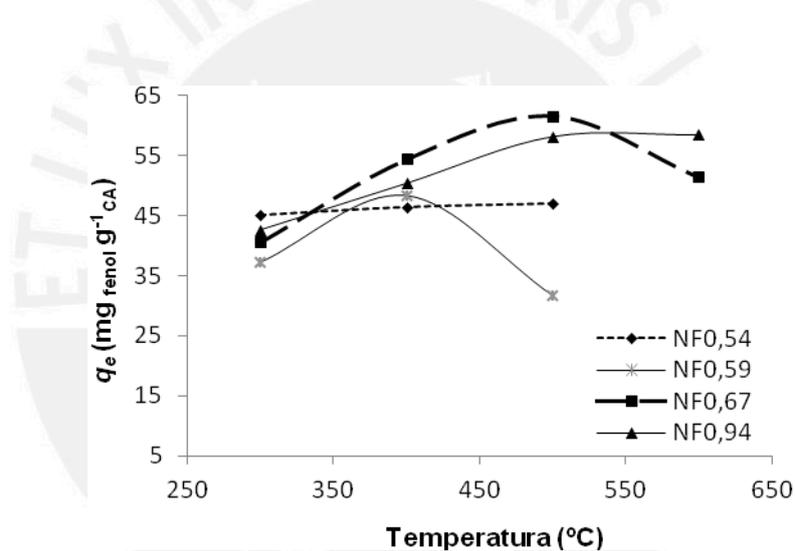


Figura 8. Influencia de la temperatura de activación y la relación de impregnación de los carbones activados con H_3PO_4 (serie NF) en adsorción de fenol. Condiciones de ensayo: $0,1 \text{ g}$ de CA, $[C_0]_{\text{fenol}} = 100 \text{ ppm}$, velocidad de agitación 400 rpm , tiempo de contacto = 6 horas y pH de la solución = $5,5$

En esta figura se observa que las muestras impregnadas con H_3PO_4 a una R de $0,59 \text{ g}_{H_3PO_4} \text{ g}^{-1}_{\text{precursor}}$ (serie NF0,59) mostraron comportamiento anómalo respecto a la capacidad de adsorción de fenol: a la TA de $500 \text{ }^\circ\text{C}$ se observa que esta capacidad de adsorción de fenol cae a un valor mínimo. Por esta razón y por ser una R muy cercana a $0,54$ se descartó la serie NF0,59. Así mismo, las muestras de las series NF0,67 y NF0,94; activadas a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ mostraron tendencia a disminuir, en el primer caso y a mantenerse constante en el segundo, en relación a la capacidad de adsorción de fenol. Por ello, la máxima TA se fijó en $500 \text{ }^\circ\text{C}$ para la serie NF.

El tamaño de partícula del precursor adecuado para preparar los CA se determinó luego de ensayar

tres tamaños: 3, 5 y 7 mm de precursor en la preparación de los carbones de la serie NF0,67. A continuación se sometieron a ensayos de adsorción de fenol para observar su efecto. En la Figura 9 se observa que la máxima cantidad adsorbida de fenol se logró con un tamaño de partícula de 5 mm, y que la cantidad de fenol adsorbida fue mucho menor, para partículas de 7 mm. Lo que puede estar asociado a la naturaleza del precursor y a efectos difusionales del agente químico en la etapa de impregnación. Los resultados permitieron establecer que el tamaño adecuado de las pepas de níspero para producir CA fue 5 mm.

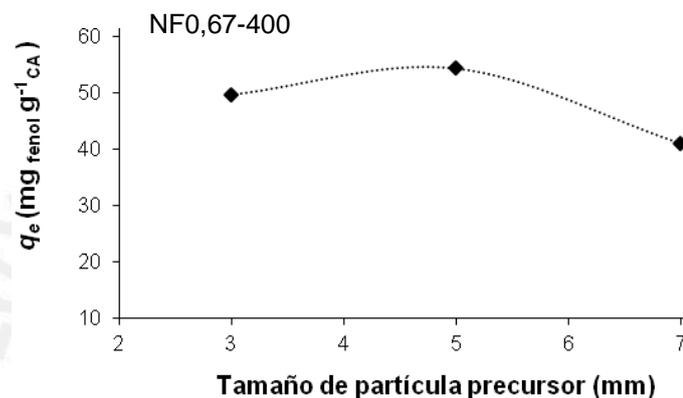


Figura 9. Influencia del tamaño de partícula del precursor en la adsorción de fenol sobre el carbón NF0,67-400. Condiciones de ensayo: 0,1 g de CA, $[C_0]_{\text{fenol}} = 100$ ppm, velocidad de agitación = 400 rpm, tiempo de contacto = 6 h y pH de la solución = 5,5

Finalmente, para determinar la velocidad de calentamiento más adecuada durante la activación del carbón se realizaron ensayos previos usando dos velocidades: 3 y 7 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Luego se realizaron ensayos de adsorción de fenol. En la Tabla 4 se aprecian los valores de la capacidad de adsorción de fenol de los CA con relación a la velocidad de calentamiento durante la activación.

Tabla 2. Capacidad de adsorción de fenol en los carbones activados obtenidos a diferentes velocidades de calentamiento

CA	Velocidad de calentamiento ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$)	Capacidad de adsorción de fenol q_e (mg g^{-1})
NF0,67-400	7	54,4
NF0,67-400EC	3	47,3
NK1,0-700	7	93,3
NK1,0-700EC	3	85,2

Condiciones de ensayo: $[C_0]_{\text{fenol}} = 100$ ppm, velocidad de agitación 400 rpm, tiempo de contacto = 6 horas y pH de la solución = 5,5.

En esta tabla se observa que la adsorción de fenol se incrementa ligeramente cuando la velocidad de calentamiento fue mayor, en cada tipo de CA. Este efecto indicaría que a mayores velocidades de calentamiento durante la activación se propicia una mayor reacción entre los agentes impregnantes y el precursor (mayor efecto con el KOH que con el H_3PO_4); y por ende, mejores propiedades texturales (ver Tabla 23) reflejadas en una mejor capacidad de remoción. De estos resultados se estableció una velocidad promedio de calentamiento de $7\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ para trabajar en la activación de todos los carbones.

Luego de definir las condiciones de preparación de los CA, el proceso se llevó a cabo según las etapas indicadas, que se describen a continuación.

Impregnación. En un rotavapor se puso en contacto 50 g de precursor (tamaño de partícula de 5 mm) con 250 mL de solución de H_3PO_4 (J.T.Baker 99,9 % pureza) al 85% y a relaciones de impregnación (R) de 0,54; 0,67 y 0,94 $\text{g}_{H_3PO_4} \text{g}^{-1}_{\text{precursor}}$. La mezcla se agitó homogéneamente a una temperatura de $50\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 horas. El exceso del agua se eliminó mediante vacío en el rotavapor a $65\text{ }^\circ\text{C}$. Luego las muestras se secaron en una estufa a $70\text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 horas.

En forma similar se procedió para impregnar el precursor con soluciones de KOH (Fisher Chemical 99,9 % pureza) empleando relaciones de 0,5; 0,75 y 1,0 $\text{g}_{KOH} \text{g}^{-1}_{\text{precursor}}$.

Tratamiento térmico (activación). Para esta etapa, el grupo de trabajo del Laboratorio de Catálisis y Adsorbentes de la Pontificia Universidad Católica del Perú, diseñó y mandó construir un reactor tubular de acero inoxidable en forma de U, de 1 m de longitud y 3,2 cm de diámetro.

En esta etapa ocurre la activación del precursor; con este fin, 40 g de precursor impregnado y seco se colocó dentro del reactor, al que se acopló una termocupla para el control de temperatura y se ubicó en el interior de una mufla ubicada en el referido Laboratorio (Figura 10). Para las muestras impregnadas con H_3PO_4 se inició el calentamiento (a velocidad aprox. de $7\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$), con flujo continuo de $100\text{ mL de N}_2 \text{ min}^{-1}$ hasta alcanzar las TA de 300, 400 y $500\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente, que se mantuvieron durante 1 hora. Al cabo de este tiempo, se dejó enfriar el sistema hasta temperatura ambiente, manteniendo siempre el flujo de N_2 . En el caso de las muestras impregnadas con KOH, las TA fueron 500, 600 y $700\text{ }^\circ\text{C}$.

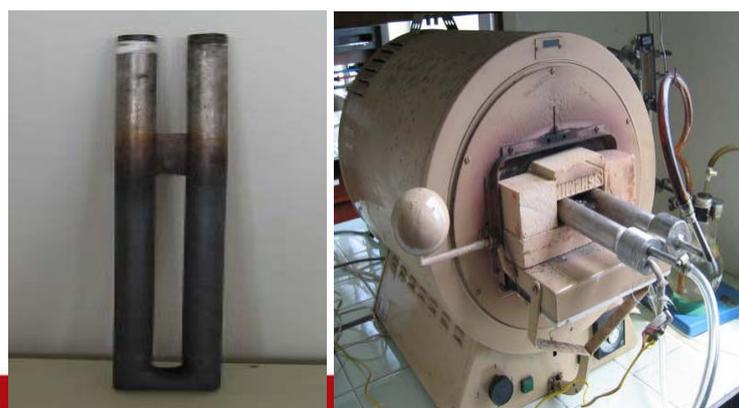


Figura 10. Reactor en U (izquierda) y equipo empleado para la activación de los carbones (derecha)

Lavado y secado. Para remover el exceso de H_3PO_4 , los CA se lavaron primero con una solución de $NaHCO_3$ (J.T.Baker 99.9% pureza) al 5% y luego con abundante agua destilada. En el caso de los CA con KOH, se lavaron sólo con agua destilada hasta pH neutro. A continuación, se procedió a secar los CA en una estufa a $70\text{ }^\circ\text{C}$, por 12 horas aproximadamente. Finalmente las muestras se pesaron y se guardaron en envases de vidrio sellados herméticamente para los análisis y ensayos posteriores.

En la Figura 11 se muestra el diagrama de flujo del proceso de obtención de los CA.

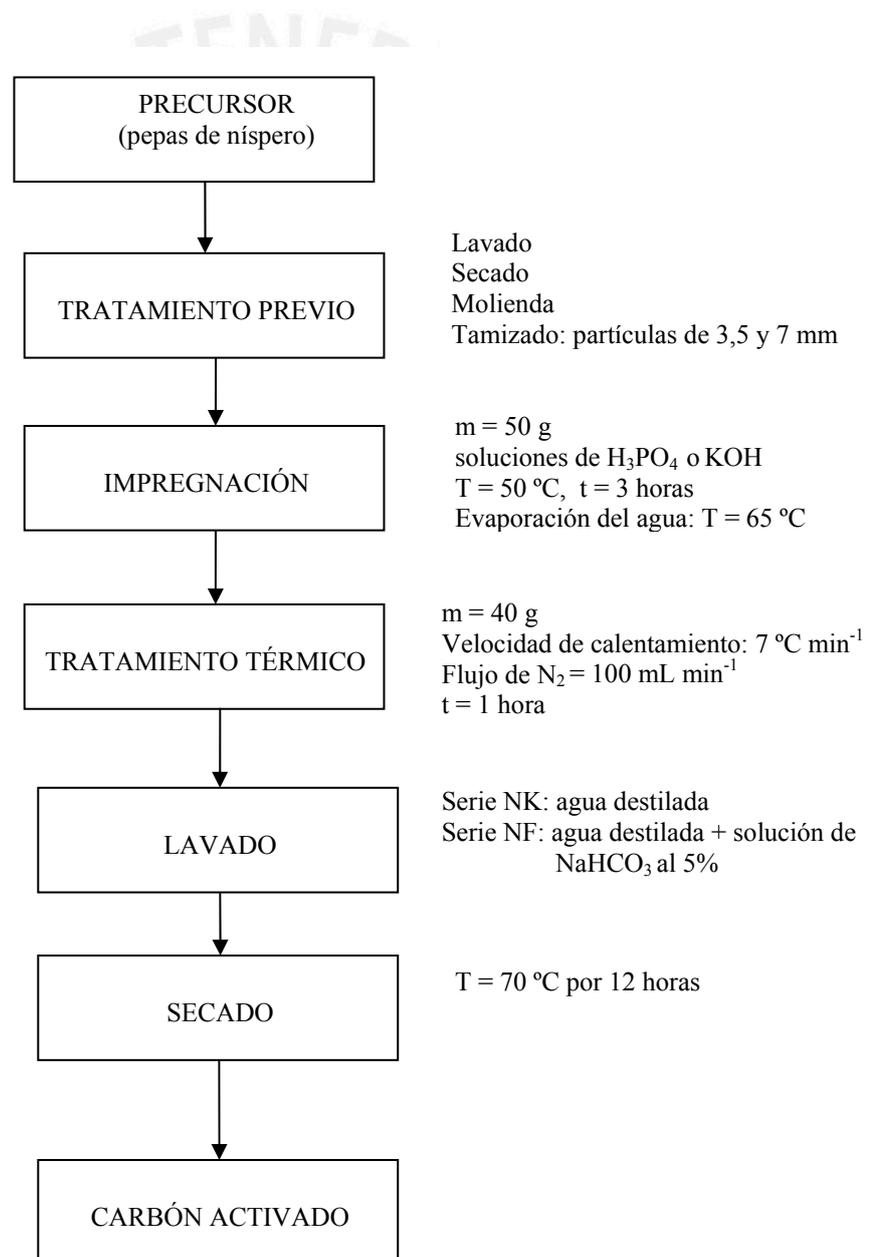


Figura 11. Diagrama de flujo del proceso empleado para la preparación de los carbones activados

En la Figura 12 se presentan las muestras obtenidas en las diferentes etapas de preparación del CA en la que se puede observar diferencias debido al agente químico usado.



Figura 12. Muestras obtenidas en las diferentes etapas de preparación de los carbones activados

II.1.4. Nomenclatura

Para este trabajo se utilizó la siguiente nomenclatura:

N = identificación del precursor

F = agente activante H₃PO₄

K = agente activante KOH

Los números consecutivos indican la R y la TA, respectivamente. Por ejemplo, la muestra NF0,67-400 se preparó usando una R de 0,67 g_{H₃PO₄} g⁻¹_{precursor} y se activó a la temperatura de 400 °C. Los superíndices 3 y 7 indican tamaños de partícula del precursor (mm), para distinguirlos de la mayoría de las muestras que se activaron con un tamaño de 5 mm. EC, significa efecto de la velocidad de calentamiento, e indica una velocidad diferente al de 7 °C min⁻¹ usada para la mayoría

de las muestras. En la Tabla 3, se muestran los CA y las condiciones empleadas en su preparación.



Muestra	Agente impregnante	Relación de impregnación (w/w)	Temperatura de activación (°C)	Tamaño de partícula (mm)	Velocidad de calentamiento (°C min ⁻¹)
NF0,54-300	H ₃ P0 ₄	0,54	300	5	7
NF0,54-400	H ₃ P0 ₄	0,54	400	5	7
NF0,54-500	H ₃ P0 ₄	0,54	500	5	7
NF0,67-300	H ₃ P0 ₄	0,67	300	5	7
NF0,67-400	H ₃ P0 ₄	0,67	400	5	7
NF0,67-500	H ₃ P0 ₄	0,67	500	5	7
NF0,67-400 ³	H ₃ P0 ₄	0,67	400	3	7
NF0,67-400 ⁷	H ₃ P0 ₄	0,67	400	7	7
NF0,67-400EC	H ₃ P0 ₄	0,67	400	5	3
NF0,94-300	H ₃ P0 ₄	0,94	300	5	7
NF0,94-400	H ₃ P0 ₄	0,94	400	5	7
NF0,94-500	H ₃ P0 ₄	0,94	500	5	7
NK0,5-500	KOH	0,5	500	5	7
NK0,5-600	KOH	0,5	600	5	7
NK0,5-700	KOH	0,5	700	5	7
NK0,75-500	KOH	0,75	500	5	7
NK0,75-600	KOH	0,75	600	5	7
NK0,75-700	KOH	0,75	700	5	7
NK1,0-500	KOH	1,0	500	5	7
NK1,0-600	KOH	1,0	600	5	7
NK1,0-700	KOH	1,0	700	5	7
NK1,0-700EC	KOH	1,0	700	5	3

Tabla 3. Muestras de carbón activado según los parámetros de preparación empleados

II.2. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA

II.2.1. Análisis próximo y análisis químico global

La materia prima y los CA se sometieron a un análisis próximo, mediante el cual se determinó el porcentaje de humedad, material volátil, cenizas y el contenido de carbono fijo. Los ensayos se realizaron por duplicado de acuerdo al procedimiento recomendado por Salvador Bendezú¹. Se pesó 5,0000 g de muestra en cuatro cápsulas de porcelana que se colocaron en una estufa y se secaron por espacio de 1 hora a 110 °C. Luego las muestras se enfriaron y se volvieron a pesar hasta obtener un peso constante. Estos resultados sirvieron para determinar el porcentaje de humedad (% *Humedad*). Posteriormente, dos muestras se colocaron en la mufla y se calcinaron a 700 °C por 15 minutos. Se dejaron enfriar en un desecador para luego pesarlas y determinar el contenido de material volátil (% *Volátiles*). Las otras dos muestras se calcinaron a 700 °C por espacio de 1 hora y se repitió el procedimiento antes descrito, para determinar el contenido de

¹ La recomendación proviene de una comunicación personal del doctor Salvador Bendezú a la magíster Jacqueline Peralta en Octubre del 2006.

cenizas (% *Cenizas*). El contenido de carbono fijo (% *Carbono fijo*) se determinó por diferencia mediante la siguiente ecuación:

$$\% \text{Humedad} + \% \text{Volátiles} + \% \text{Cenizas} + \% \text{Carbono fijo} = 100\% \quad (13)$$

El análisis elemental mediante difracción de rayos X por energía dispersiva (EDAX) se llevó a cabo en un equipo EDS marca NORAN, en el Laboratorio de Física de la Universidad Autónoma de México, para determinar los porcentajes que representan la relación existente entre los elementos más abundantes del precursor.

II.2.2. Determinación de la pérdida de masa mediante análisis térmico (ATG-ATD)

El análisis térmico permitió establecer los cambios estructurales que pudiera haber sufrido el material por efecto de la temperatura. Dichos análisis comprendieron la determinación de la pérdida de peso versus la temperatura (ATG) y la evaluación de los cambios estructurales asociados a efectos exo-endotérmicos (ATD). Los ensayos se llevaron a cabo en un equipo LINSELS STA-PT modelo 1600, ubicado en el Laboratorio de Cerámica de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Para los análisis se pesó 25 mg de la muestra en polvo la cual fue sometida a calentamiento en un rango de temperatura de 20 a 550 °C, en una atmósfera inerte, con un flujo de 4 L h⁻¹ de argón. Las gráficas y datos se procesaron usando el programa OriginPro 7.

II.2.3. Determinación de los grupos ácidos y básicos por el método de titulación Bohem

La determinación de los grupos ácidos y básicos de los CA obtenidos y el carbón comercial, se realizó mediante el método de titulación Bohem. Se pesó cuatro muestras de 250 mg de CA con tamaño de partícula de 0,074 mm (malla 200 de la serie Tyler), se colocaron en frascos Erlenmeyer de 100 mL de capacidad. Dos de las muestras se mezclaron con 50 mL de soluciones 0,05M de NaOH (Merck 99,9% pureza) y las otras dos con soluciones 0,05M de HCl (Merck 37% pureza). Las soluciones de NaOH y HCl, fueron previamente estandarizadas con biftalato ácido de potasio (J.T.Baker, 99,9 % pureza) y con Na₂CO₃ (Merck 99,9%), respectivamente. Las mezclas se mantuvieron en agitación por 24 h a 150 rpm y posteriormente se tomaron alícuotas de 20 mL. Para titular el exceso de ácido se usó NaOH usando como indicador verde de bromocresol (Riedel 99,9% pureza), el mismo procedimiento se realizó con HCl para titular el exceso de base.

II.2.4. Determinación de los grupos funcionales por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Con el fin de detectar los grupos funcionales presentes en el precursor y en los CA se llevó a cabo el análisis en un espectrómetro FTIR Perkin Elmer modelo 1600. Cada muestra se mezcló con KBr (Riedel 99,5% pureza) en una proporción de 0,6 mg de muestra a 0,0994 g KBr y luego se secó en la estufa a 70 °C por una noche. A continuación, se pesó 70 mg de la mezcla para formar una pastilla usando una prensa hidráulica Perkin Elmer, con una presión de 10 ton cm⁻² por 3 minutos. La pastilla fue analizada inmediatamente luego de su preparación en un rango espectral de $\nu = 4000-400 \text{ cm}^{-1}$ y con 8 barridos.

II.2.5. Determinación del potencial Z de los carbones activados

Para determinar el potencial Z o carga neta cero (PZC) de los CA que resultaron con mejor capacidad de adsorción de fenol, se usó un equipo Zeta-Meter Sistema 3.0⁺ ubicado en la Universidad Nacional de Colombia. Se pesó 0,5 g de CA y se transfirió a un frasco Erlenmeyer de 25 mL al cual se agregó 10 mL de agua destilada libre de CO₂. Se tapó el frasco y se sometió a agitación continua por 48 horas a temperatura ambiente, luego se midió el pH de la solución correspondiente al punto de carga neta igual a cero.

II.2.6. Determinación de las propiedades texturales de los carbones activados

La caracterización textural de los CA se realizó por adsorción de N₂ (ver I.5.5) a la temperatura de 77K utilizando dos equipos TriStar 3000 V6.08, ubicados en la Universidad de Zaragoza-España y un equipo Micromeritics Gemini V2.00 ubicado en la Universidad de Antioquia-Colombia.

El gas utilizado para el análisis fue N₂ con 99% de pureza. Para todos los ensayos se utilizó aproximadamente 200 mg de carbón que fue previamente desgasificado a 300°C durante 12 horas, a fin de eliminar el agua fisisorbida y posibles impurezas superficiales.

Una vez determinada la isoterma de adsorción completa de los CA para calcular el área superficial (S_{BET}), los valores de los volúmenes de N₂ adsorbidos por la muestra se correlacionaron a presiones relativas entre $0,005 < P/P_0 < 0,2$. El cálculo del volumen total de poros ($V_{P_{total}}$) se realizó a partir de la cantidad de N₂ adsorbido a P/P_0 igual a 0,95; para calcular el volumen de microporos (V_{micro}) se usó la ecuación de D-R y el volumen de mesoporos (V_{meso}), se determinó de la diferencia entre $V_{P_{total}}$ y el V_{micro} . El diámetro de poro ($D_{P_{BET}}$) se calculó aplicando la ecuación 12 indicada anteriormente.

Los datos experimentales para obtener las isotermas de adsorción de N₂ de todos los CA, preparados según las variables definidas y del carbón comercial, se presentan en el Anexo D. Las gráficas de las isotermas linealizadas según el modelo BET y de la ecuación D-R aplicadas a los CA obtenidos y el comercial se presentan en el Anexo E y F, respectivamente, y fueron la base para el cálculo de las características texturales de los CA.

Un ejemplo de cálculo completo de todas las características texturales (S_{BET} , $V_{P_{total}}$, V_{micro} , V_{meso} y $D_{P_{BET}}$) se muestra a continuación.

Muestra NF0,54-500

Cálculo del Área superficial específica (S_{BET})

Como se indicó arriba para el cálculo del área superficial se utilizaron los datos experimentales de adsorción de N_2 para la muestra NF0,54-500, dentro del rango de P/P_0 de 0,005 a 0,2. En este caso el mejor ajuste de la ecuación BET, se logró hasta valores de P/P_0 de $\approx 0,12$. En la Tabla 4 se muestran las tabulaciones de los datos para la gráfica de la ecuación BET y de la ecuación D-R.

Tabla 4. Cálculo de los parámetros de la ecuación BET y D-R para la muestra NF0,54-500

$\frac{P}{P_0}$	V_{ad} (cc g ⁻¹)	$\frac{P}{V_{ad}(P - P_0)}$	$Log(V_{ad})$	$Log^2\left(\frac{P}{P_0}\right)$
4,82E-03	93,86	-	-837,98E-03	5,37
9,50E-03	101,25	-	-805,05 E-03	4,09
19,28E-03	109,95	0,18 E-03	-769,25 E-03	2,94
28,57 E-03	115,39	0,26 E-03	-748,26 E-03	2,38
40,68 E-03	120,97	0,35 E-03	-727,76 E-03	1,93
48,28 E-03	124,00	0,41 E-03	-717,02 E-03	1,73
72,65 E-03	131,92	0,59 E-03	-	-
105,35 E-03	140,25	0,84 E-03	-	-
119,24 E-03	143,29	0,95 E-03	-	-

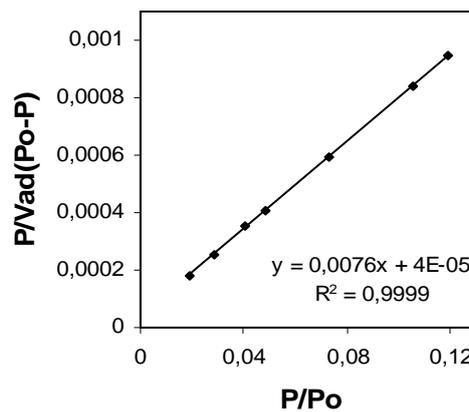


Figura 13. Gráfica de la ecuación BET para el carbón NF0,54-500

De la Figura 13 se determinaron los valores correspondientes a la pendiente (B) y al intercepto (I) de la recta, para el cálculo del volumen de la monocapa (ver ecuación 8):

$$V_m = \frac{1}{0,0076 + 4E - 05} = 130,9 \text{ cc g}^{-1}$$

reemplazando este valor en la ecuación 10:

$$S_{BET} = 4,353 \times 130,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1} = 570 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$$

Cálculo del volumen total de poros V_{Ptotal} :

De los datos de la isoterma de adsorción para $P/P_0 = 0,95$; se calcula por interpolación el volumen adsorbido y se convierte el volumen de N_2 gaseoso adsorbido (V_{ad}) a volumen líquido:

$\frac{P}{P_0}$	V_{ad} (cc g ⁻¹)
0,94938208	186,621628
0,95	x
0,97403641	187,77485

$$\frac{0,95 - 0,94938208}{0,979944562 - 0,94938208} = \frac{x - 186,621628}{187,77485 - 186,621628}$$

$$V_{Ptotal} = V_{ad} \text{ (g cc}^{-1}\text{)} \left[\frac{M \text{ (g mol}^{-1}\text{)}}{d_{N_2} \text{ (g cc}^{-1}\text{)}} \right] \left[\frac{1}{V_{CN} \text{ (cc g mol}^{-1}\text{)}} \right]$$

donde,

M = peso molecular del adsorbato N_2 , 28,02 g mol⁻¹

d_{N_2} = densidad de la fase adsorbida N_2 , 0,808 g cc⁻¹

V_{CN} = Volumen molar de gas a condiciones normales 22 414 cc g⁻¹ mol⁻¹

Reemplazando valores se obtiene:

$$V_{Ptotal} = 186,65x \frac{34,68}{22414} \text{ (cc g}^{-1}\text{)} = 0,29 \text{ cc g}^{-1}$$

Cálculo del volumen de microporos V_{micro} mediante la ecuación de Dubinin Radushkevich y volumen de mesoporos V_{meso} :

De acuerdo a la ecuación 11 el V_{micro} se puede calcular del intercepto de la gráfica (Figura 14) y el V_{meso} se calcula por diferencia del V_{Ptotal} y el V_{micro} .

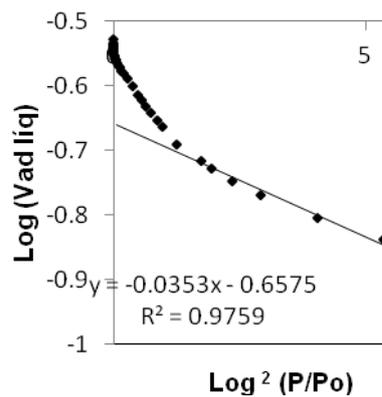


Figura 14. Gráfica de la ecuación de D-R para el carbón NF0,54-500

$$V_{\text{meso}} = V_{\text{Ptotal}} - V_{\text{micro}} = 0,29 - 0,22 \text{ (cc g}^{-1}\text{)} = 0,07 \text{ cc g}^{-1}$$

Cálculo del diámetro promedio de poros (D_{PBET}):

Reemplazando valores en ecuación 12:

$$D_{\text{PBET}} = \frac{4(0,29)}{570} \cdot 10^4 \text{ [Å]} = 20,4 \text{ Å}$$

II.2.7. Análisis morfológico por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Para observar la morfología tanto del precursor como de los CA seleccionados se llevó a cabo el análisis por Microscopía Electrónica de Barrido en un microscopio JEOL SEM modelo 5600 LV, ubicado en el Laboratorio de Física de la Universidad Autónoma de México.

II.3. ADSORCIÓN DE FENOL EN LOS CARBONES ACTIVADOS

Previo a los ensayos para el estudio de la adsorción de fenol se determinó la curva de calibración a partir de una solución preparada de 1000 ppm de fenol (Merck 99,9% pureza), que fue la solución stock. Se prepararon soluciones de 1, 2, 3, 4 y 5 ppm y un blanco, para determinar sus absorbancias mediante la técnica de espectroscopía UV-visible.

Las soluciones para todos los ensayos de adsorción con los CA se prepararon por dilución de la solución stock de fenol. Esos ensayos se realizaron por duplicado en un sistema por lotes, para analizar la influencia de cada parámetro; las otras condiciones del proceso se mantuvieron constantes y se determinó la concentración de fenol en la solución inicial y residual una vez alcanzado el equilibrio, aplicando la técnica colorimétrica de acomplejamiento con 4-amino antipirina (SIGMA-ALDRICH 99,5% pureza), según norma estándar ASTM D1783 [46]. Se analizó la señal del fenol acomplejado a 510 nm utilizando un espectrofotómetro Perkin Elmer

modelo Lambda 2 y se calculó la cantidad de fenol retenida en el CA mediante la siguiente fórmula:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W_{CA}} \quad (14)$$

donde:

q_e = capacidad de adsorción de fenol ($\text{mg}_{\text{fenol}} \text{g}^{-1}_{\text{CA}}$)

C_0 y C_e = concentraciones de fenol inicial y en el equilibrio, respectivamente ($\text{mg}_{\text{fenol}} \text{L}^{-1}$)

V = volumen de la solución (L)

W = peso de CA (g)

A continuación se describen los ensayos previos realizados, con el fin de establecer las condiciones de trabajo para determinar las isotermas y evaluar la capacidad máxima de adsorción de fenol.

II.3.1. Determinación del tiempo de equilibrio para la adsorción de fenol

A fin de analizar el efecto del tiempo de contacto en la adsorción de fenol; 0,1 g de CA de cada serie (NF y NK) se mezcló con 100 mL de solución de fenol ($C_0 = 100$ ppm). Este se sometió a agitación continua a 400 rpm a diferentes intervalos de tiempo ($0 \leq t \leq 24$ horas), a temperatura ambiente. Se filtró la solución con papel de filtro (Wathman N° 40) y se determinó la concentración de fenol en la solución residual. Los otros parámetros se evaluaron mediante un procedimiento similar.

En la Figura 15, se muestra la variación de la capacidad de adsorción de fenol en función del tiempo de los CA con H_3PO_4 (serie NF) y con KOH (serie NK).

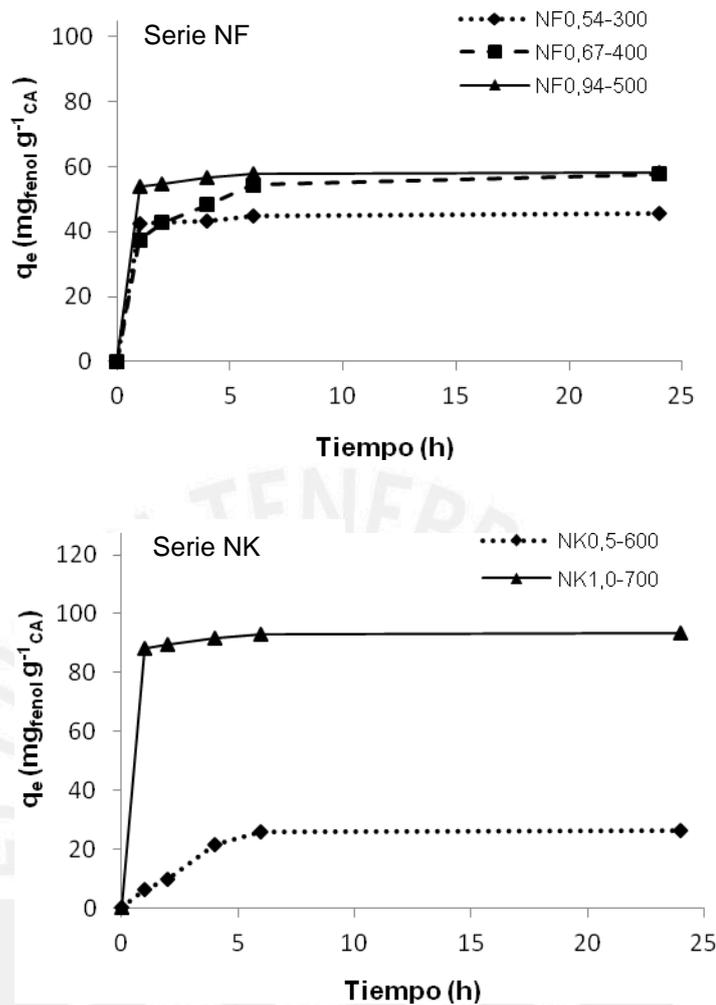


Figura 15. Influencia del tiempo de contacto en la adsorción de fenol sobre los carbones activados de las series NF y NK. Condiciones de ensayo: 0,1 g de CA, $[C_u]_{\text{fenol}} = 100$ ppm, pH de la solución = 5,5 y velocidad de agitación = 400 rpm.

En ambas series de carbones se observa que el equilibrio se alcanza luego de 6 horas de contacto. Además, se aprecia que cuanto mayor fue R y TA, los valores de q_e se incrementaron. Ello indica una mayor adsorción y está en concordancia con la mayor porosidad de estos carbones, como se podrá observar en sus características texturales (ver Tabla 23). En el caso de la serie NK, a mayor R y TA, la capacidad de adsorción de fenol se incrementó significativamente respecto a la serie NF. De los resultados se estableció que el tiempo de contacto para los ensayos posteriores de adsorción fuera de 6 horas.

II.3.2. Determinación del pH de la solución para la adsorción de fenol

Con el objeto de analizar la influencia del pH inicial de la solución sobre la adsorción de fenol, 0,1 g de CA se puso en contacto con 100 mL de solución de fenol ($C_o = 100$ ppm) a diferentes valores

de pH (1,5 \leq pH \leq 10). Para cada ensayo se mantuvo el pH constante, mediante el ajuste de éste con soluciones de HCl o NaOH 0,1 M, según el caso. El tiempo de contacto, en agitación constante, fue de 6 horas al término del cual se calculó la capacidad de adsorción de fenol (q_e) retenido en el CA.

El efecto del pH sobre la adsorción es importante porque está asociado a la naturaleza superficial del carbón y a la especie predominante del adsorbato. Al respecto, se conoce que el pKa del fenol es 9,89, y por encima de este valor, el fenol se encuentra en equilibrio con el anión fenolato ($C_6H_5O^-$). En la Figura 16 se relaciona la capacidad de adsorción de fenol (q_e) de las muestras NF0,67-400 y NK0,5-600 con el pH. En ambos carbones a un pH de 5,5 se lograron las máximas adsorciones de fenol; 57,5 mg (57,5%), para el primero y 25,6 mg (25,6%), para el segundo.

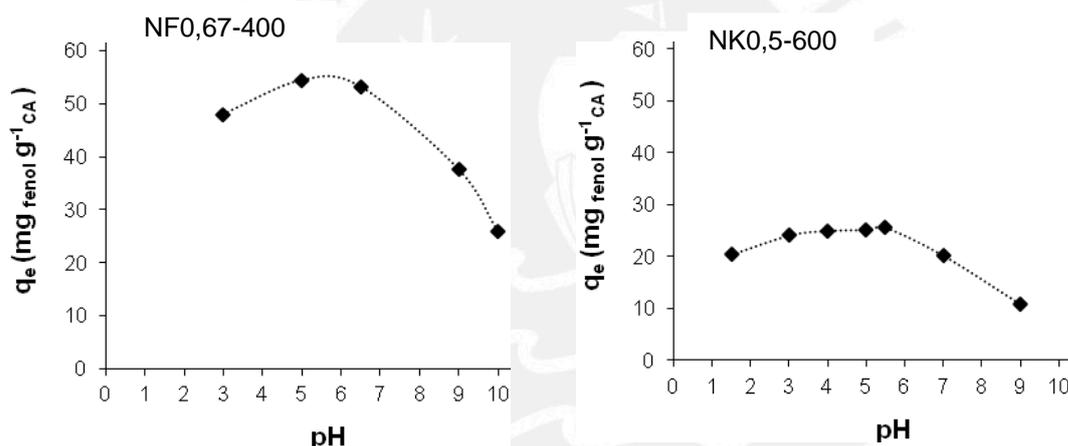


Figura 16. Influencia del pH en la adsorción de fenol sobre los carbones activados. Condiciones de ensayo: 0,1 g de CA, $[C_0]_{\text{fenol}} = 100$ ppm, velocidad de agitación = 400 rpm y tiempo de contacto = 6 h.

Cabe indicar que en todos los ensayos previos, los q_e corresponden a los valores porcentuales ya que se trabajó con un volumen de 0,1 L y una masa de de 0,1 g de CA (ver ecuación 14).

A pH mayores a 5,5 la capacidad de adsorción disminuyó drásticamente en ambos carbones, efecto que fue menor para valores de pH inferiores a 5,5. Este efecto puede estar asociado a que el proceso de adsorción involucra interacciones electrostáticas π - π entre los anillos aromáticos superficiales del carbón y del fenol. Estas interacciones serían más repulsivas en medio básico, ya que a pH arriba de 5,5 se incrementaría la concentración del anión fenolato ($C_6H_5O^-$), lo que explicaría la tendencia descendente de q_e con el aumento del pH observada en la Figura 15.

Adicionalmente, ese efecto se podría acrecentar por la contribución de la repulsión entre el anión fenolato y los iones OH^- de la capa superficial del carbón que impediría la difusión del adsorbato

reduciendo la posibilidad de la adsorción [5]. Se suma a lo anterior, el hecho de que en medio ácido, a un valor de pH bajo se introducen protones en la solución, los cuales pueden competir por los sitios carbonílicos del CA, lo que también podría ocasionar que la adsorción disminuya.

En base a los resultados, en los ensayos posteriores se trabajó para la obtención de las isothermas a pH de 5,5 que coincidentemente correspondía al pH natural de la solución.

II.3.3. Determinación de la relación masa de carbón/volumen de la solución para la adsorción de fenol

Con el fin de determinar la masa de CA más adecuada para realizar los ensayos de adsorción de fenol, se ensayaron cuatro masas diferentes ($0,05 \leq W_{CA} \leq 0,2$ g). En la Figura 17 se observa la influencia de la relación; masa de adsorbente/volumen de solución en la remoción de fenol, para las muestras NF0,67-400 y NK0,5-600.

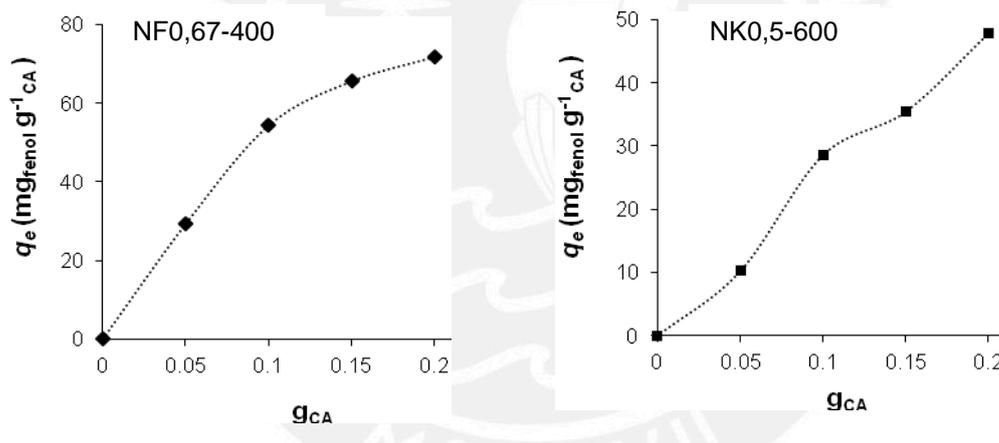


Figura 17. Influencia de la relación masa de adsorbente/volumen de solución en la adsorción de fenol sobre los carbones activados. Condiciones de ensayo: 0,1 g de CA, $[C_0]_{\text{fenol}} = 100$ ppm, velocidad de agitación 400 rpm, tiempo de contacto = 6 h y pH de la solución = 5,5.

En el caso de la muestra NK0,5-600, hay una relación casi lineal entre la masa de carbón y la capacidad de adsorción de fenol. En cambio, con la muestra NF0,67-400 inicialmente la relación es lineal con tendencia a estabilizarse a valores mayores a 0,1 g: con una masa de 0,2 g la capacidad de adsorción fue sólo de $71,8 \text{ mg}_{\text{fenol}} \text{ g}^{-1}_{\text{CA}}$, que no fue el doble de la cantidad adsorbida con 0,1 g ($54,4 \text{ mg}_{\text{fenol}} \text{ g}^{-1}_{\text{CA}}$), como se esperaba. Por otro lado, las cantidades adsorbidas con el CA NF0,67-400 siempre fueron mayores que las adsorbidas con el CA NF0,5-600. Por estas razones, se consideró 0,1 g como la cantidad adecuada de carbón para realizar los ensayos posteriores.

II.3.4. Correlación de los datos experimentales con los modelos de isothermas

Los resultados experimentales de las isotermas de adsorción de fenol se modelaron mediante las formas linealizadas de modelos matemáticos, con el fin de establecer los fenómenos involucrados en el proceso de adsorción.

En un sistema sólido-líquido, como el caso estudiado, existen varios modelos matemáticos como el de Langmuir, Freundlich, Elovich y Temkin. Los dos primeros son los más reportados en la bibliografía y los fundamentos de cada modelo se explicaron en el marco teórico. Las formas linealizadas, que relacionan q_e (capacidad de adsorción de fenol del adsorbente en el equilibrio) y C_e (concentración de fenol en la solución en el equilibrio), se presentan en esta sección.

Una de las formas lineales de la ecuación de **Langmuir** es:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{b q_m} \quad (15)$$

donde q_m (mg g^{-1}) y b (L mg^{-1}) son constantes de Langmuir, relacionadas con la máxima capacidad de adsorción de un adsorbente y con la energía de adsorción, respectivamente [20].

La forma linealizada del modelo de **Freundlich** es:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (16)$$

donde el intercepto de la ecuación lineal representado por $\ln K_F$ es una medida de la capacidad del adsorbente, y la pendiente $\frac{1}{n}$ indica la intensidad de la adsorción [19].

En este caso se usó el valor de C_e en el equilibrio para calcular q_m aproximado mediante la ecuación (4) y compararlo con los valores de los otros modelos.

La expresión linealizada del modelo de **Elovich** es:

$$\frac{\ln q_e}{C_e} = \ln K_E q_m - \frac{q_e}{q_m} \quad (17)$$

donde K_L ($L \text{ mg}^{-1}$) y q_m (mg g^{-1}), se calculó de las pendientes y los interceptos graficando $\ln(q_e/C_e)$ versus q_e [21].

La expresión linealizada del modelo de **Temkin** es:

$$= \frac{RT}{\Delta Q} \ln K_D + \frac{RT}{\Delta Q} \ln C_e \quad (18)$$

donde θ (q_t/q_m) es la fracción cubierta y q_m tomó valores de los calculados con la ecuación de Langmuir o Freundlich, ΔQ (kJ mol^{-1}) y K_D ($L \text{ mg}^{-1}$) se calcularon del intercepto y la pendiente de la gráfica de θ versus $\ln C_e$.

Se usó el programa EXCEL 2007 para realizar las graficas y los cálculos de todos los parámetros.

II.3.5. Modelamiento cinético de los datos experimentales

Con el objetivo de establecer la cinética del proceso de adsorción de fenol sobre los mejores CA se determinó las constantes de velocidad, mediante la correlación de los datos experimentales con los modelos de pseudo primer orden (Lagergren), pseudo segundo orden y el modelo difusión intraparticular.

Modelo de pseudo primer orden

Definido por Lagergren [47], este modelo está basado en la adsorción física del adsorbato sobre el adsorbente y la forma linealizada de la ecuación diferencial es:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_{ad} t \quad (19)$$

donde q_e y q_t (mg g^{-1}) son las cantidades de fenol adsorbidas en el equilibrio y en un tiempo t respectivamente; k_{ad} (hora^{-1}) es la constante de velocidad del modelo de adsorción de pseudo primer orden y t (hora) es el tiempo de adsorción.

La constante k_{ad} se determinó de la pendiente de la gráfica de $\ln(q_e - q_t)$ versus t .

Modelo de pseudo segundo orden

Se basa en la quimisorción del adsorbato sobre la superficie de materiales adsorbentes microporosos y mesoporosos en fase líquida [48]. La forma linealizada de este modelo, se expresa como:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (20)$$

donde q_t es la cantidad de fenol adsorbido (mg g^{-1}) en un tiempo t ; q_e es la cantidad de fenol adsorbido en el equilibrio (mg g^{-1}), t es el tiempo (hora) del proceso de adsorción y k_2 es la constante de la velocidad de equilibrio del modelo de pseudo segundo orden ($\text{g mg}^{-1}\text{hora}^{-1}$).

La constante se calculó del intercepto de la gráfica de t/q_t versus t y sirvió para calcular la velocidad inicial (h) determinada por:

$$h = k_2 q_e^2 \quad (21)$$

Modelo de difusión intraparticular

Se basa en la teoría propuesta por Weber y Morris [49], según la cual el mecanismo de adsorción depende tanto de las características físicas y químicas del adsorbente como del proceso de transporte de masa.

Se sabe que un proceso de adsorción puede ocurrir básicamente en tres etapas:

- Transporte del adsorbato a través de la interfase líquido-sólido hacia la superficie exterior del adsorbente.
- Transporte del adsorbato hacia el interior de los poros del adsorbente, denominada también difusión intraparticular.
- Adsorción del adsorbato en los centros activos del adsorbente (etapa no limitante).

De acuerdo al modelo de Weber y Morris, el coeficiente de difusión intraparticular k_{di} está dado por la siguiente ecuación:

$$q_t = k_{di} t^{0.5} \quad (22)$$

donde q_t es la cantidad de fenol adsorbido por gramo de carbón activado (mg g^{-1}) en un tiempo t , que es el tiempo de adsorción (hora) y k_{di} es la constante del modelo de difusión intraparticular ($\text{mg g}^{-1} \text{ hora}^{0.5}$).

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

III.1. CARACTERÍSTICAS FÍSICAS Y ANÁLISIS QUÍMICO GLOBAL DEL PRECURSOR Y DE LOS CARBONES ACTIVADOS

Un precursor adecuado para obtener CA debe tener bajo contenido de cenizas, alta densidad de empaquetamiento, alto contenido de carbono fijo y de materia volátil, que garanticen buen rendimiento y desarrollo de la porosidad durante la activación. En la Tabla 5 se muestran los resultados del análisis próximo realizado al precursor y a CA que tuvieron una mayor capacidad de adsorción de fenol en cada serie (NF0,94-500 y NK1,0-700), siguiendo el procedimiento descrito previamente y cálculos de acuerdo a la ecuación (13). Además por observar alguna tendencia se amplió el análisis a otros carbones en la serie NF.

Tabla 5. Análisis próximo del precursor y de los carbones activados.

Muestra	Análisis próximo (% en peso)			
	Humedad	Volátiles	Cenizas	Carbono fijo
Precursor	2,93	81,33	0,46	15,28
NF0,54-300	2,71	43,58	9,56	44,15
NF0,54-500	2,28	36,68	9,60	51,44
NF0,67-400	2,91	26,91	12,47	57,71
NF0,67-500	2,6	26,84	12,18	58,38
NF0,94-400	2,02	21,81	12,66	58,95
NF0,94-500	2,86	21,70	8,53	59,01
NK0,5-600	9,81	49,42	6,75	34,02
NK1,0-700	8,15	46,48	8,96	36,41

Precursor (pepas de níspero). Se observa que éste posee un bajo contenido de cenizas (0,46%) y un alto contenido de volátiles (81,33%), valores semejantes a los obtenidos en otro estudio realizado con pepas de cerezas (82%) y albaricoque (80,6%) [50]. El contenido de cenizas en el precursor fue inferior al obtenido de pepas de dátiles (1-2%) [11], pepas del fruto de la palma aceitera (1,8%) [51], cáscara de almendras (2,3%) [50] y al de semilla de mango (0,58%) [52]; y algo superior al de cáscara de coco (0,1%) [32]. El contenido de carbono fijo fue de 15,28%, superior al de madera de palma aceitera (9,63%) [7] y de bagazo de caña de azúcar (12,3%) [53] e inferior al de pepas del fruto de la palma aceitera (16,4%) [51] y cáscara de coco (18,6%) [32]. Estos resultados, demuestran que la pepa de níspero es un precursor adecuado para preparar CA, ya que además posee alta densidad de empaquetamiento y dureza. Las observaciones anteriores se complementan con los resultados del análisis químico global, mostrados más adelante.

Serie NF. En relación a los CA de la serie NF el contenido de humedad fue inferior al del precursor. Resultados similares a los reportados por otras investigaciones realizadas en CA con H_3PO_4 preparados a partir de pepas del fruto y madera de palma aceitera [51, 7]. En esta serie, se puede observar que la cantidad de material volátil disminuye cuando se incrementa tanto la temperatura de activación (TA) como la relación de impregnación (R).

Estos carbones tuvieron además alto contenido de cenizas. El origen de estas cenizas podría estar asociado a que en las reacciones entre el precursor y el H_3PO_4 se forman especies fosfato y polifosfato, que se incorporan a la matriz del carbón a través de enlaces C-O-P y no se eliminan con el proceso de lavado [44].

Por otro lado, el contenido de carbono fijo se incrementó respecto al del precursor (15,28%) en todos los CA analizados. Este incremento estuvo asociado al aumento de la relación y la temperatura, y el CA NF0,94-500 mostró el valor más alto de carbono fijo (59,01%).

Blanco *et al.* sintetizaron CA a partir de bagazo de caña de azúcar, por activación química con H_3PO_4 , solución 41% (w/w) y a 500 °C y del análisis próximo obtuvieron: volátiles, 32%, cenizas, 25,4% y carbono fijo, 42% [53]. Comparando estos resultados con los de la Tabla 4, para CA obtenidos en este trabajo, los de la serie NF tuvieron mayor contenido de carbono fijo y menor contenido de cenizas.

Serie NK. El contenido de humedad de los CA de la serie NK fue superior al del precursor y el contenido de material volátil fue inferior al mismo (81,33%); lo que indica que la mayor cantidad de material volátil fue eliminado durante la activación del precursor. Por otro lado, el contenido de cenizas fue superior al del precursor (0,46%), probablemente por la presencia de K_2CO_3 generado en la reacción del precursor con el KOH y por otras especies inorgánicas presentes en el carbón, que se formaron con el incremento de la temperatura durante la activación y no se lograron remover con el lavado usando sólo agua [54].

Los resultados de los análisis realizados mediante difracción de rayos X por energía dispersiva (Tabla 6) muestran la relación existente entre los elementos más abundantes del precursor; destacándose el alto porcentaje de carbono (57,72%) y bajo contenido de azufre (0,14%). En el Anexo C se muestra el reporte y el difractograma de este análisis. Se obtuvo una relación O/C de 0,68 valor muy cercano al reportado para materiales lignocelulósicos (0,73) [33].

Tabla 6. Análisis químico global del precursor (pepas de níspero).

Análisis elemental (% en peso)							
C	O	Ca	Al	K	Cl	Si	S
57,72	38,99	1,63	0,60	0,38	0,29	0,25	0,14

III.2. ANÁLISIS TÉRMICO

III.2.1. Análisis térmico del precursor

En la Figura 18 (superior) se muestra la curva del análisis térmico gravimétrico (ATG) del precursor en presencia de argón. Partiendo de 25 mg de precursor, trabajando en el rango de temperatura de 23 °C hasta aproximadamente 571 °C, se observa que la pérdida de masa total fue de 82,8 %. Los procesos de descomposición térmica, que se aprecian por los cambios en la dirección de la curva ATG se observan con mayor precisión en la figura correspondiente a la curva del análisis térmico diferencial (ATD).

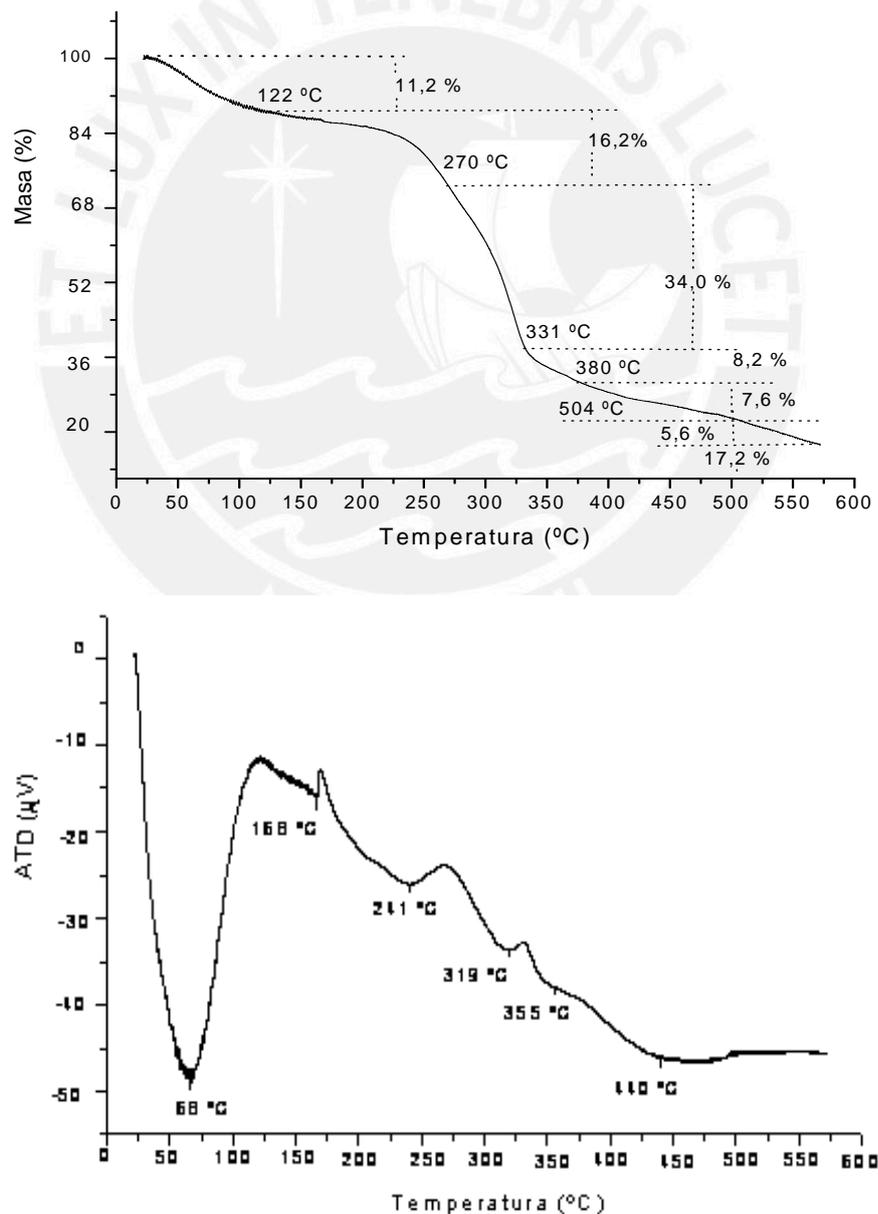


Figura 18. Curva ATG (superior) y ATD (inferior) del precursor

Una primera pérdida de masa de 11,2 % ocurre entre 23 y 122 °C, es asociada a la pérdida de agua fisisorbida, que es confirmada por la formación de un pico intenso y endotérmico en la curva del ATD, con un máximo a 68 °C.

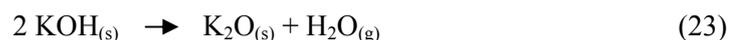
Las pérdidas de masa sucesivas de 16,2 y 34 %, se asocian a la evolución de material volátil en forma de CO₂, CH₄ y H₂O, por la posible degradación de los biopolímeros lignina y hemicelulosa, y que se observa en la curva ATD como picos endotérmicos a 168 y 211 °C, respectivamente. La zona endotérmica a 355 y 440 °C se puede asociar a la descomposición de la celulosa y a la descomposición complementaria de la lignina. Según mencionan Elizalde-González *et al.* [52], en su trabajo sobre la descomposición térmica del bagazo de caña de azúcar, la descomposición de las fracciones de hemicelulosa y celulosa ocurría entre 200 y 400 °C y la descomposición de la lignina transcurría simultáneamente con ambos biopolímeros entre 200 y 600 °C. Estos autores, además, afirman que, para los materiales lignocelulósicos es difícil establecer con precisión las temperaturas a las cuales ocurre la degradación térmica de cada fracción.

III.2.2. Análisis térmico el precursor impregnado con KOH

Se realizó el análisis térmico del precursor impregnado con KOH con el fin de determinar los efectos térmicos sobre el precursor, causados por este agente químico. En la Figura 19 se observan las curvas ATG y ATD del precursor impregnado con KOH con una relación de 1,0 g_{KOH} g⁻¹_{precursor}, material que mostró las mejores propiedades adsorbentes hacia el fenol, entre las muestras de la serie NK (ver Figura 43).

En la curva ATG (superior) del precursor impregnado con KOH, en el rango de temperatura de 23 a 547 °C, se observan siete pérdidas de masa que suman un total de 54,8 % de pérdida de masa de una masa inicial de 24,5 mg. La primera pérdida de masa de 8,8% se produjo entre 23 y 87 °C, debido a la eliminación del agua fisisorbida en el precursor, proceso que se aprecia en la curva ATD (inferior) como un pico intenso y endotérmico con un máximo a 70 °C.

Una segunda pérdida de masa de 7,1% se observó entre 87 y 137 °C que se evidencia en la curva ATD como un pico endotérmico a 105 °C, el cual se puede atribuir al agua proveniente de la deshidratación térmica del KOH, de acuerdo a la reacción 23.



Las pérdidas de masa que se producen en el rango de temperaturas entre 137 y 415 °C totalizan 31,7%. Esas pérdidas se deben probablemente a la degradación de lignina, hemicelulosa y celulosa, con eliminación de material volátil como CO, CO₂ y H₂O, por la acción del KOH. Estos procesos en la curva ATD se evidencian por una serie de picos endotérmicos que muestran una degradación continua de los biopolímeros mencionados, con una zona mínima alrededor de 314 °C.

Finalmente, se observó una pequeña pérdida de peso de 7,2 % que ocurrió entre 415 y 547 °C y que en la curva ATD se evidencia como un pequeño pico endotérmico a 450 °C.

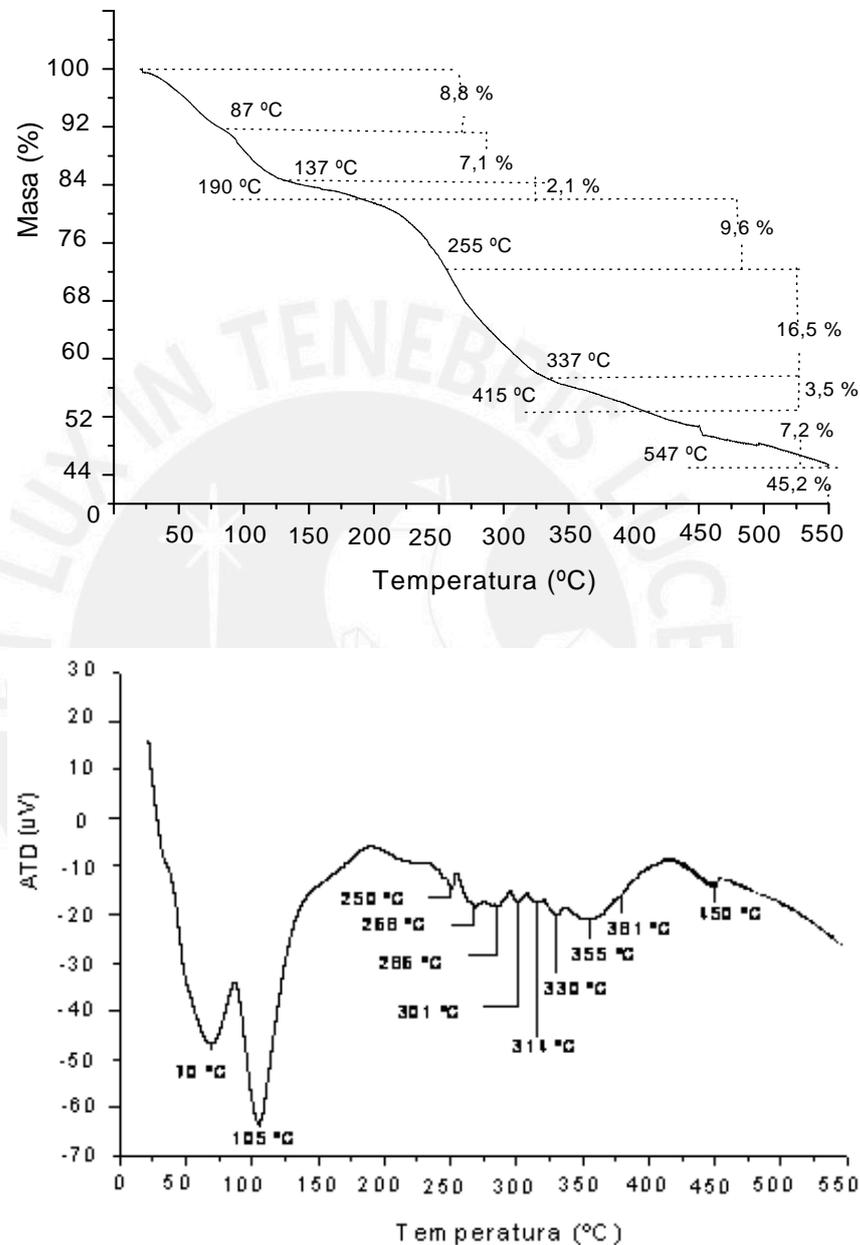
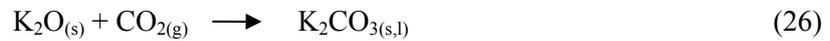
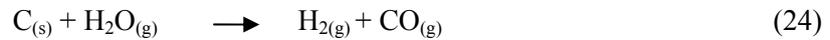


Figura 19. Curvas ATG (superior) y ATD (inferior), del precursor impregnado con KOH (muestra NK1,0) en presencia de argón

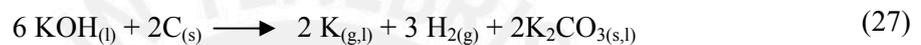
Robau-Sánchez *et al.* [55], con el objetivo de explicar los cambios térmicos que se producían en la activación química de carbonizados de madera de roble rojo (*Quercus agrifolia*), estudiaron el mecanismo de reacción entre el KOH y este precursor carbonizado y propusieron una serie de

reacciones que podrían ocurrir antes de 400 °C, de las cuales el primer paso es la deshidratación térmica del KOH:



Las reacciones 24 y 25, corresponden a la activación del carbón, el cual es oxidado a CO, iniciando de esta manera la formación de la porosidad del material.

Lillo-Ródenas *et al.* [54] en sus estudios con carbón de antracita activado con KOH, propusieron la reacción 27 que se inicia posiblemente a partir de 400 °C y que transcurre con mucha lentitud hasta 600 °C:



A partir de 400 °C, simultáneamente se produce la descomposición del K₂CO₃ de acuerdo a la reacción 28 y podría ser la causa del pico endotérmico a 450 °C [56], observado en la curva ATD:



La reacción 29 entre el precursor y el K₂O que se lleva a cabo a partir de 600 °C, no fue posible observar en el análisis térmico realizado [55], sería:



De acuerdo a las reacciones 27 y 29, el potasio metálico que se intercala en la matriz del carbón podría generar la porosidad en los CA. La presencia de este metal además propiciaría la ruptura de las partículas, al ubicarse entre la estructura laminar grafitica, lo cual dificulta la preparación de carbones granulares [9, 57]. Esto fue coherente con el hecho de que los CA obtenidos por activación con KOH, en este trabajo, fueron esencialmente en polvo.

III.2.3. Análisis térmico del precursor impregnado con H₃PO₄

Las curvas ATG y ATD del precursor impregnado con H₃PO₄ se muestran en la Figura 20. Partiendo de una masa inicial de 25 mg se observan cinco pérdidas de masa, en curva ATG.

La primera pérdida de masa de 18,4 % que ocurre en el rango de 22 hasta 154 °C, está asociada a la eliminación de agua fisisorbida y la proveniente de la deshidratación del precursor promovida por el H₃PO₄, que en la curva ATD se evidencia por un pico máximo a 81 °C.

La segunda pérdida de masa de 15,6% ocurre en el rango de 154 a 283 °C, que en la curva ATD se observa por un doblete de dos picos anchos endotérmicos a 175 y a 230 °C, respectivamente.

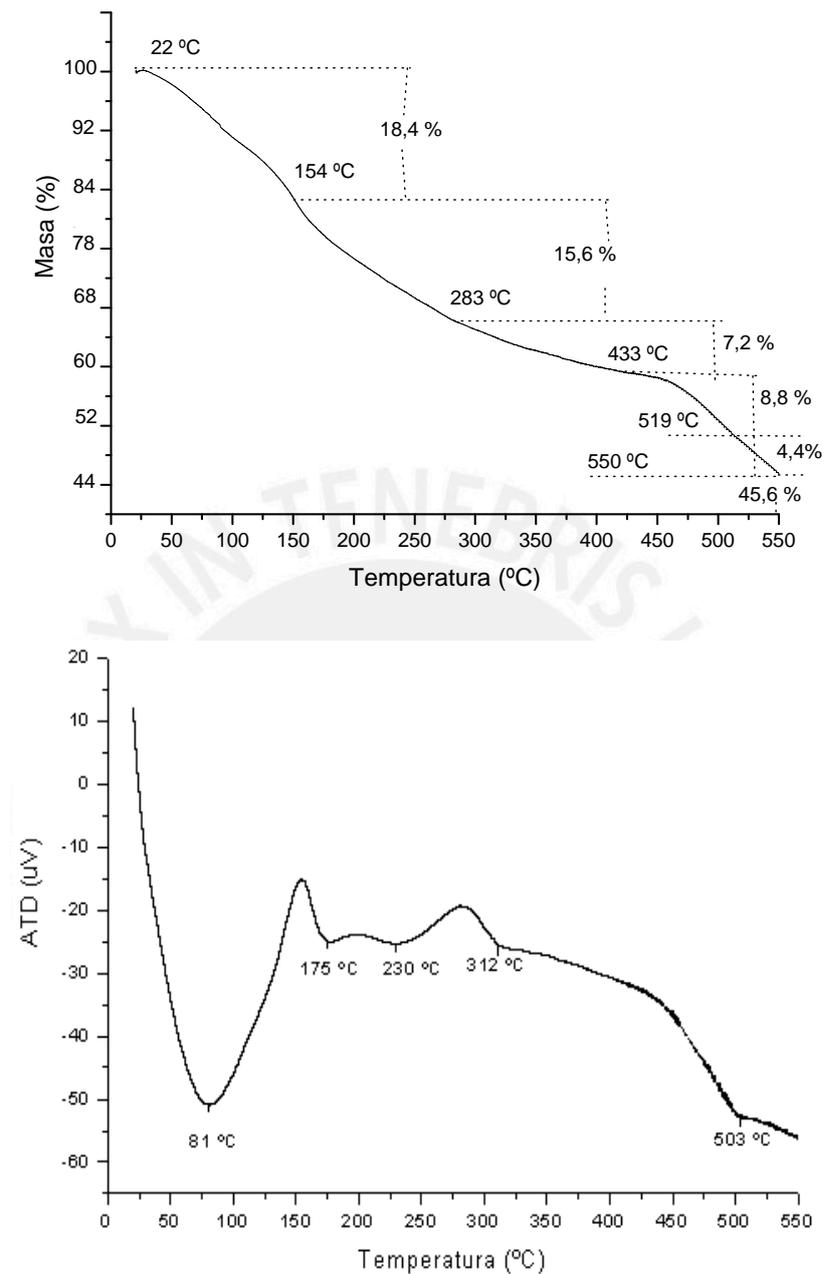


Figura 20. Curvas del ATG (superior) y del ATD (inferior), para el precursor impregnado con H_3PO_4 (muestra NF0,94) en presencia de argón

La tercera pérdida de masa de 7,2 % ocurre entre 283 y 433 °C, efecto que en la curva ATD se observa como una zona ancha endotérmica que presenta un mínimo a 312 °C.

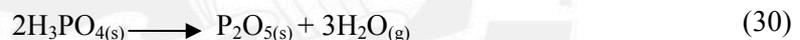
A partir de 433 °C se inicia una pérdida continua de carbono fijo que prosigue hasta 550 °C, con una pérdida total de 13,2 %. Este efecto, no deseado, está asociado en la curva ATD con la formación de un pico endotérmico a 503 °C. Así se puede establecer para el precursor pepas de níspero, que la activación adecuada con H_3PO_4 se debe realizar entre 400 y 450 °C.

Jagtoyen y Derbyshire [12] y Molina-Sabio y Rodríguez-Reinoso [33] explican el proceso de activación con H_3PO_4 , en precursores como madera dura y pepas de durazno con tamaño de partícula de aproximadamente 3 mm: a partir de 50 °C, el ácido se difunde por el interior de las partículas del precursor y reduce su contracción. Las partículas adquieren elasticidad y se producen cambios en su descomposición térmica, porque además, la temperatura de carbonización disminuye.

Según estos autores, la descomposición térmica del precursor se inicia cuando el H_3PO_4 rompe los enlaces glicosídicos de la hemicelulosa y de la celulosa, luego rompe los enlaces arílicos formando la lignina y provocando la deshidratación, degradación y condensación del material impregnado. Esos procesos explicarían la mayor pérdida de masa al inicio del tratamiento térmico y la presencia del primer pico endotérmico intenso y ancho (Figura 18 inferior). Probablemente los biopolímeros amorfos hemicelulosa y lignina, son atacados por el ácido antes que la celulosa de estructura más ordenada.

Jagtoyen y Derbyshire, además, demostraron que la descomposición de la celulosa se ve retardada por la formación de ésteres fosfato. Sin la presencia de estos, la eliminación de materiales volátiles sería mayor, como ocurre para el precursor sin impregnar en el rango de 122 a 331°C (Figura 16).

La deshidratación térmica del H_3PO_4 [33] se llevaría a cabo según la reacción:



y posteriormente se produce la oxidación parcial del carbón según las reacciones 24 y 25.

De acuerdo a la forma de la curva en la Figura 18 (superior), a la temperatura de 154 °C posiblemente en el precursor, se inicia el desarrollo de la porosidad como consecuencia de la dilatación de la estructura. En esas circunstancias, se producen reacciones de entrecruzamiento entre las fibras de celulosa, debido a la formación de ésteres fosfato, ocasionando la evolución de CO , CO_2 y CH_4 . Así, el primer pico endotérmico observado a 175 °C se puede atribuir a la eliminación de CO y CO_2 , y el segundo pico a 230 °C, a la eliminación de CH_4 [12].

La dilatación del precursor, debido a la mayor ocurrencia de enlaces de entrecruzamiento de especies de bajo peso molecular, podría ser la causante de la pequeña pérdida de masa entre 283 y 433 °C. Ese fenómeno está asociado además con el mayor rendimiento de CA con H_3PO_4 respecto al activado con KOH , como se verá más adelante.

Además, en el rango de 400 a 600 °C tienen lugar algunas reacciones de condensación aromática entre las moléculas adyacentes, de tal forma que continúa la evolución de productos volátiles: CO , CO_2 y CH_4 [12]. Finalmente, el último pico endotérmico a 503 °C que se observa en el ATD se podría atribuir a la eliminación de H_3PO_4 .

III.2.4. Análisis térmico comparativo

Las curvas ATG y ATD del precursor sin impregnar y de los impregnados con relaciones de 1,0 $\text{g}_{\text{KOH}} \text{g}^{-1}_{\text{precursor}}$ y 0,94 $\text{g}_{\text{H}_3\text{PO}_4} \text{g}^{-1}_{\text{precursor}}$, respectivamente, se muestran en la Figura 21.

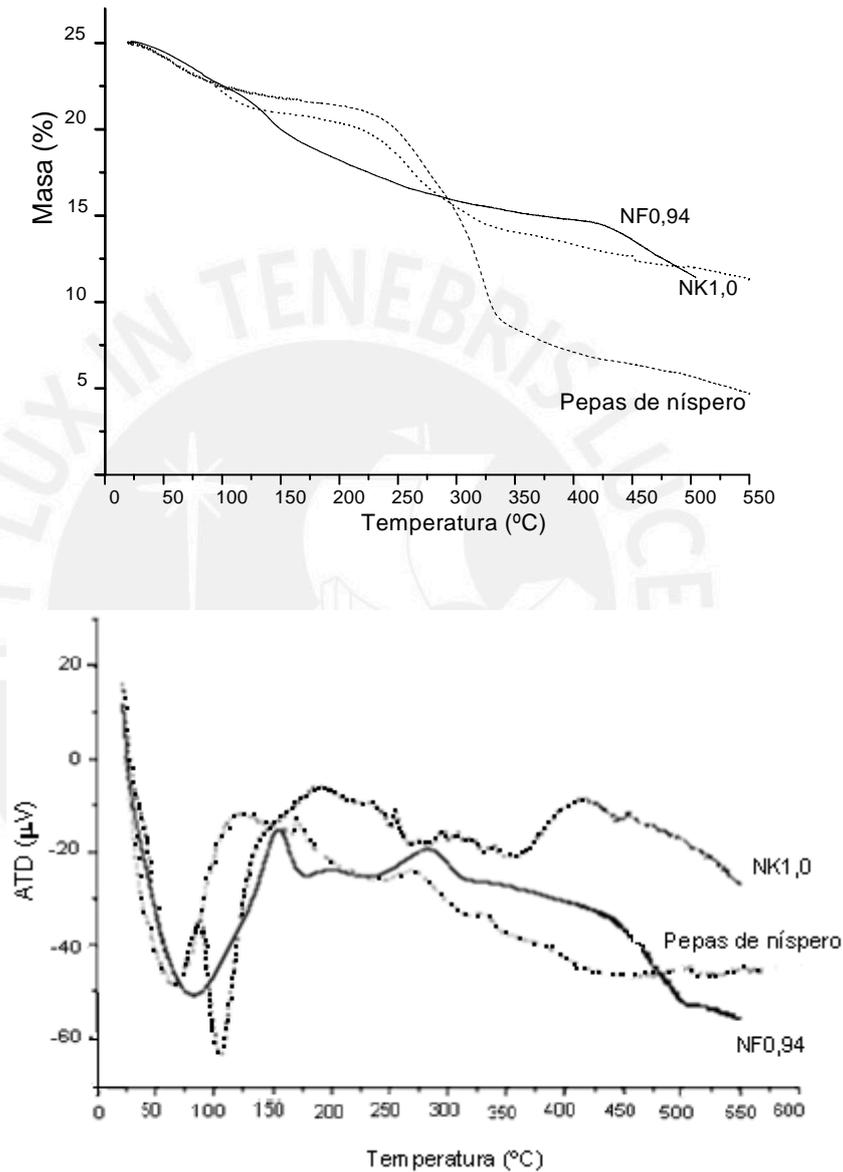


Figura 21. Curvas ATG (superior)/ATD (inferior) del precursor (pepas de níspero) sin agente químico e impregnado con 0,94 $\text{g}_{\text{H}_3\text{PO}_4} \text{g}^{-1}_{\text{precursor}}$ (NF0,94) y 1,0 $\text{g}_{\text{KOH}} \text{g}^{-1}_{\text{precursor}}$ (NK1,0) en presencia de argón

Se aprecia que la degradación térmica del precursor se ve modificada por acción de los agentes químicos. Los mayores cambios en cuanto a pérdidas de masa se observan principalmente a partir de 125 °C (figura superior).

De la observación de las curvas ATD comparativas (figura inferior), el primer pico asociado a la pérdida de agua en la muestra NF0,94, impregnada con H_3PO_4 , es más intenso y ancho que la del precursor, lo que corrobora la fuerte acción deshidratante de este agente. En el caso de la muestra NK1,0, impregnada con KOH, se observa una superposición del primer pico (pérdida del agua fisisorbida del precursor) y la formación a 105 °C de un segundo pico endotérmico que corresponde a la deshidratación térmico del KOH.

En el rango de 150 a 283 °C, se aprecia el efecto del H_3PO_4 sobre el precursor, con la formación de un doble pico endotérmico. En tanto que el efecto del KOH se aprecia a temperaturas mayores entre 190 y 400 °C, con formación de una serie de picos endotérmicos. Lo que indica que el KOH no reacciona con el precursor a temperaturas bajas y, la descomposición de los polímeros (hemicelulosa y celulosa) ocurre solo por acción del calor, que se inicia a partir de 100 °C.

Además, aproximadamente a 290 °C la curva ATG de la muestra impregnada con H_3PO_4 (muestra NF0,94), está por encima tanto del precursor sin impregnar (pepas de níspero) como del impregnado con KOH (muestra NK1,0). Lo anterior, refleja una menor pérdida de masa, que se confirma por un mayor rendimiento de CA, y se demuestra que ambos agentes (H_3PO_4 y KOH) actúan de manera distinta sobre el precursor.

III.3. RENDIMIENTO DE LOS CARBONES ACTIVADOS

III.3.1. Determinación del rendimiento

El rendimiento de carbón activado es un parámetro muy importante debido a que nos permite conocer si el precursor y el método usado resultan económicos, dado que es deseable un proceso en que se obtenga la máxima cantidad de carbón activado por masa de precursor. El rendimiento $Y(\%)$ de los diferentes carbones obtenidos respecto a la masa inicial del precursor [7] se calculó mediante la ecuación 31:

$$Y(\%) = \left(\frac{W_{CA}}{W_p} \right) \cdot 100 \quad (31)$$

donde:

W_{CA} = masa del carbón activado (g)

W_p = masa del precursor (g)

El rendimiento del carbón depende básicamente de factores como: la naturaleza del precursor, la temperatura de activación (TA), el tipo de agente activante y la relación $g_{\text{agente activante}} \cdot g_{\text{precursor}}^{-1}$ (R). El listado de los CA obtenidos, según las condiciones definidas en la Tabla 2 y los valores de

rendimiento calculados mediante la ecuación 31, se muestran en la Tabla 7 en la que se observa la influencia de los factores antes mencionados.

Luego se analiza el efecto de las condiciones de preparación en el rendimiento del carbón.

Tabla 7. Carbones activados y rendimiento

CA	R (w/w)	TA (°C)	Y (%)
Serie NF			
NF0,54-300	0,54	300	54,3
NF0,54-400	0,54	400	53,5
NF0,54-500	0,54	500	53,2
NF0,67-300	0,67	300	50,8
NF0,67-400	0,67	400	50,6
NF0,67-500	0,67	500	49
NF0,67-400 ³	0,67	400	63,6
NF0,67-400 ⁷	0,67	400	45,8
NF0,67-400EC	0,67	400	50,1
NF0,94-300	0,94	300	47,3
NF0,94-400	0,94	400	46,9
NF0,94-500	0,94	500	46,2
Serie NK			
NK0,5-500	0,5	500	24,6
NK0,5-600	0,5	600	24,5
NK0,5-700	0,5	700	19,2
NK0,75-500	0,75	500	24,3
NK0,75-600	0,75	600	24,1
NK0,75-700	0,75	700	20,8
NK1,0-500	1,0	500	28,9
NK1,0-600	1,0	600	26,4
NK1,0-700	1,0	700	25,3
NK1,0-700EC	1,0	700	16,3

R= relación $\text{g}_{\text{agente activante}} \text{g}^{-1}_{\text{precursor}}$, **TA**= temperatura de activación, **EC**= efecto velocidad de calentamiento, los superíndices **3** y **7** = tamaños de partícula del precursor en mm. Serie NF, carbones activados con H_3PO_4 . Serie NK, carbones activados con KOH

III.3.2. Efecto del agente activante H_3PO_4 en el rendimiento

El análisis de los rendimientos de los CA de la serie NF para las muestras activadas con H_3PO_4 , mostró una disminución con el incremento de la temperatura de activación (TA) y la relación de impregnación (R). Aunque las variaciones en los valores de rendimientos fueron mínimas en todas las series, esos estuvieron en el rango de 46,2 a 54,3%.

Las reacciones explicadas en el apartado anterior, en el análisis térmico (ATG y ATD) del

precursor impregnado con H_3PO_4 , son la base para entender cómo la R y la TA afectan el rendimiento de CA. Las pepas de níspero poseen baja porosidad y una estructura compacta, similar a las pepas de dátiles y de durazno. Como se explicó, cuando el H_3PO_4 entra en contacto con un material de este tipo, hidroliza los enlaces glicosídicos de los biopolímeros, acelerando la deshidratación del material a temperaturas menores a $100\text{ }^\circ\text{C}$. Así, un incremento de la R con este agente produce un ataque más drástico en la estructura, lo que se refleja en una disminución del rendimiento.

La deshidratación del precursor causada por el H_3PO_4 se intensifica con el aumento de la temperatura. Este hecho indica que la deshidratación depende de la temperatura, debido a la alta densidad de empaquetamiento de la pepa de níspero, lo que causa que el rendimiento disminuya, tal como se observó en la Tabla 7.

En la Tabla 8 se muestra que los rendimientos de los CA NF0,67-500 y NF0,94-500 obtenidos en este trabajo, de 49 y 46,2%, respectivamente, son superiores a los de los CA obtenidos de otros materiales como pepas de durazno (43,5%, $R = 0,68\text{ g}_{H_3PO_4}\text{ g}^{-1}\text{ carbón}$ y $TA = 500\text{ }^\circ\text{C}$) [58], madera de castaño (38%; $R = 1$ y $TA = 500\text{ }^\circ\text{C}$) [59] y astillas de eucalipto (35%, $R = 1,0$ y $TA = 500\text{ }^\circ\text{C}$) [60]. Los resultados indican que la naturaleza del precursor influye en el rendimiento del CA.

Tabla 8. Comparación del rendimiento de diversos carbones activados

CA	R (w/w)	TA ($^\circ\text{C}$)	Y (%)	Ref.
NF0,67-500	0,67	500	49	Este trabajo
CA de pepas de durazno	0,68	500	43,5	[58]
NF0,94-500	0,94	500	46,2	Este trabajo
CA de madera de castaño (Castaño europeo)	1,0	500	38	[59]
CA de astillas de eucalipto (<i>Eucalyptus globulus</i>)	1,0	500	35	[60]

III.3.3. Efecto del agente activante KOH en el rendimiento

Los rendimientos de los CA con KOH disminuyen con el incremento de la TA, como se ve en la Tabla 7; sin embargo, con el aumento de la R de 0,5 a 0,75 se observa tendencia a ser constante. Mientras que un incremento de R de 0,75 a 1,0 produce un aumento en el rendimiento, aproximadamente entre 2 y 5%. En general en esta serie se obtuvieron valores entre 16,3 y 28,9%.

Este último valor es relativamente elevado según Molina-Sabio y Rodríguez-Reynoso [61], que se atribuye a la posible formación de carbones con baja porosidad y a la alta densidad de empaquetamiento del precursor.

De acuerdo a los análisis térmicos observados en la Figura 21, la deshidratación producida por el

KOH en el precursor fue menor respecto a la producida por el H_3PO_4 ; entonces, la descomposición térmica del precursor impregnado con KOH a temperaturas bajas propicia una menor volatilización de los componentes orgánicos. Luego, la mayor eliminación de materiales volátiles del precursor ocurre a temperaturas mayores, produciendo en general bajos rendimientos de CA.

Comparativamente se obtienen mejores rendimientos para los CA con H_3PO_4 debido a que este promueve la formación de nuevos enlaces, dando lugar a estructuras poliméricas aromáticas más estables térmicamente, como se explicó en el análisis térmico.

III.3.4. Efecto del tamaño de partícula del precursor en el rendimiento

En relación al tamaño de partícula del precursor para los CA con H_3PO_4 , se obtuvieron rendimientos de 63,6; 50,6 y 45,8% con 3, 5 y 7 mm de tamaño de precursor, respectivamente. Un efecto similar fue obtenido por Haimour *et al.* [11], para carbones preparados a partir de pepas de dátiles, activados con H_3PO_4 y $ZnCl_2$, con tamaños de partícula entre 0,4 y 1,2 mm. Este comportamiento se puede atribuir a la alta densidad de empaquetamiento del precursor, y a la viscosidad y bajo coeficiente de difusión del H_3PO_4 . Así, para las partículas de menor tamaño, la superficie expuesta al ácido sería mayor que para las partículas más grandes, lo que favorecería la activación y por ende el rendimiento se incrementaría (Tabla 7).

Adicionalmente, cuando el H_3PO_4 reacciona con la estructura lignocelulósica le imparte protección hacia la oxidación. Así, cuando las partículas son más pequeñas, ocurre un mejor contacto entre el H_3PO_4 y las especies orgánicas, esto tiende a la formación de ésteres fosfato y polifosfato. De los resultados presentados en la Tabla 7, se pudo deducir que al aumentar el tamaño de partícula del precursor, disminuye el rendimiento de CA.

III.3.5. Efecto de la velocidad de calentamiento en el rendimiento

Como se vio en la Tabla 2, la muestra NF0,67-400EC fue activada con una velocidad promedio de $3\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, en tanto que una muestra similar (NF0,67-400) fue activada con una velocidad promedio de $7\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Los resultados en cuanto al rendimiento de CA en ambas muestras fueron similares 50,6 y 50,1%, respectivamente. Por lo anterior, se estableció que la velocidad de calentamiento no tuvo una influencia importante en el rendimiento de los carbones de la serie NF.

En los carbones de la serie NK la velocidad de calentamiento tuvo una ligera influencia sobre el rendimiento, ya que se observó que este disminuyó ligeramente de 19,5 a 16,3%. Lo que indica que la velocidad de calentamiento afectaría la velocidad de reacción entre el KOH y el precursor. Este efecto fue estudiado por Cao *et al.* [62], que sugerían la existencia de una velocidad óptima de calentamiento para cada sistema precursor-agente activante.

III.4. CUANTIFICACIÓN DE LOS GRUPOS ÁCIDOS Y BÁSICOS POR EL MÉTODO DE TITULACIÓN BOHEM

En la Tabla 9, se muestran los resultados de la cantidad de los grupos ácidos y básicos presentes en los CA, determinados por el método Bohem. Se puede apreciar que el método de preparación influye en la cantidad de grupos ácidos y básicos presentes en la superficie de los carbones; en general, la serie NF presenta mayor cantidad de grupos ácidos y la serie NK posee una mayor cantidad de grupos básicos. Cabe señalar que los CA se lavaron hasta pH neutro, como se indicó en el proceso de obtención.

Tabla 9. Grupos ácidos y básicos de los carbones activados de las series NF y NK

CA	Grupos ácidos (mmol g ⁻¹)	Grupos básicos (mmol g ⁻¹)
NF0,54-300	1,71	ND
NF0,54-400	1,67	ND
NF0,54-500	1,42	0,26
NF0,67-300	1,08	ND
NF0,67-400	1,13	0,36
NF0,67-500	0,66	0,34
NF0,94-300	0,92	0,4x10 ⁻²
NF0,94-400	1,28	0,26
NF0,94-500	1,27	0,37x10 ⁻¹
NK0,5-500	ND	1,11
NK0,5-600	0,16	0,34
NK0,5-700	ND	1,32
NK0,75-500	0,40	0,63
NK0,75-600	0,29	0,37
NK0,75-700	0,65	0,54
NK1,0-500	ND	2,33
NK1,0-600	0,26	1,86
NK1,0-700	0,20	0,88

ND = no detectado

III.4.1. Grupos ácidos y básicos en los carbones activados con H₃PO₄

De la Tabla 9; en la serie NF0,54 de los CA con H₃PO₄ se observa una tendencia a la disminución de los grupos ácidos con el incremento de la TA. Al comparar las series NF0,67 y NF0,94 no hay una tendencia clara, pero sí se observa que a 400 °C la cantidad de grupos ácidos es mayor en todas las series.

Según Guo y Rocstraw [63], los grupos ácidos pueden formarse por la contribución de: i) hidrólisis ácida del precursor a temperaturas bajas; ii) reacción entre el precursor y el aire durante la

activación a relaciones de impregnación bajas y iii) reacción entre el precursor y el H_3PO_4 u otras formas de ácidos (ácidos piro- o polifosfóricos formados con la temperatura de activación). En el estudio realizado con carbones a partir de celulosa activados a $400\text{ }^\circ\text{C}$, estos autores determinaron que existe mayor cantidad de grupos ácido que se forman a bajas R. Esos resultados muestran coherencia con los mostrados en la Tabla 9.

Por otro lado, se encontró un bajo contenido de grupos básicos en los CA con H_3PO_4 . En las series NF0,67 y NF0,94 el contenido de grupos básicos alcanzó un valor máximo a $400\text{ }^\circ\text{C}$. Lo cual podría explicarse porque a temperaturas por encima de $400\text{ }^\circ\text{C}$, en los carbones con una R alta, se inicia una combustión lenta de carbono mostrada en el análisis térmico, que podría involucrar la eliminación de grupos $C=O$, uno de los responsables de la basicidad del carbón.

III.4.2. Grupos ácidos y básicos en los carbones activados con KOH

En la serie NK no hay una tendencia regular en el contenido de grupos ácidos y básicos en relación al incremento de la R y la TA. Se puede observar que para esta serie se logró cuantificar mayor cantidad de grupos básicos en relación a la serie NF. En la serie NK0,75 se obtuvieron valores más altos de grupos ácidos y valores intermedios de grupos básicos, mientras que en la serie NK1,0 los valores de grupos ácidos fueron bajos y los de grupos básicos relativamente altos.

Los resultados estarían asociados al hecho de que a R y TA bajas, las reacciones entre el precursor y el KOH son muy lentas (observado en el análisis térmico), lo que no causa grandes cambios en la estructura del precursor y los grupos que le imparten basicidad permanecen en los CA.

III.4.3. Evaluación comparativa del contenido de grupos ácidos y básicos en los mejores carbones activados y en el carbón comercial

En la Tabla 10 se muestra el contenido de grupos ácidos y básicos de un carbón comercial M-2184 y de los CA de cada serie que mostraron las mejores propiedades adsorbentes hacia el fenol (ver Tabla 23).

Tabla 10. Grupos ácidos y básicos en los mejores carbones activados y en el carbón comercial

CA	Grupos ácidos (mmol g^{-1})	Grupos básicos (mmol g^{-1})
NF0,94-500	1,27	$3,7 \times 10^{-2}$
NK1,0-700	0,20	0,88
M-2184	0,26	2,23

En la tabla anterior se observa que el carbón comercial tuvo mayor cantidad de grupos básicos que aquellas de los CA obtenidos en este trabajo. Es evidente que el método de activación tuvo influencia en las características químicas de los carbones, ya que el CA con H_3PO_4 (muestra NF0,94-500) fue el que tuvo mayor cantidad de grupos ácidos.

III.5. ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPIA FTIR

Mediante espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) se pudo determinar la presencia de grupos funcionales en la superficie del precursor (pepas de níspero), de los CA de las series NF, NK y del carbón comercial M-2184. Dichas determinaciones fueron útiles para complementar el análisis de grupos ácidos y básicos realizado por el método Bohem.

III.5.1 Espectro FTIR del precursor

En la Figura 22 se muestra el espectro del precursor (pepas de níspero) y en la Tabla 11 las asignaciones de las bandas. Todas estas bandas son características en materiales lignocelulósicos como madera de palma aceitera [7], semilla de mango [52] y madera de castaño [59].

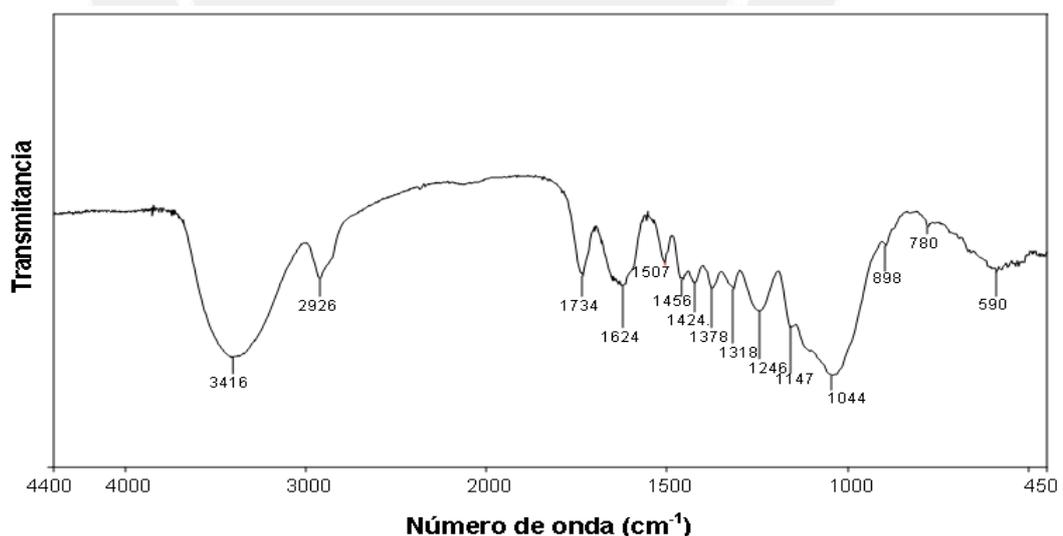


Figura 22. Espectro FTIR del precursor

En el espectro del precursor destacan por su intensidad relativamente mayor las señales a 3416, 1624 y 1044 cm^{-1} , asignadas al grupo O-H, C=O o C=C y C-O respectivamente.

Tabla 11. Bandas del espectro FTIR del precursor y asignaciones [64]

Número de onda (cm ⁻¹)	Asignación
3416	Tensión del enlace O-H fenólico con formación de enlace puente de hidrógeno
2926	Tensión del enlace C-H en el grupo CH ₂ o CH ₃
1378	Deformación debida a la vibración del enlace C-H en CH ₃ unido a C=O
1734 y 1624	Tensión del enlace C-O en C=O de éster lactónico y C=O quinónico o C=C vinílico o aromático,
1507 y 1424	Tensión del enlace C-C y C=C de anillos aromáticos
1456	Tensión del enlace C-O aromático
1318 ó	Tensión de enlace S-O o
1318 y 1246	Tensión de enlaces C-O presentes en grupos éster, éter o fenol
1044,1147(h)	Tensión del enlace C-O en éteres aromáticos o estiramiento asimétrico y simétrico del enlace Si-O o alargamiento C-CO-O-CO-C
590	Deformación del anillo aromático en el plano

h = hombro

III.5.2. Espectros FTIR de los carbones activados con H₃PO₄

Serie NF0,54. En la Figura 23 se muestran los espectros FTIR de los CA de la serie NF0,54 junto al espectro del precursor y en la Tabla 12 se aprecia las asignaciones de las bandas. Los espectros se han colocado convenientemente con el fin de compararlos.

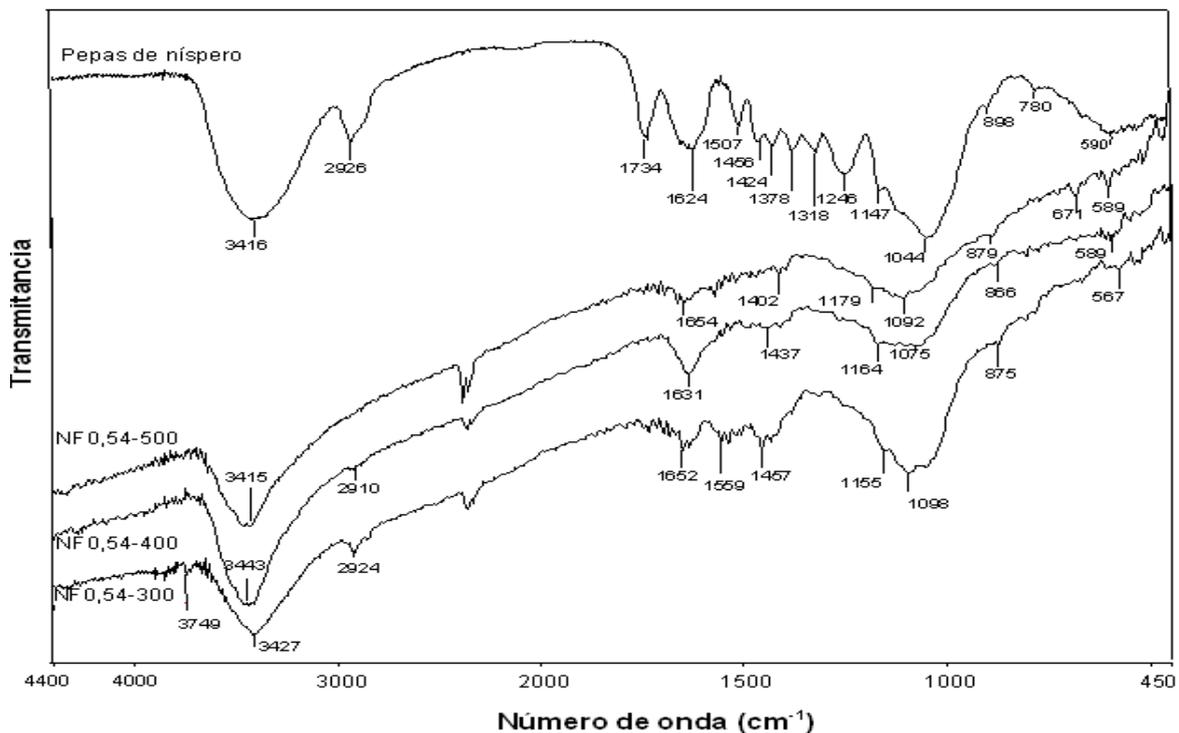


Figura 23. Espectros FTIR del precursor y de los carbones activados de la serie NF0,54 obtenidos a diferentes temperaturas de activación



Tabla 12. Bandas del espectro FTIR de los carbones activados de la serie NF0,54 y asignaciones [64]

Número de onda (cm^{-1})	Asignación
3415,3443	Tensión del enlace O-H fenólico (*O-H sin enlace puente de hidrógeno)
3427, 3749*	
2924,2910	Tensión del enlace C-H en el grupo CH_2 o CH_3
1734	Tensión de C-O en C=O de éster lactónico
1652, 1631,1654	Tensión del enlace C=O quinónico o C=C vinílico o aromático
1559, 1457, 1437	Vibraciones combinadas de tensión del enlace C=O conjugado y de anillos aromáticos
1402	Tensión del enlace P-Ar
1092,1155(h)	Tensión del enlace C-O en éteres aromáticos o tensión asimétrico y simétrico del
1075,1164(h)	enlace Si-O o alargamiento C-CO-O-CO-C o tensión de P-O-P en polifosfatos o en
1098, 1179(h)	el enlace ionizado P^+-O^- en ésteres fosfatos ácidos
875, 866, 879	Flexión fuera del plano, del enlace C-H de anillo aromático
671	Tensión del enlace C-P
580, 589	Deformación del anillo aromático en el plano

h = hombro

En los espectros de los CA se observa que los grupos funcionales experimentan cambios químicos durante la pirólisis, por la influencia del agente activante y la temperatura, respecto a aquellos grupos funcionales del precursor. Así, las señales alrededor de 3400 cm^{-1} correspondientes al grupo O-H fenólico aún son muy intensas en los CA. Las señales a 1044 cm^{-1} y un hombro a 1147 cm^{-1} , en el precursor; aparecen ligeramente desplazadas a mayores números de onda para los CA y podrían estar asociadas además del enlace C-O, a enlaces en compuestos fosforados. Por otro lado, es probable que el contenido de fósforo en los CA se incremente con la TA, como se evidencia por las señales a 1402 y 671 cm^{-1} .

Como se vio en la Tabla 9, la mayor cantidad de grupos ácidos de los CA de la serie NF0,54 puede estar asociado a los hidrógenos del O-H fenólico, y de los ésteres fosfato ácidos. Mientras que la presencia de grupos básicos en el carbón NF0,54-500, se puede atribuir a la ausencia de la banda alrededor de 2900 cm^{-1} asignada a grupos CH_2 y CH_3 alifáticos, lo que sugiere una mayor aromatización de este carbón (los anillos aromáticos según Lewis son centros básicos).

Según Puzy *et al.* [65], para CA con H_3PO_4 las bandas alrededor de $1300-900 \text{ cm}^{-1}$ podrían ser causadas por grupos que contienen fósforo. Estos autores, cuando obtuvieron CA de pepas de frutos con H_3PO_4 asignaron la señal a 1065 cm^{-1} a P^+-O^- en ésteres fosfato ácidos y a la vibración simétrica de P-O-P en cadenas de polifosfatos. Además determinaron cuantitativamente el incremento del contenido de fósforo en los CA con el aumento de la TA. Sin embargo, este aumento de temperatura ocasionaba la disminución en la intensidad de las bandas asignadas a compuestos fosforados, como también se observó en este trabajo.

Serie NF0,67. Los espectros FTIR de los CA de la serie NF0,67 (Figura 22 y asignaciones de

bandas Tabla 13) muestran diferencias respecto a la serie NF0,54; básicamente en la banda asignada a la vibración de tensión del enlace O-H fenólico que es menos intensa.

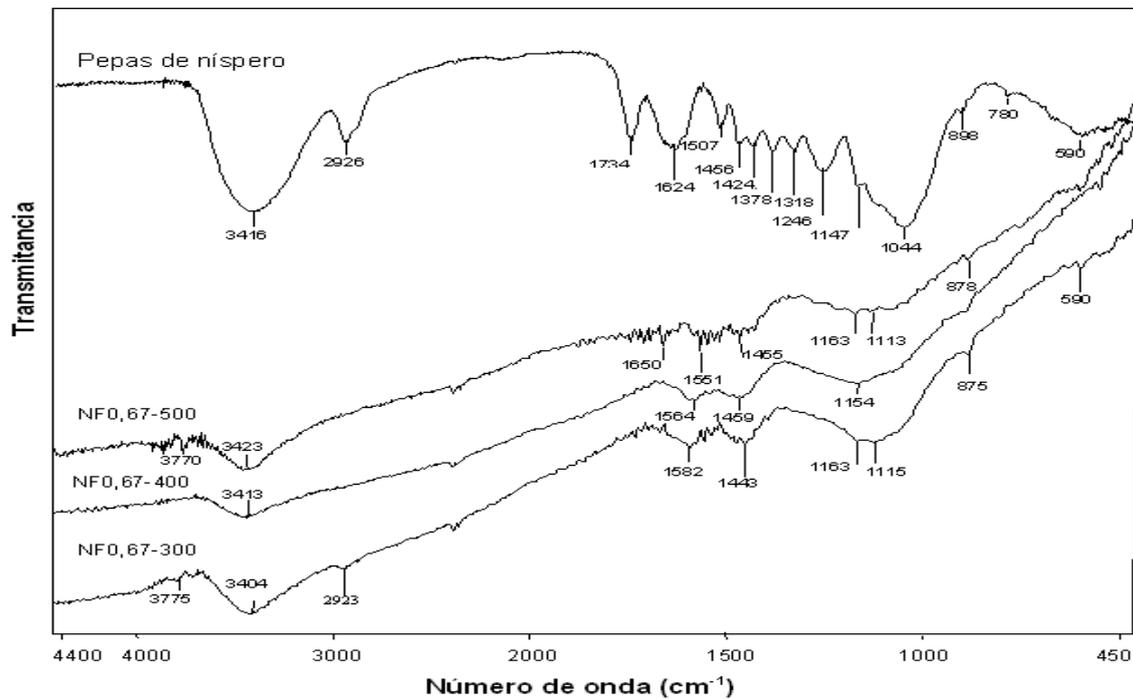


Figura 24. Espectros FTIR del precursor y de los carbones activados de la serie NF0,67 obtenidos a diferentes temperaturas de activación

Tabla 13. Bandas del espectro FTIR de los carbones activados de la serie NF0,67 y asignaciones [64]

Número de onda (cm ⁻¹)	Asignación
3404, 3775*	Tensión del enlace O-H fenólico (*O-H sin enlace puente de hidrógeno)
3413	
3423, 3770*	
2923	Tensión del enlace C-H en el grupo CH ₂ o CH ₃
1650	Tensión del enlace C-O en C=O quinónico o C-C en C=C vinílico o aromático
1582, 1443	Vibraciones combinadas de tensión del enlace C=O conjugado y de anillos aromáticos
1564, 1459	
1532, 1454	
1113, 1115	Tensión en C-O-C es ésteres aromáticos
1154, 1163	Tensión de H enlazado a grupos P=O de fosfatos o polifosfatos o tensión en enlaces P-O-C (aromático)
875, 878, 898	Flexión fuera del plano, del enlace C-H en anillo aromático

De acuerdo a los espectros, las bandas dobles alrededor de 1582 y 1443 cm⁻¹ son características de los CA de la serie NF0,67 y se atribuyen a las vibraciones combinadas de tensión de grupos C=O conjugados y de anillos aromáticos [64]. Estos grupos que son considerados centros básicos aportan a los CA a 400 y 500 °C la mayor cantidad de grupos básicos como se determinó por el

método de titulación Bohem (ver Tabla 9). La aparición de estos grupos evidencia una mayor acción del agente activante (H_3PO_4) sobre el precursor.

En los CA de la serie NF0,67, otra evidencia de una mayor acción del H_3PO_4 sobre el precursor al aumentar la concentración, constituye la aparición de la banda alrededor de 1163 cm^{-1} asignada a grupos P=O de fosfatos o polifosfatos, que junto a los O-H de fenol, son grupos ácidos. La menor cantidad de grupos ácidos en esa serie comparada con la serie NF0,54 (ver Tabla 9) estaría asociada a la menor intensidad de la banda correspondiente al O-H de fenol.

En el caso de la muestra NF0,67-300, la mayor presencia de grupos ácidos podrían haber causado interferencia en la cuantificación de los grupos básicos mediante el método de titulación Bohem (ver Tabla 9), por lo cual no fue posible determinarlos.

Puzy *et al.* en su trabajo sobre CA de pepas de frutos con H_3PO_4 asignaron la señal a 1163 cm^{-1} , a la tensión de H enlazado a grupos P=O de fosfatos o polifosfatos [65]. Esta señal era muy similar a la que observamos en la serie NF0,67 en este trabajo, por lo que se le asignó los mismos grupos.

Serie N 0,94. En la Figura 25 se muestran los espectros FTIR de los CA de la serie NF0,94 y en la Tabla 14 se aprecia las asignaciones de las bandas. En esos espectros se observa que, la intensidad de la banda alrededor de 3400 cm^{-1} atribuida al grupo O-H fenólico aumenta al incrementarse la TA, y es más pronunciada a 500 °C .

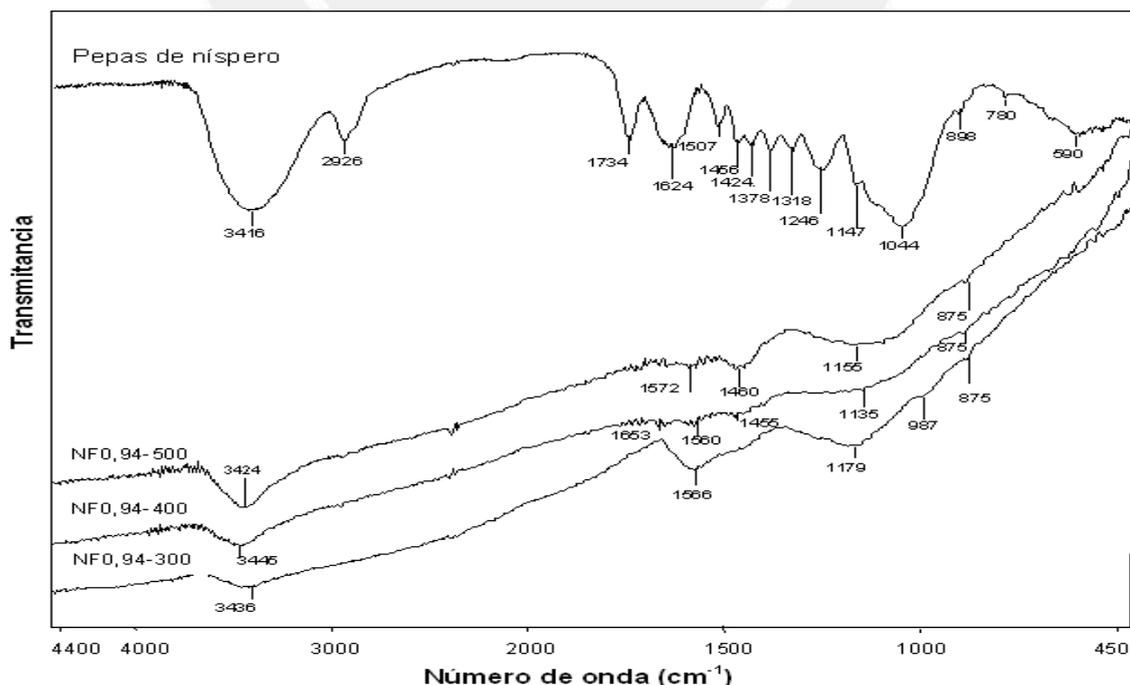


Figura 25. Espectros FTIR del precursor y de los carbones activados de la serie NF0,94 obtenidos a diferentes temperaturas de activación

Tabla 14. Bandas del espectro FTIR de los carbones activados de la serie NF0,94 y asignaciones [64]

Número de onda (cm^{-1})	Asignación
3436, 3445, 3424	Tensión del enlace O-H fenólico
1653	Tensión del enlace C=O quinónico o C=C vinílico o aromático
1566, 1560, 1572 1455, 1460	Vibración combinadas de tensión del enlace C=O conjugado y de anillos aromáticos
1179, 1135, 1155	Tensión del H enlazado a grupos P=O de fosfatos o polifosfatos o tensión en enlaces P-O-C (aromático)
875	Flexión fuera del plano, del enlace C-H de anillo aromático
987	Tensión en vinilo $-\text{CH}=\text{CH}_2$

La presencia de las bandas correspondiente al grupo OH de fenol, sugiere que estos son estables en los CA con la máxima R ($0,94 \text{ g}_{\text{H}_3\text{PO}_4} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{precursor}}$) y a la máxima TA ($500 \text{ }^\circ\text{C}$), en este trabajo; pues sólo disminuyen en intensidad respecto a las bandas que presentaban tanto el precursor como los CA de la serie NF0,54.

La banda alrededor de 1566 cm^{-1} , se atribuye a los grupos C=O conjugado y de anillos aromáticos y es más intensa a $300 \text{ }^\circ\text{C}$, lo que indicaría que con un aumento de la TA, hay una disminución de la aromatización en la serie NF0,94 y se asocia a la menor cantidad de grupos básicos de estos CA (Tabla 9).

La banda asignada a los grupos P=O, de fosfatos o polifosfatos, en la serie NF0,94; muestra una intensidad apreciable sólo a $300 \text{ }^\circ\text{C}$, tendiendo a ser más débil a temperaturas mayores; lo cual pone en evidencia que esos grupos son menos estables térmicamente que los O-H fenólicos. En consecuencia, el mayor contenido de grupos ácidos en los CA de la serie NF0,94 (Tabla 9) estaría asociado, a la mayor concentración de los grupos O-H presentes a 400 y $500 \text{ }^\circ\text{C}$, que se evidencia por la mayor intensidad de estas bandas, respecto a aquella banda a $300 \text{ }^\circ\text{C}$. Guo y Rocstraw, determinaron que hay dos tipos de grupos ácidos: sensibles a la TA (como C=O, de ácidos y de otros tipos) e insensibles a la TA (como grupos fosforados entre otros) [63].

Por otro lado, Guo y Rocstraw [66] cuando obtuvieron CA con H_3PO_4 a partir de cáscara de pecana a diferentes R (rango $0,5$ a $3 \text{ g}_{\text{H}_3\text{PO}_4} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{precursor}}$) a $400 \text{ }^\circ\text{C}$; determinaron que un aumento de R generaba una disminución de los grupos ácidos en los carbones. Esto debido a que la dureza del precursor causaba la formación de una capa dura, que impedía la difusión de oxígeno dentro de la partícula, evitando la formación de grupos P-O. Esos resultados concuerdan con los obtenidos en este trabajo (cuando R aumenta de $0,54$ a $0,67$ y de $0,54$ a $0,94$), como se observa en los respectivos espectros y en la Tabla 9.

Finalmente, en los espectros de los CA se observa la ausencia de algunas bandas como las asociadas al grupo C=O de éster lactónico y la poca presencia de otras, como las asignadas a los grupos CH₂ o CH₃, y C-O de éteres aromáticos; que se encontraban en el espectro del precursor. Esto debido a la remoción de volátiles por la acción del H₃PO₄ y del tratamiento térmico.

III.5.3. Espectros FTIR de los carbones activados con KOH

Serie NK0,5. Los espectros FTIR de los CA de la serie NK0,5 se presentan en la Figura 26 y en la Tabla 15 las asignaciones de las bandas.

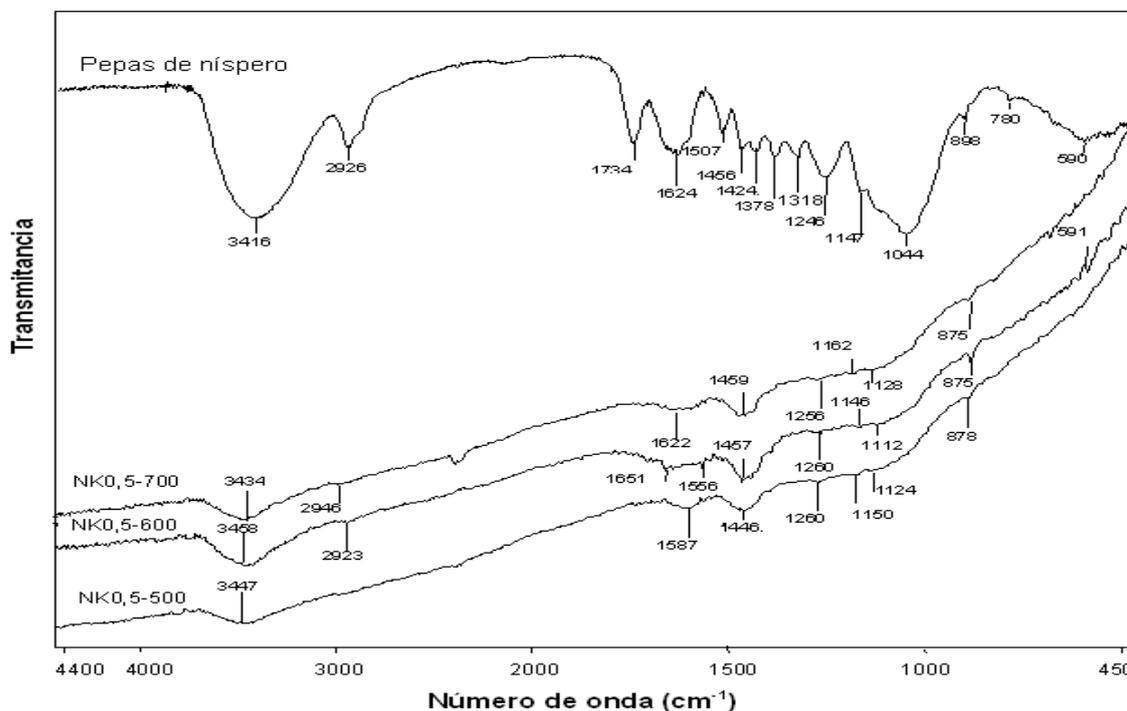


Figura 26. Espectros FTIR del precursor y de los carbones activados de la serie NK0,5 obtenidos a diferentes temperaturas de activación

Tabla 15. Bandas del espectro FTIR de los carbones activados de la serie NK0,5 y asignaciones [64]

Número de onda (cm ⁻¹)	Asignación
3447, 3458, 3434	Tensión del enlace O-H fenólico
2957, 2923, 2946	Tensión del enlace C-H en el grupo CH ₂ o CH ₃
1651, 1622	Tensión del enlace C=O quinónico o C=C vinílico o aromático
1587, 1446	Vibraciones combinadas de tensión del enlace C=O conjugado o de anillos aromáticos
1557, 1455, 1459	
1260, 1256	Tensión del enlace C-O en C=O lactónico
1124, 1112, 1128	Tensión del enlace C-O de grupos fenólicos
878, 875	Flexión fuera del plano del enlace C-H en anillo aromáticos
562, 602, 769	Deformación del anillo aromático en el plano

En los espectros se observa que la banda asignada a la vibración de tensión del grupo OH fenólico, alrededor de 3447 cm^{-1} , es ancha y poco intensa en relación a aquella del precursor. Esta banda es más intensa a 600 °C y sería la responsable de la presencia de grupos ácidos en el CA NK0,5-600 (Tabla 9). Estos últimos podrían reaccionar con los grupos básicos de la superficie del carbón e interferir en su determinación por el método de titulación Bohem, lo que se refleja en la disminución de los mismos (ver Tabla 9). Por otro lado, la pequeña banda alrededor de 875 cm^{-1} , atribuida al enlace C-H de anillos aromáticos y los grupos C=O de diversa naturaleza podrían ser los responsables de la presencia de grupos básicos de los carbones de la serie NK0,5 (ver Tabla 9).

Serie NK0,75. En la Figura 27 se muestran los espectros FTIR de los CA de la serie NK0,75 y en la Tabla 16 se resumen las asignaciones de las bandas.

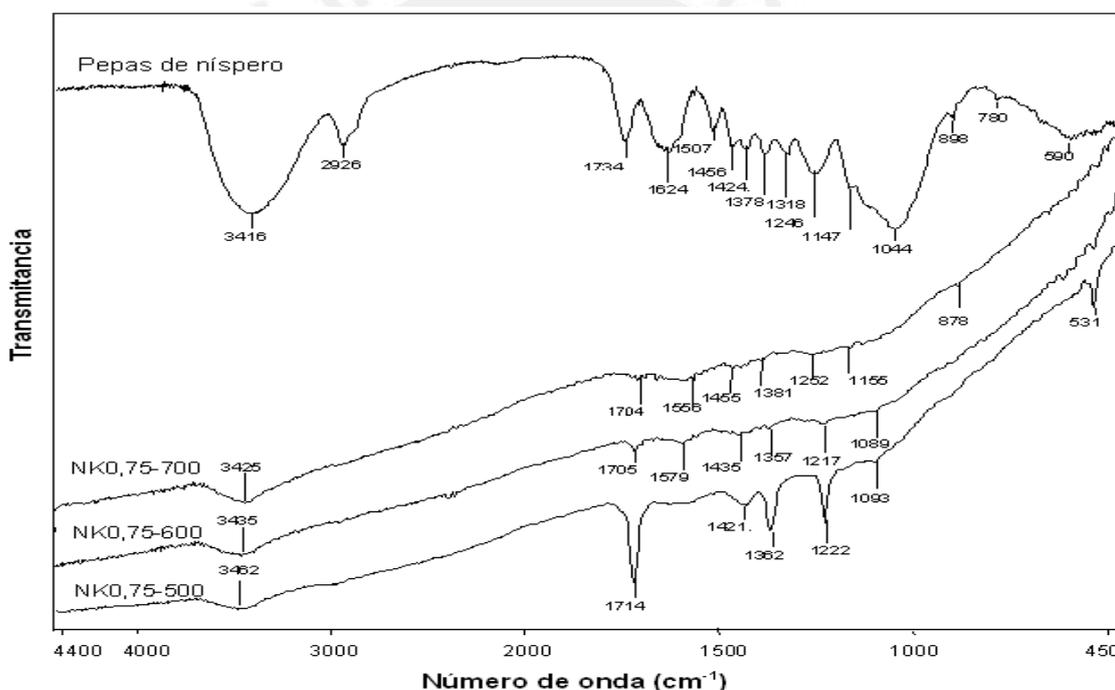


Figura 27. Espectros FTIR del precursor y de los carbones activados de la serie NK0,75 obtenidos a diferentes temperaturas de activación

En los espectros de la figura se observan bandas alrededor de 1714 cm^{-1} y de 1362 cm^{-1} , con una intensidad máxima a 500 °C y asociadas al grupo C=O, que confirman la existencia de cetonas en la serie de carbones NK0,75.

La banda doble a 1600 y 1421 cm^{-1} asignada a grupos C=O conjugados y anillos aromáticos, en la serie NK0,75 es menos intensa que aquella en la serie NK0,5. Probablemente se debe a la

disminución de esos grupos con el incremento de la R y se puede asociar a la menor cantidad de grupos básicos determinados por el método Bohem para la serie NK0,75 (ver Tabla 9).

Tabla 16. Bandas del espectro FTIR de los carbones activados de la serie NK0,75 y asignaciones [64]

Número de onda (cm ⁻¹)	Asignación
3462, 3435, 3425	Tensión del enlace O-H fenólico
1714, 1705, 1704	Tensión del enlace C-O en C=O de cetona
1600, 1421	Vibración combinadas de tensión del enlace C=O conjugado o de anillos aromáticos
1579, 1435	
1556, 1455	
1362, 1357, 1381	Deformación debida a la vibración del enlace C-H en CH ₃ unido a C=O
1222, 1217, 1253	Tensión del enlace C-O en C=O lactónico
1093, 1089, 1155	Tensión del enlace C-O en alcoholes y fenoles
898, 886, 878	Flexión fuera del plano, del enlace C-H en anillos aromáticos
530, 545, 542	Deformación del anillo aromático en el plano

La banda intensa a 1222 cm⁻¹ en el espectro del carbón NK0,75-500 se atribuye a C=O lactónico [64]. Esta banda junto a las correspondientes a los anillos aromáticos, serían las responsables de la mayor cantidad de grupos básicos en ese carbón (Tabla 9).

Serie NK1,0. Los espectros FTIR del precursor y de los CA de la serie NK1,0 se muestran en la Figura 28 y en la Tabla 17 se resumen las asignaciones de las bandas de los carbones.

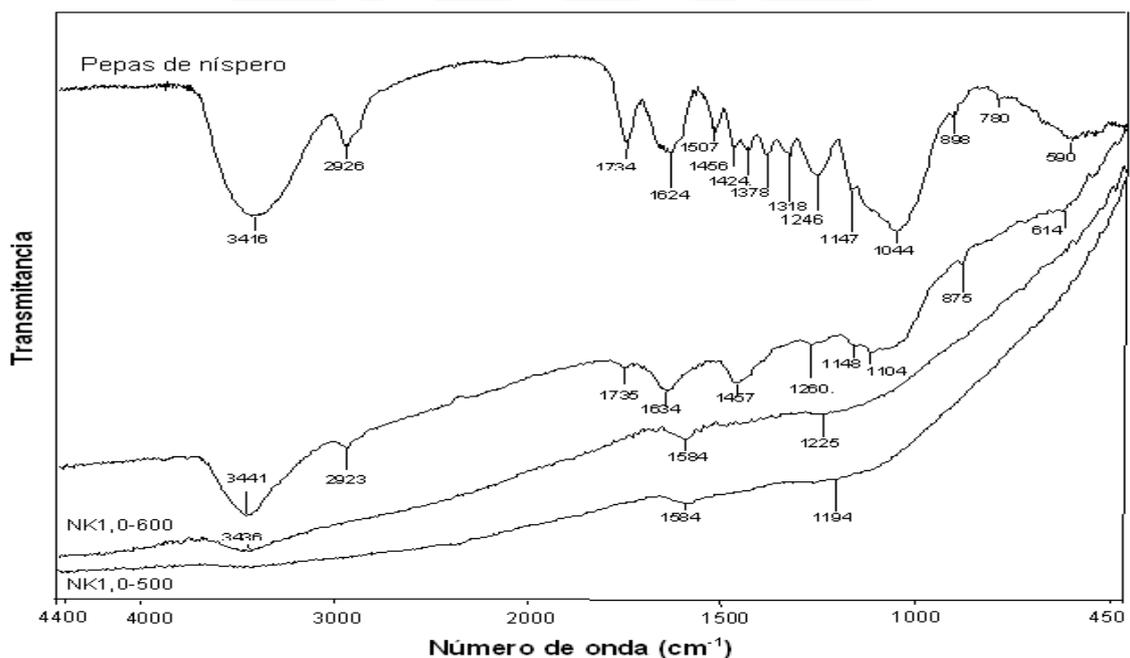


Figura 28. Espectros FTIR del precursor y de los carbones activados de la serie NK1,0 obtenidos a diferentes temperaturas de activación

Tabla 17. Bandas del espectro FTIR de los carbones activados de la serie NK1,0 y asignaciones [64]

Número de onda (cm ⁻¹)	Asignación
3434, 3441	Tensión del enlace O-H fenólico
2923	Tensión del enlace C-H en el grupo CH ₂ o CH ₃
1735	Tensión del enlace C-O en el grupo C=O de éster
1634	Tensión del enlace C-O en C=O quinónico
1584, 1457	Vibración combinadas de tensión del enlace C=O conjugado y de anillos aromáticos
1370	Deformación por la vibración del enlace C-H en CH ₃ unido a C=O
1260	Tensión del enlace C-O de éster
1104	Tensión del enlace C-O en fenoles
875, 614	Flexión fuera del plano, del enlace C-H en anillos aromáticos

En los espectros de los carbones se observa una banda ancha alrededor de 3441 cm⁻¹ asignada a la tensión del grupo OH fenólico, principalmente en el carbón NK1,0-700. La ausencia de esa banda a 500 °C se atribuye a la ausencia de grupos ácidos (ver Tabla 9).

La banda doble a 1633 y 1457 cm⁻¹ está asociada a la presencia del grupo C=O o anillo aromático y se aprecia con claridad en la muestra NK1,0-700. En los carbones NK1,0-500 y NK1,0-600 aparece una señal de baja intensidad a 1584 cm⁻¹ asociada a grupos C=O o C=C de anillos aromáticos; los cuales podrían aportar una mayor cantidad de grupos básicos a estos carbones (Tabla 9).

Las formas de los espectros FTIR para la serie NK son muy parecidas a las obtenidas por Olivares-Marín *et al.* [67], quienes a partir de pepas de cereza prepararon CA con KOH. Estos investigadores determinaron que las modificaciones espectrales indicaban que a mayor relación de KOH/precursor y ante un aumento de la TA, los grupos OH se incrementaban. La acción activante del KOH a temperaturas superiores a 600 °C o por la pirólisis del precursor por debajo de esa temperatura, pueden causar los cambios químicos, como se observó en el análisis térmico. Adicionalmente, estos autores llevaron a cabo el estudio de la estabilidad térmica de los grupos oxigenados superficiales y sus estructuras, y establecieron que los grupos carboxílicos y lactónicos se descomponían entre 200 y 700 °C, con la formación de CO₂. Otras sustancias como fenoles, quinonas y éteres se descomponían en el rango de 500 a 1000 °C con formación de CO.

III.5.4. Evaluación comparativa de los espectros FTIR de los mejores carbones activados y del carbón comercial

En la Figura 29 se muestran los espectros FTIR del precursor, de los CA NK1,0-700, NF0,94-500 (que mostraron una mayor capacidad de adsorción de fenol entre los CA obtenidos como se

muestra en la Tabla 23) y del carbón comercial M-2184. En la Tabla 18 se muestran las asignaciones de las bandas del espectro del carbón comercial.

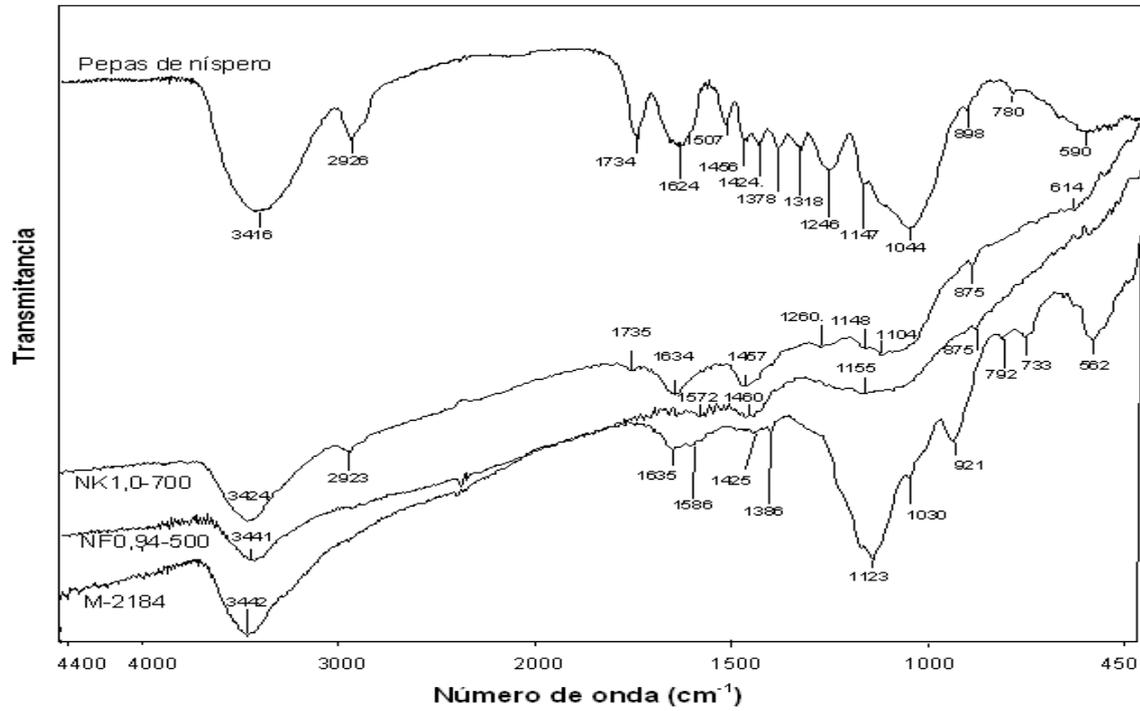


Figura 29. Espectros FTIR del precursor, de los mejores carbones activados y del carbón comercial

Tabla 18. Bandas del espectro FTIR del carbón comercial y asignaciones [64]

Número de onda (cm ⁻¹)	Asignación
3442	Tensión del enlace O-H fenólico
1635	Tensión del enlace C-O en C=O quinónico
1586, 1426	Vibración combinadas de tensión del enlace C=O conjugado o de anillos aromáticos
1386	Deformación por la vibración del enlace C-H en CH ₃ unido a C=O
1123	Tensión del enlace C-O en éteres aromáticos
1030	Tensión del enlace C-O de alcohol
921	Tensión del enlace H-C=
792,733,561	Flexión fuera del plano, del enlace C-H en anillos aromáticos

En la figura 29 destaca la banda a 3442 cm⁻¹ del grupo O-H de fenol que es más intensa para el carbón comercial. Otras bandas a 921-561 cm⁻¹, asociados a anillos aromáticos, están presentes sólo en lo espectro del carbón comercial, además de la banda muy intensa a 1123 cm⁻¹ asociada a éteres

aromáticos y probablemente serían los responsables de la mayor cantidad de grupos básicos para este carbón (ver Tabla 9).

La banda a 1735 cm^{-1} , atribuida al grupo C=O de éster, está presente sólo para el CA NK1,0-700, y la banda doble a 1633 y 1457 cm^{-1} atribuida al grupo C=O o anillo aromático es más notable en este carbón. Estos grupos podrían ser los responsables de los grupos básicos encontrados para dicho carbón en comparación con la muestra NF0,94-500 (Tabla 9).

La banda a 1044 y un hombro a 1147 cm^{-1} presente en el espectro del precursor asociada al enlace C-O en éteres aromáticos sufre un corrimiento hasta 1104 y 1148 cm^{-1} en el CA NK1,0-700. En cambio en la muestra NF0,94-500, la banda a 1155 cm^{-1} sugiere la presencia de P=O en fosfatos y polifosfatos asociados al agente activante usado (H_3PO_4). Así, el carácter fuertemente ácido del H enlazado a grupos P=O y el O-H serían responsables de la mayor cantidad de grupos ácidos en este carbón (ver Tabla 9).

En concordancia con los resultados del estudio por FTIR se puede establecer que los agentes activantes H_3PO_4 y KOH, son responsables de los cambios químicos producidos en la estructura primaria del precursor (pepas de níspero). El H_3PO_4 durante el tratamiento térmico favorece la deshidratación, depolimerización y el reordenamiento de sus constituyentes biopoliméricos, propiciando la transformación de los compuestos alifáticos a aromáticos. En tanto que el KOH básicamente promueve la oxidación del carbón del precursor para generar la porosidad.

De esta manera, se obtienen carbones esencialmente de carácter poliaromático donde los grupos funcionales que prevalecen son: O-H fenólico, aunque con menor concentración que en el precursor, que se deduce por la disminución de la intensidad de la banda; C=C, C-C y C-H de anillos aromáticos y C=O de diversa naturaleza. En el caso de los carbones de la serie NF se presentan además fosfatos y polifosfatos, mientras que el caso de la serie NK estuvieron presentes también los grupos CH_3 ligados a grupos C=O.

III.6. POTENCIAL Z DE LOS MEJORES CARBONES ACTIVADOS

Se investigó el potencial zeta en función del pH para los carbones activados NK1,0-700 y NF0,94-500 que mostraron la mayor capacidad de adsorción de fenol (ver Tabla 23). En la Figura 30 para la muestra NK1,0-700 se observa a $\text{pH} = 3$ un valor máximo de $+ 32\text{ mV}$ de potencial, el cual decrece hasta un valor cero a medida que aumenta el pH hasta $7,2$, que corresponde al punto isoelectrico o punto de carga cero (pH_{PZC}). Una tendencia similar se observa para la muestra NF0,94-500, la cual presenta un punto isoelectrico a un pH de $6,1$. El CA NK1,0-700 presenta mayor carga superficial positiva para valores de $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$ y una pequeña carga negativa para

valores de $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$. En cambio, en el carbón NF0,94-500 tanto la carga superficial positiva como la negativa son muy parecidas.

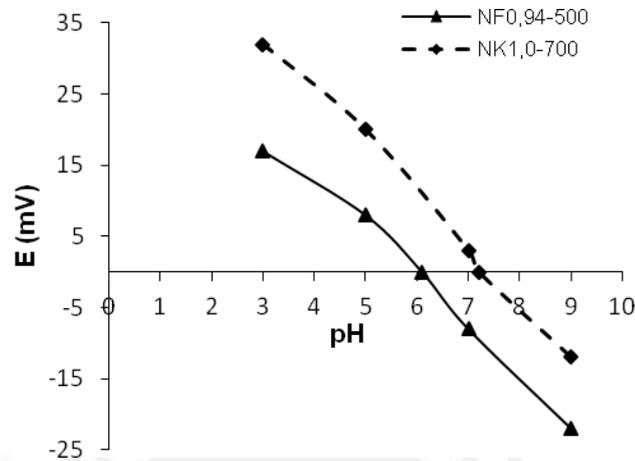


Figura 30. Efecto del pH sobre el Potencial Zeta de los mejores carbones activados

Según Dabrowski *et al.* [27] es común asumir que para $\text{pH} < \text{pKa}$, la adsorción de compuestos orgánicos no ionizados no depende de la carga superficial de CA. Sin embargo, para $\text{pH} > \text{pKa}$ el compuesto fenólico está disociado y la adsorción de su forma iónica sí depende de la carga superficial del carbón. En este trabajo, debido a que el pH al cual se llevaron a cabo los experimentos de adsorción fue de 5,5, que es menor que el pKa (9,89) del fenol, se puede asumir que la carga superficial del CA; es decir, las fuerzas electrostáticas, no afectarán en gran medida el proceso de adsorción. Sobre la base de estos resultados los CA mostraron comportamiento anfótero porque las superficies poseen carga positiva a $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$ y carga negativa a $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$.

III.7. ANÁLISIS TEXTURAL DE LOS CARBONES ACTIVADOS

El análisis de las propiedades texturales de los CA se realizó a través de la determinación y análisis de las isotermas de adsorción de N_2 en el sistema sólido-gas. Se midió la cantidad de N_2 gaseoso (adsorbato) retenido por las muestras de carbón sólidos (adsorbentes), a 77K hasta presiones relativas inferiores a 1.

III.7.1. Análisis textural de los carbones activados con H_3PO_4

Isotermas de adsorción. Las isotermas de adsorción de N_2 de los carbones de la serie NF activados con H_3PO_4 a diferentes R y a diferentes TA se muestran en la Figura 31.

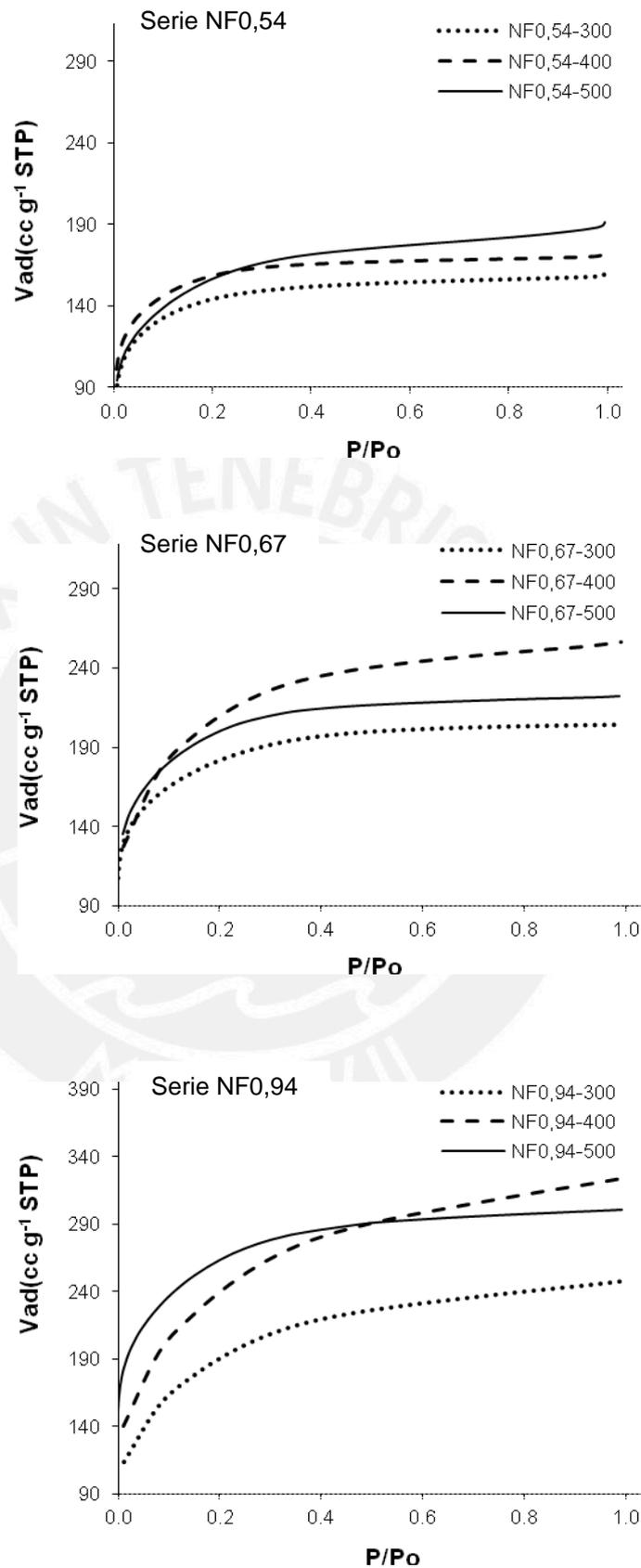


Figura 31. Isothermas de adsorción de N_2 a 77K de carbones de la serie NF activados con H_3PO_4 a diferentes relaciones de impregnación y temperaturas de activación

Las isothermas principalmente de los carbones con bajas relaciones son esencialmente del tipo I, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC [24] y es característica en materiales microporosos. A excepción de los CA NF0,54-500; NF0,67-400; NF0,94-300 y NF0,94-400 que presentan isothermas del tipo IV, lo que indica que luego del llenado de microporos se produce la adsorción en multicapa, característico en materiales micro-mesoporos. Por lo cual, se puede deducir que en los CA con isothermas de tipos IV, se incrementará la heterogeneidad de los tamaños de poro. Este efecto podría estar asociado a los cambios estructurales producidos por el aumento de la cantidad del agente químico y la TA, como se pudo apreciar del análisis térmico (ver Figura 20).

Molina-Sabio y Rodríguez-Reinoso [33] obtuvieron CA con H₃PO₄ a partir de pepas de durazno y observaron que la forma de las isothermas de adsorción, de los carbones preparados a bajos valores de R, correspondían a materiales microporosos. Sin embargo, al incrementarse la R se generó una heterogeneidad en los tamaños de poro del carbón. Estas observaciones concuerdan con los resultados de esta investigación.

Características texturales. En la Tabla 19, se resume los valores de las características texturales de los carbones de la serie NF tales como área superficial (S_{BET}), volumen total de poros ($V_{P_{total}}$), volumen de microporos (V_{micro}) calculado por la ecuación de D-R, volumen de mesoporos (V_{meso}) y el diámetro de poros (D_{PBET}).

Tabla 19. Características texturales de los carbones activados de la serie NF

CA	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	$V_{P_{total}}$ (cc g ⁻¹)	V_{micro} (cc g ⁻¹)	V_{meso} (cc g ⁻¹)	D_{PBET} (Å)
NF0,54-300	535	0,24	0,21	0,03	17,9
NF0,54-400	587	0,26	0,23	0,03	17,7
NF0,54-500	570	0,29	0,22	0,07	20,4
NF0,67-300	668	0,32	0,25	0,07	19,2
NF0,67-400	735	0,40	0,34	0,06	21,8
NF0,67-500	724	0,34	0,29	0,05	18,8
NF0,94-300	677	0,38	0,31	0,07	22,5
NF0,94-400	849	0,5	0,38	0,12	23,6
NF0,94-500	963	0,46	0,37	0,09	19,1

Área superficial específica (S_{BET}). En la Figura 32 se muestra la variación de los valores de S_{BET} con TA a diferentes valores de R, para la serie NF.

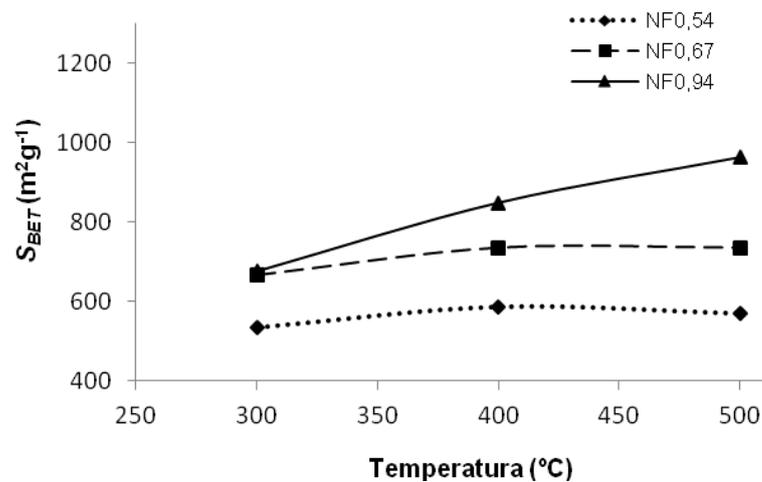


Figura 32. Variación del área superficial específica (S_{BET}) de los carbones activados de la serie NF con la temperatura de activación y la relación de impregnación.

En toda la serie NF se evidencia que cuando la relación aumenta hay un desarrollo de las S_{BET} , sobre todo a 400 y 500 °C. Para valores bajos de R la superficie específica alcanza un valor máximo a 400 °C y luego se mantiene casi constante. Los valores de S_{BET} estuvieron en el rango de 535 a 963 m² g⁻¹.

Esta tendencia se asemeja a los resultados obtenidos por Puzy *et al.* [68], cuando prepararon CA con H₃PO₄ a partir de pepas de frutos. Estos autores al incrementar la R de 0,63 a 1,02 (w/w) y la TA de 400 a 1000 °C, obtuvieron materiales microporosos con S_{BET} entre 746 y 1737 m² g⁻¹.

Volúmenes de poro: En la Figura 33 se muestra los valores de volumen de poros total ($V_{P_{total}}$), volumen de microporos (V_{micro}) y volumen de mesoporos (V_{meso}) con relación a la TA a diferentes valores de R.

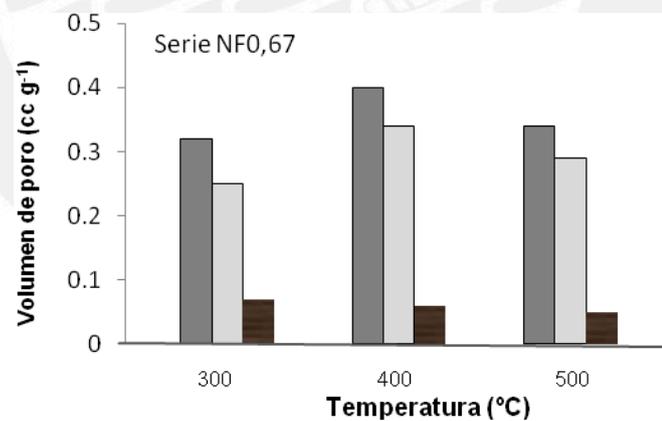
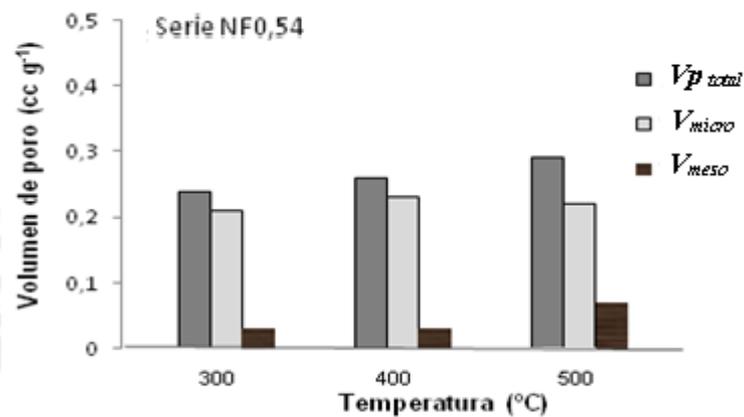
Se aprecia en general, que al aumentar la R se incrementaron tanto la micro como la mesoporosidad de los carbones. Esto se evidencia en que los diámetros promedio (Dp_{BET}), presentan los valores más altos en toda la serie (Tabla 19). Adicionalmente, el volumen de

microporos (V_{micro}) alcanzó un valor máximo a 400 °C para una misma R; estos valores estuvieron

en el rango de 0,21-0,38 cc g⁻¹. Por otro lado, los V_{meso} no presentaron una tendencia regular con el incremento de la temperatura y los valores obtenidos de 0,03-0,12 cc g⁻¹, fueron muy inferiores a

los V_{micro} presentes en el carbón lo que indica que estos últimos son los que contribuyen principalmente a la porosidad.

Estos resultados guardan analogía con los encontrados por Youssef *et al.* [69] que obtuvieron CA con H_3PO_4 a partir de pepas de albaricoque. Ellos observaron un incremento del volumen de microporos (de 0,130 a 0,305 $cc\ g^{-1}$), tanto con el incremento de R (0,25 a 0,75 w/w) como de la TA (de 400 a 600 $^{\circ}C$).



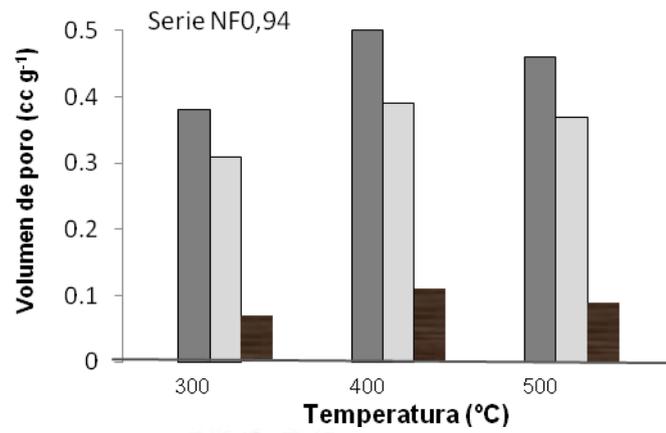


Figura 33. Efecto de la temperatura de activación en el volumen de poros $V_{Porotal}$, V_{Porov} y V_{Meso} de los carbones de la serie NF activados con diferentes relaciones de impregnación



Según Molina-Sabio y Rodríguez-Reinoso [33], la heterogeneidad que se observa en la porosidad de los CA con H_3PO_4 se puede explicar por la presencia de moléculas fosforadas de diferentes tamaños (H_3PO_4 y $H_4P_2O_5$ a $H_{13}P_{11}O_{34}$ para mezclas de $P_2O_5-H_2O$); lo cual también se observó en el análisis térmico de la muestra NF0,94, en este trabajo (Figura 20).

Yousef *et al.* [69] establecieron que cuando se aumenta la concentración de H_3PO_4 y la TA, el grado de activación es mayor. Esto se atribuye a la deshidratación del material carbonáceo, durante el tratamiento térmico con H_3PO_4 ; que causa la carbonización y aromatización de la matriz del carbón y la genera una estructura porosa. Los resultados sugieren que la formación de los poros está más influenciada por la cantidad de H_3PO_4 (o ácidos polifosfóricos) incorporado al precursor.

Olivares *et al.* [70] mostraron la efectividad del método de activación con H_3PO_4 al preparar carbones con porosidad muy desarrollada a partir de pepas de cerezas. Encontraron que la relación de impregnación ($g_{H_3PO_4} g^{-1}_{\text{pepas de cereza}}$) tuvo un marcado efecto sobre la estructura porosa al igual que la temperatura de activación, bajo los mismos criterios explicados por Molina Sabio y Rodríguez-Reinoso [33].

III.7.2. Análisis textural de los carbones activados con KOH

Isotermas de adsorción. Las isotermas de adsorción de N_2 de los carbones de la serie NK activados con KOH a diferentes R y TA se muestran en la Figura 34. La mayoría de las isotermas corresponden al tipo I (materiales microporosos). Para una R de 0,5 independientemente de la TA, las isotermas se caracterizan por la baja cantidad de N_2 adsorbido, por lo que se deduce que los CA presentan una microporosidad estrecha y uniforme, pero poco desarrollada. En general se aprecia que una TA de 500 °C no es favorable para la generación de poros en el CA, hecho que se puede asociar con la reacción lenta entre el KOH y el precursor, como se observó en el análisis térmico.

Sin embargo, manteniendo la misma TA (700 °C) y aumentando la R, se observa que se produce un mayor desarrollo de micro y mesoporosidad en el carbón, con formación de isotermas tipo IV. Es posible que la temperatura de 700 °C, favorezca una mayor reacción entre el precursor y el KOH y ocasione la ruptura de algunos microporos formados en estados previos, dando lugar a la formación de mesoporos.

Mientras más alta fue la relación KOH/precursor (R) los cambios en la estructura del carbón fueron más drásticos y, por lo tanto, el material debe tener una mayor capacidad de adsorción. De lo anterior se deduce que la R tiene una influencia mayor que la TA en las características texturales del CA final, como se observa en la Figura 34. Esta tendencia también fue determinada por Carrot *et al.* y Molina-Sabio y **Figura 15.** Efecto de la temperatura de activación sobre el volumen de poros; V_{O-D-R} y $V_{meso-D-R}$ de los CAs. Series: a) NF0,54, b)NF0,67 y c) NF0,94 con KOH, obtenidos a

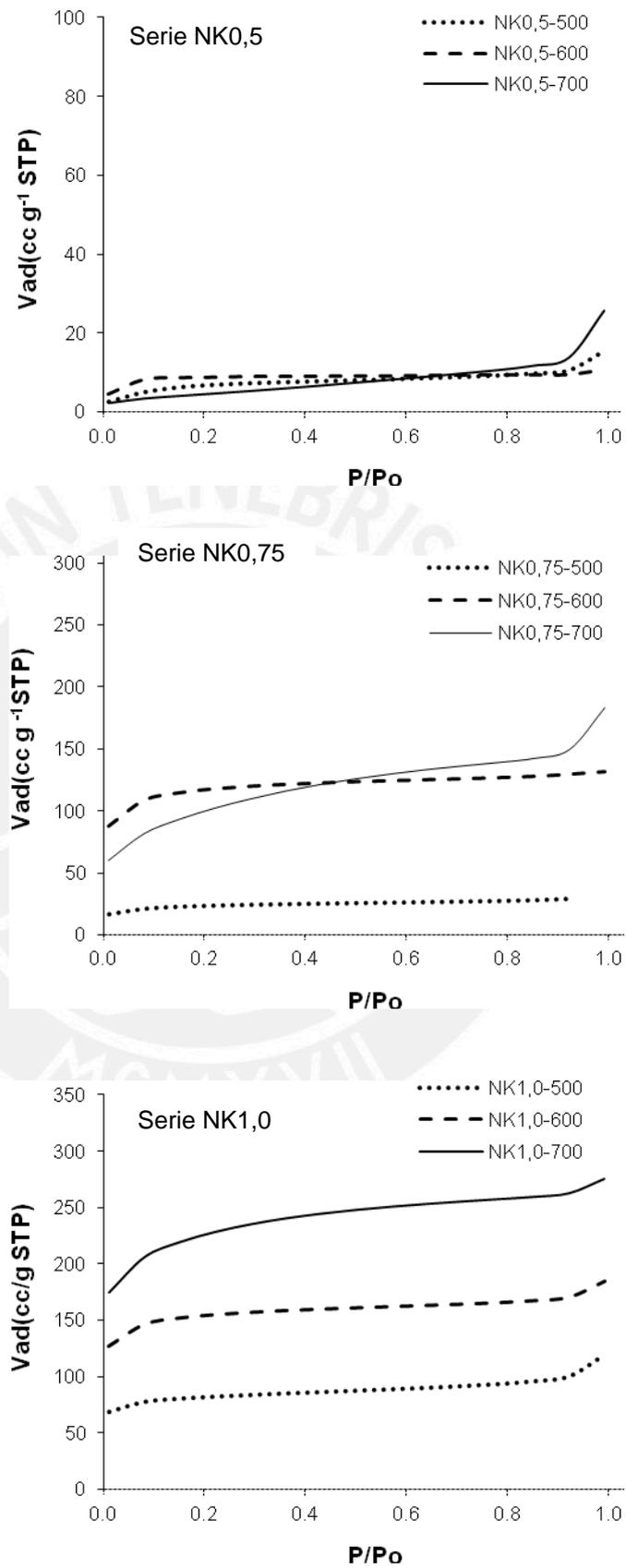


Figura 34. Isothermas de adsorción de N_2 a 77K de los carbones de la serie NK, activados con KOH, a diferentes relaciones de impregnación y temperaturas de activación.

Características texturales. En la Tabla 20 se presentan los valores de las características texturales de los carbones activados con KOH (serie NK).

Tabla 20. Características texturales de los carbones activados de la serie NK

CA	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Vp_{total} (cc g^{-1})	V_{micro} (cc g^{-1})	V_{meso} (cc g^{-1})	Dp_{BET} (Å)
NK0,5-500	19,6	0,016	0,014	0,002	29,5*
NK0,5-600	27,9	0,015	0,014	0,001	21,5
NK0,5-700	13,2	0,02	0,01	0,01	49,9*
NK0,75-500	66	0,04	0,03	0,01	24,2
NK0,75-600	321	0,16	0,15	0,01	19,9
NK0,75-700	283	0,20	0,15	0,05	28,3
NK1,0-500	280	0,17	0,13	0,04	24,3
NK1,0-600	527	0,27	0,25	0,02	20,5
NK1,0-700	779	0,42	0,36	0,06	21,6

*Valores obtenidos directamente del análisis del equipo BET

Área superficial específica (S_{BET}). La variación del área superficial S_{BET} de los carbones de la serie NK respecto a la TA y la R se muestra en la Figura 35. Como se puede observar, los carbones con una R de 0,5 presentaron pequeñas áreas superficiales y muy baja porosidad, pasando por un máximo cuando se incrementó la temperatura de 500 a 700 °C. En tanto que ante el aumento de R la S_{BET} se incrementó notoriamente. Así, la serie NK0,75 presentó un área baja a 500 °C, mientras que a 600 °C alcanzó un valor máximo; hecho que sugiere que una R superior a 0,7 y TA mayor a 500 °C favorecen el desarrollo de la S_{BET} en los CA con KOH.

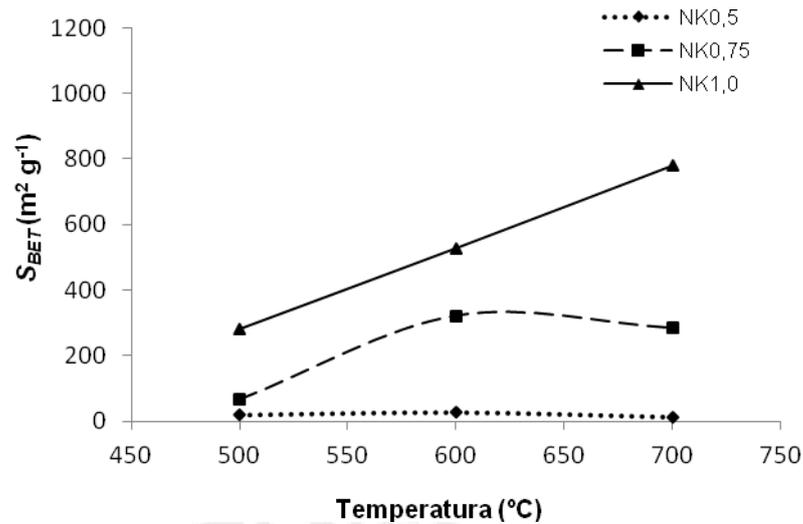


Figura 35. Variación del área superficial específica (S_{BET}) de los carbones

En la serie NK1,0 se observa un aumento de S_{BET} con la temperatura de activación y la relación de impregnación. En la serie NK con la temperatura de activación y la relación de impregnación, S_{BET} tuvo una relación directa con el incremento de la TA, alcanzando un máximo a 700 °C con un valor de 779 m² g⁻¹.

La tendencia mostrada en los resultados estuvo acorde con lo publicado por Sudaryanto *et al* [57], que prepararon CA con KOH, a partir de cáscara de mandioca, usando R de 1 (w/w). Estos investigadores obtuvieron valores de S_{BET} crecientes de 972 a 1378 m²g⁻¹ al aumentar la TA de 450 a 750 °C, respectivamente.

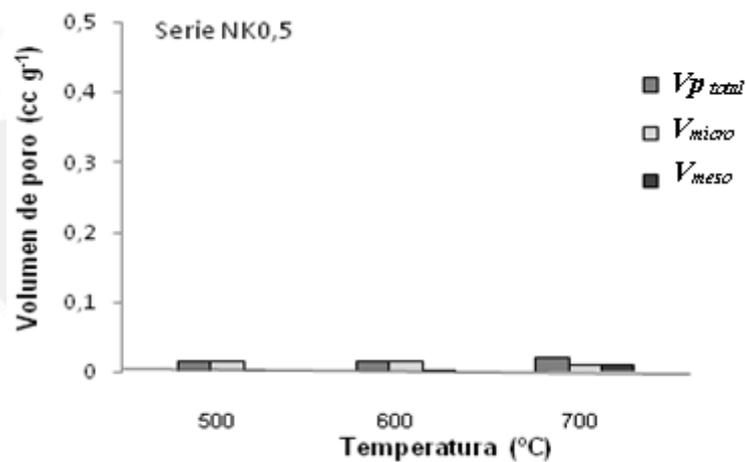
Comparando los resultados de las Tablas 19 y 20 se aprecia que los valores de S_{BET} obtenidos para los CA con H₃PO₄ fueron muy elevados respecto a aquellos de los CA con KOH, con excepción de las muestras NK1,0-600 y NK1,0-700 que tuvieron valores de S_{BET} equiparables a los de la serie NF. Lo anterior podría atribuirse a que en la activación con KOH probablemente a temperaturas más altas, la degradación de la celulosa que genera los compuestos gaseosos y formación de la porosidad es mayor.

Volúmenes de poro. En la Figura 36 se muestra la variación de los valores de volumen total de poros ($V_{P_{total}}$), volumen de microporos (V_{micro}) y volumen de mesoporos (V_{meso}), de los carbones de la serie NK, con relación a la TA a diferentes valores de R.

Los valores de $V_{P_{total}}$ varían de 0,016 a 0,42 cc g⁻¹ y se incrementaron con el aumento de la TA para todas las R, lo cual pone en evidencia que esta variable favorece el desarrollo de la porosidad de los CA con KOH. Probablemente un incremento de KOH propicia la eliminación de materiales volátiles en el precursor con la consiguiente formación de poros, principalmente microporos. Adicionalmente, se obtuvieron valores pequeños (0,001-0,06 cc g⁻¹) de V_{meso} para R entre 0,5 y 0,75 que alcanzaron un valor máximo para una R de 1,0 y a TA de 700 °C.

La relación agente activante por gramo de precursor (R) tuvo un significativo efecto sobre la porosidad de los CA, ya que a bajas R estos poseen principalmente microporos. Sin embargo, al incrementarse el valor de R y la TA se observó la formación de una estructura porosa mixta con micro y mesoporosidad. Según Sudaryanto *et al.* [57], este comportamiento se puede atribuir a la presencia del potasio metálico, el cual al intercalarse en la matriz del carbón puede producir el ensanchamiento de los espacios entre las capas del mismo incrementándose el $V_{p_{total}}$, con un mayor efecto en la zona micro que en la zona mesoporosa.

En cuanto a la influencia de la R, Cao *et al.* determinaron que la cantidad de KOH juega un rol decisivo para la formación de poros en los CA [62]. Este efecto es confirmado por los resultados obtenidos en este trabajo y por las reacciones planteadas en el análisis térmico (ver III.2.2). Es posible que el potasio metálico actúe como un catalizador para facilitar dichas reacciones, y propicie la oxidación de más átomos de carbono en la superficie del precursor favoreciendo la formación de mayor porosidad. Concretamente, para los carbones de la serie NK el aumento del volumen de poros fue favorecido con el incremento de la R y con TA altas.



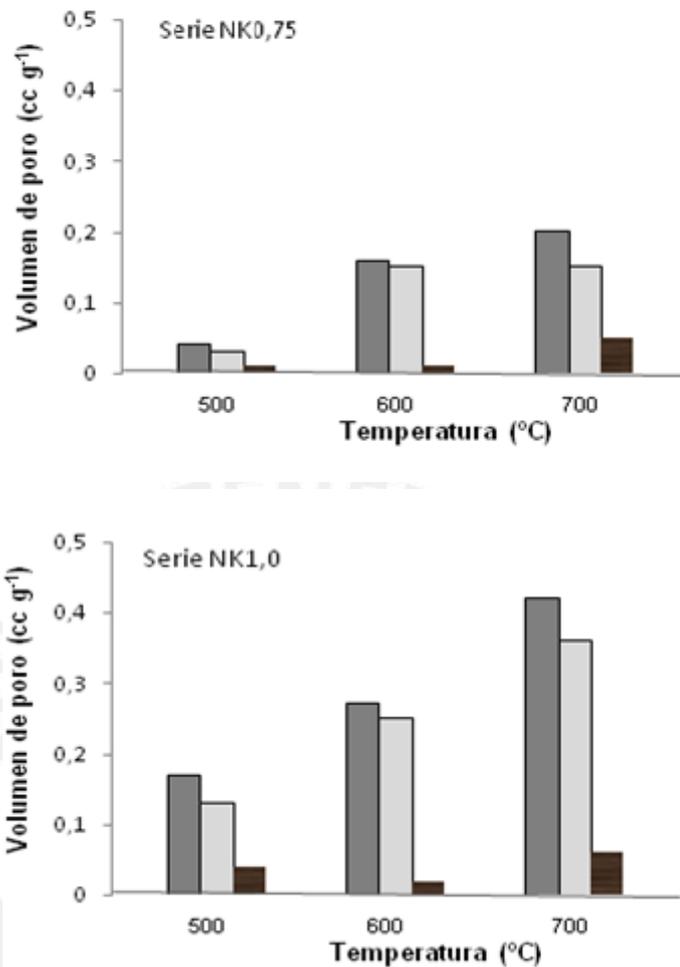


Figura 36. Efecto de la temperatura de activación en el volumen de poros $V_{p\ total}$, $V_{p\ microporo}$ y $V_{p\ meso}$ de los carbones activados de la serie NK

Por otro lado, los valores de $D_{p\ BET}$ fueron superiores a 20 Å lo que confirma la estructura microporosa observada para los carbones de la serie NK.

En resumen, de acuerdo a los resultados, es evidente que la forma de las isotermas de los CA con H_3PO_4 (serie NF) está relacionada con la formación de materiales microporosos, con elevados volúmenes de N_2 adsorbidos aun a bajas R y TA. A diferencia de las isotermas de los CA con KOH (serie NK), que sólo a relaciones de 1,0 y temperaturas superiores a 500 °C, se formaron estructuras con elevada superficie específica y con poros de mayor tamaño que los activados con H_3PO_4 .

De acuerdo a lo anterior, las propiedades texturales de los CA dependen de las condiciones de activación, además de la naturaleza del precursor (pepas de níspero). Así, el tiempo de impregnación de 3 horas seguida de una posterior evaporación y secado parecen ser las condiciones más adecuadas.

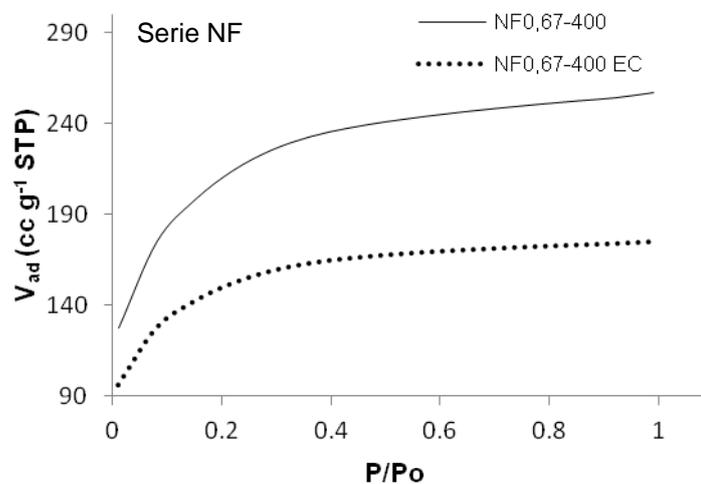
Los resultados de Serkam *et al.* [46], que trabajaron en condiciones similares a las empleadas en este trabajo, mostraron que tiempos de impregnación mayores a 3 horas, no produjeron incrementos significativos del área superficial en CA con H_3PO_4 a partir de tallos de orégano.

III.7.3. Efecto de la velocidad de calentamiento sobre las propiedades texturales de los carbones activados

En la Figura 37, se muestran las isothermas de los CA obtenidos a dos velocidades de calentamiento durante la activación: $7\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ para las muestras NF0,67-400 y NK1,0-700 y $3\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ para los carbones NF0,67-400EC y NK1,0-700EC como se mostró en los ensayos previos. Se realizó la caracterización de estos CA para poder establecer la influencia del parámetro velocidad de calentamiento durante la activación sobre las propiedades texturales (Tabla 21).

En ambas series, se aprecia que se mantienen las formas de las isothermas (tipo IV), lo que indica la presencia de micro y mesoporosidad en el material. Sin embargo, es visible que cuando la velocidad de calentamiento es menor ($3\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$), los volúmenes de N_2 adsorbido son menores, lo que se refleja en áreas específicas (S_{BET}) más bajas. Este efecto es menos notorio en los CA de la serie NK cuyos valores de área específica son cercanos. Similar efecto se observó también en los otros parámetros texturales.

Las leves diferencias pueden atribuirse a que al usar una baja velocidad de calentamiento, hay una menor velocidad de reacción entre el agente activante y el material carbonizado. Así, sólo una pequeña cantidad de productos volátiles (CO , CO_2 , H_2 , CH_4) sería removida y el $V_{p_{total}}$ formado sería menor, como muestran los resultados de la Tabla 21.



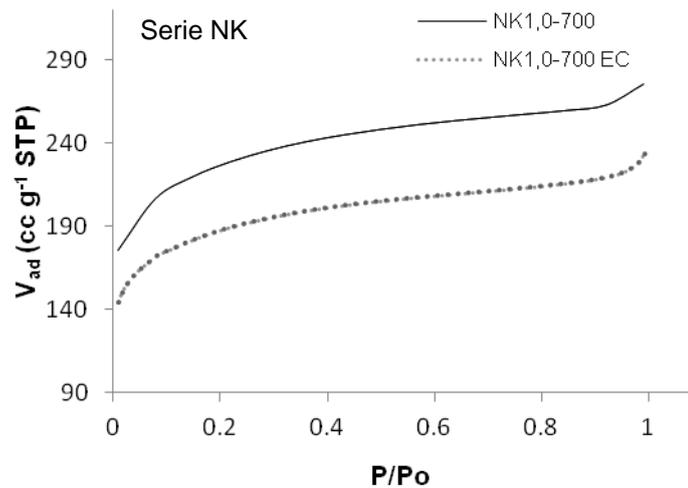


Figura 37. Influencia de la velocidad de calentamiento en las isotermas de adsorción de N₂ de los carbones activados de las series NF (superior) y NK (inferior)

Tabla 21. Características texturales de los carbones activados en función de la velocidad de calentamiento

CA	Velocidad de calentamiento (°C min ⁻¹)	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	$V_{p_{total}}$ (cc g ⁻¹)	V_{micro} (cc g ⁻¹)	V_{meso} (cc g ⁻¹)	Dp_{BET} (Å)
NK1,0-700	7	779	0,42	0,36	0,06	21,6
NK1,0-700EC	3	729	0,34	0,31	0,03	18,7
NF0,67-400	7	735	0,40	0,34	0,06	21,8
NF0,67-400EC	3	523	0,27	0,24	0,03	20,7

III.7.4 Análisis textural comparativo de los mejores carbones activados con el carbón comercial

En la Figura 38, se muestra la isoterma de adsorción del carbón comercial (M-2184) y se compara con las correspondientes a los CA de cada serie, que resultaron con mejores propiedades adsorbentes hacia el fenol: NF0,94-500 y NK1,0-700.

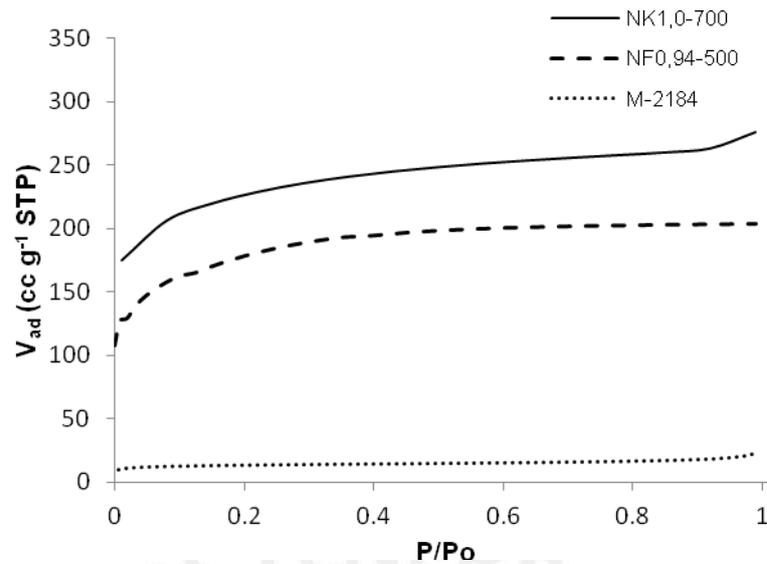


Figura 38. Isotermas de adsorción de N₂ de los mejores carbones activados y del carbón comercial

Tabla 22. Características texturales comparativas de los mejores carbones activados y el carbón comercial

CA	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	$V_{p_{total}}$ (cc g ⁻¹)	V_{micro} (cc g ⁻¹)	V_{meso} (cc g ⁻¹)	Dp_{BET} (Å)
NF0,94-500	963	0,46	0,37	0,09	19,1
NK1,0-700	779	0,42	0,36	0,06	21,6
M-2184	49	0,03	0,02	0,01	24,5

Como se puede apreciar, los carbones obtenidos en este trabajo presentaron mayor capacidad de adsorción de N₂ que el carbón comercial, reflejada en elevadas áreas superficiales y volumen total de poros, como se deduce de la Tabla 22. El carbón comercial tuvo un valor S_{BET} muy pequeño (49 m² g⁻¹) y un volumen total de poro de 0,03 cc g⁻¹.

III.8. ANÁLISIS MORFOLÓGICO DE LOS CARBONES ACTIVADOS POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Las microfotografías del precursor y de los carbones de las series NF y NK obtenidas mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) se muestran en las Figuras 39-41. En la primera (Figura 39) se observa la morfología del precursor en forma de una masa aglomerada, con macroporos con un tamaño aproximado de 2,15 μm (21500 Å).

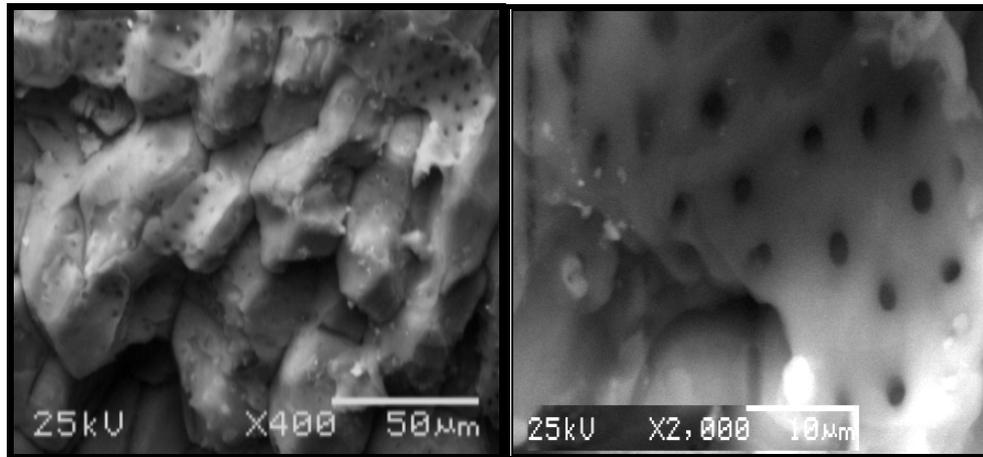
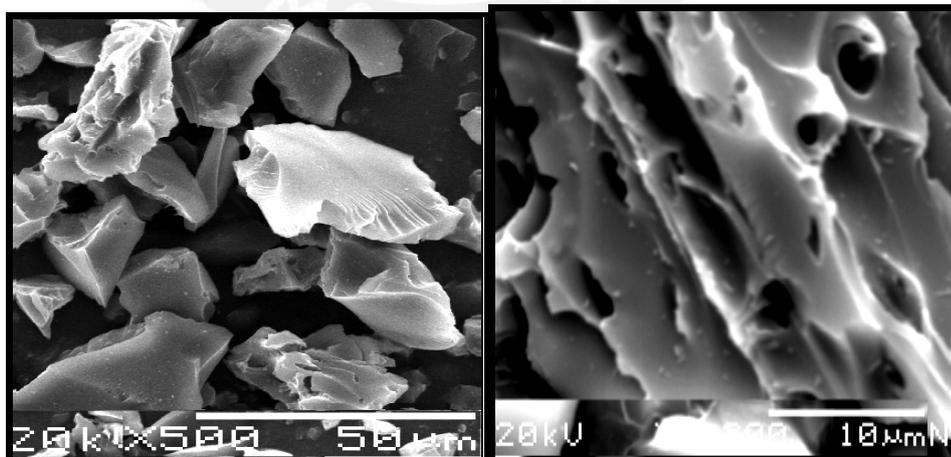


Figura 39. Microfotografías SEM del precursor con aumentos de 400x (izquierda) y 2000x (derecha)

En la Figura 40 se muestran las microfotografías de los CA con H_3PO_4 a dos aumentos. La muestra NF0,54-300 presenta una estructura porosa heterogénea, con predominio de poros grandes y aglomerados laminares. Por el contrario, la muestra NF0,94-500 tiene una estructura compacta pero con porosidad más homogénea con predominio de poros pequeños (microporos). Este resultado confirma lo establecido anteriormente, que una mayor R y mayor TA causan un aumento del grado de activación, reflejado en una mayor microporosidad del material.

Yang, *et al* [72] observaron una estructura compacta similar aunque con mayor macroporosidad en CAs con $ZnCl_2$ a partir de cáscara de nueces de pistacho.



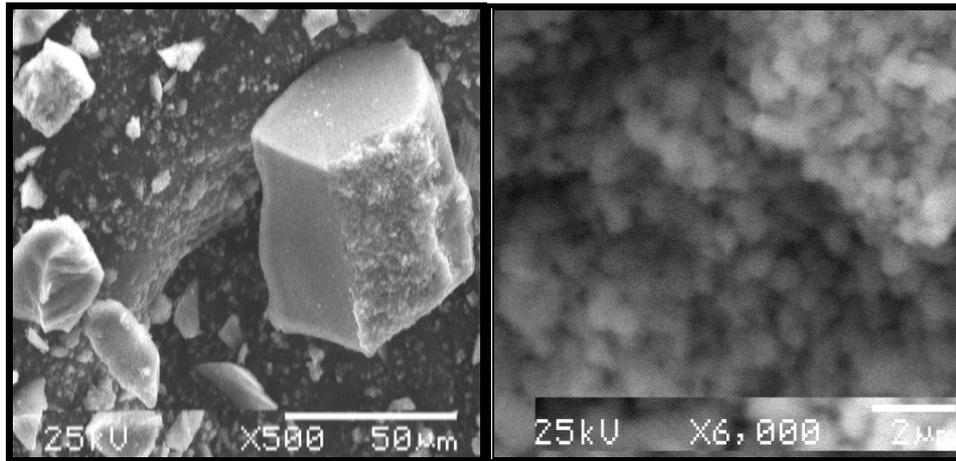


Figura 40. Microfotografías SEM de los carbones activados NF0,54-300 con aumentos 500x (superior izquierda) y 4300x (superior derecha); NF0,94-500 con aumentos 500x (inferior izquierda) y 6000x (inferior derecha)

En la Figura 41 se muestran las microfotografías de los carbones NK0,5-600; NK0,75-700 y NK1,0-700, activados con KOH a dos aumentos, en las que se observan que los carbones presentan una estructura menos compacta que los activados con H_3PO_4 .

De acuerdo a las microfotografías, es evidente que el ataque químico del KOH es más agresivo que el del H_3PO_4 . Además, los carbones de la serie NK presentan una porosidad heterogénea con micro y mesoporos, que le dan al carbón un aspecto más esponjoso.

Valores de R y TA bajos generan una estructura porosa muy heterogénea, como se aprecia en la microfotografía de la muestra NK0,5-600. Al aumentar R y TA, la estructura tiende a ser más homogénea y mesoporosa (NK0,75-700).

Para un incremento de R de 0,75 a 1,0, manteniendo constante la temperatura de 700 °C, la morfología del carbón tiende a ser heterogénea, dado que una mayor cantidad de agente activante propicia el aumento de productos gaseosos. Estos productos son expulsados con fuerza desde el interior del carbón y generan mayor porosidad, con predominio de microporos, que en la microfotografía no se aprecia con claridad. Probablemente los microporos se encuentran en el interior de los poros visibles.

Este tipo de estructuras también se formaban en CA con KOH preparados a partir de pepa de aceituna y cáscara de nuez [10].

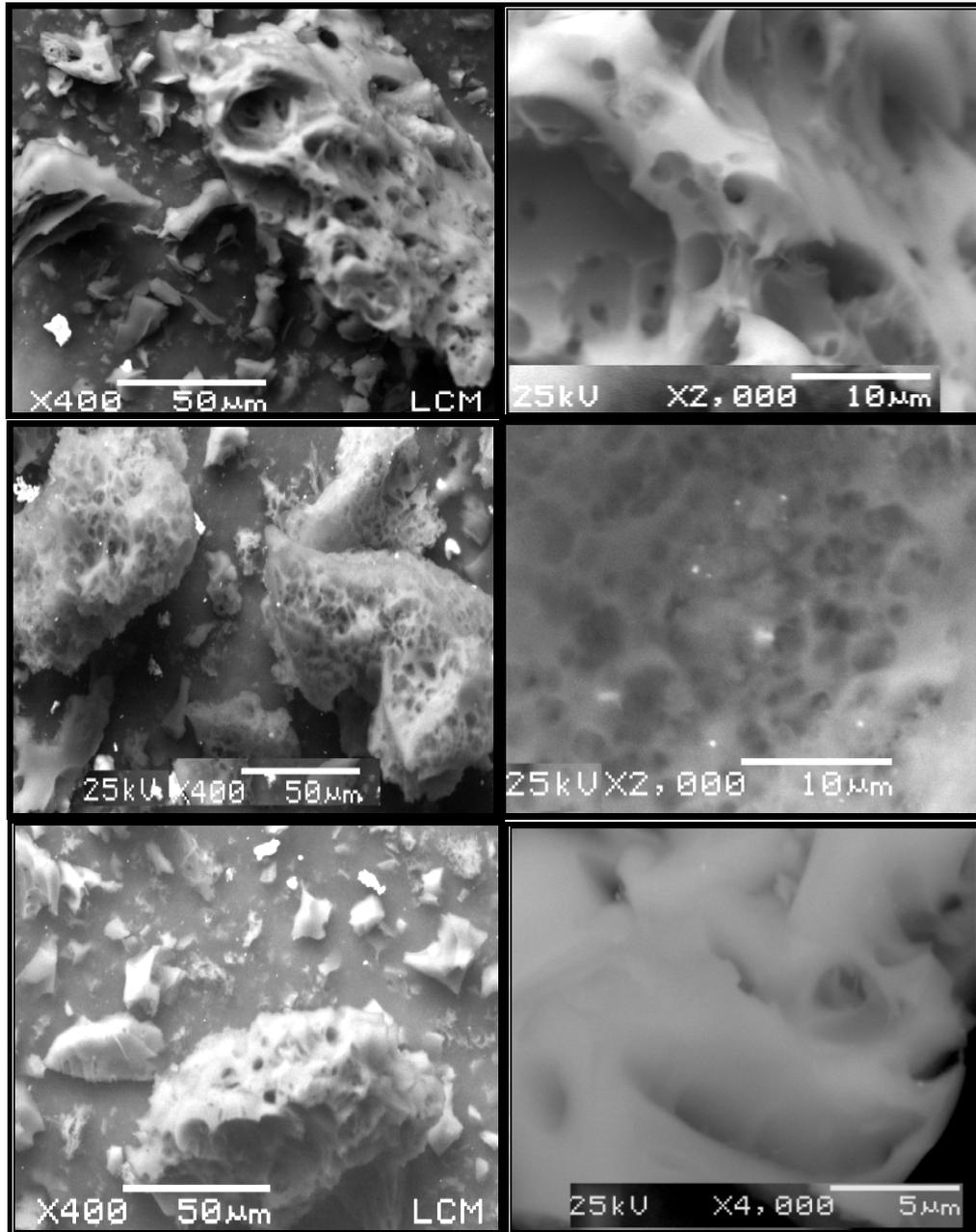


Figura 41. Micrografías SEM de los carbones activados NK0,5-600 con aumentos 400x (superior izquierda) y 2000x (superior derecha); NK0,75-700 con aumentos 400x (centro izquierda) y 2000x (centro derecha) y NK1,0-700 con aumentos 400x (inferior izquierda) y 4000x (inferior derecha).

III. 9. ADSORCIÓN DE FENOL

Con los parámetros establecidos en los ensayos previos como tiempo de contacto de 6 horas, pH de 5,5 y masa de carbón de 0,1 g se procedió a determinar las isotermas de adsorción de fenol.

III.9.1. Determinación de las isotermas de adsorción de fenol en un sistema sólido-líquido

El análisis de las isotermas de adsorción es importante debido a que permite establecer el mecanismo de interacción adsorbato-adsorbente, y así facilitar la aplicación del adsorbente en un sistema específico, en este caso el sistema sólido-líquido. El estudio en este sistema es más complejo que en un sistema sólido-gas, debido a la competencia del solvente por los mismos centros de adsorción que el fenol.

a) Isotermas de adsorción de fenol con los carbones activados con H_3PO_4

En la Figura 42 se muestran tres grupos de isotermas de adsorción de fenol sobre los carbones de la serie NF activados a diferentes R (entre 0,54 y 0,94 $g_{H_3PO_4} g^{-1}_{precursor}$) y TA (entre 300 y 500°C).

Todas las isotermas de adsorción son del tipo L, subgrupo 2 según la clasificación de Giles [23] y se asemejan al tipo I según la clasificación de la IUPAC [24], que corresponde a materiales microporosos. En estas isotermas la capacidad de adsorción tiende a aumentar con el incremento de la R.

En la serie NF0,54 se observa que la influencia de la TA no es muy significativa, pues las diferencias en las capacidades de adsorción de los CA son muy pequeñas. En las series NF0,67 y NF0,94 se aprecia que un incremento de la TA produce un aumento de la capacidad de adsorción (Q_s). Las capacidades máximas de adsorción se lograron a 500 °C con valores de 78,7 a 102,3 $mg_{fenol} g^{-1}_{CA}$, respectivamente, y con tendencia a la estabilidad aproximadamente a valores de C_s de 400 $mg L^{-1}$.

De acuerdo a los resultados, la serie NF0,94 presentó un mejor comportamiento y específicamente la muestra NF0,94-500 mostró mayor capacidad de adsorción de fenol, con un valor de 102,3 $mg_{fenol} g^{-1}_{CA}$.

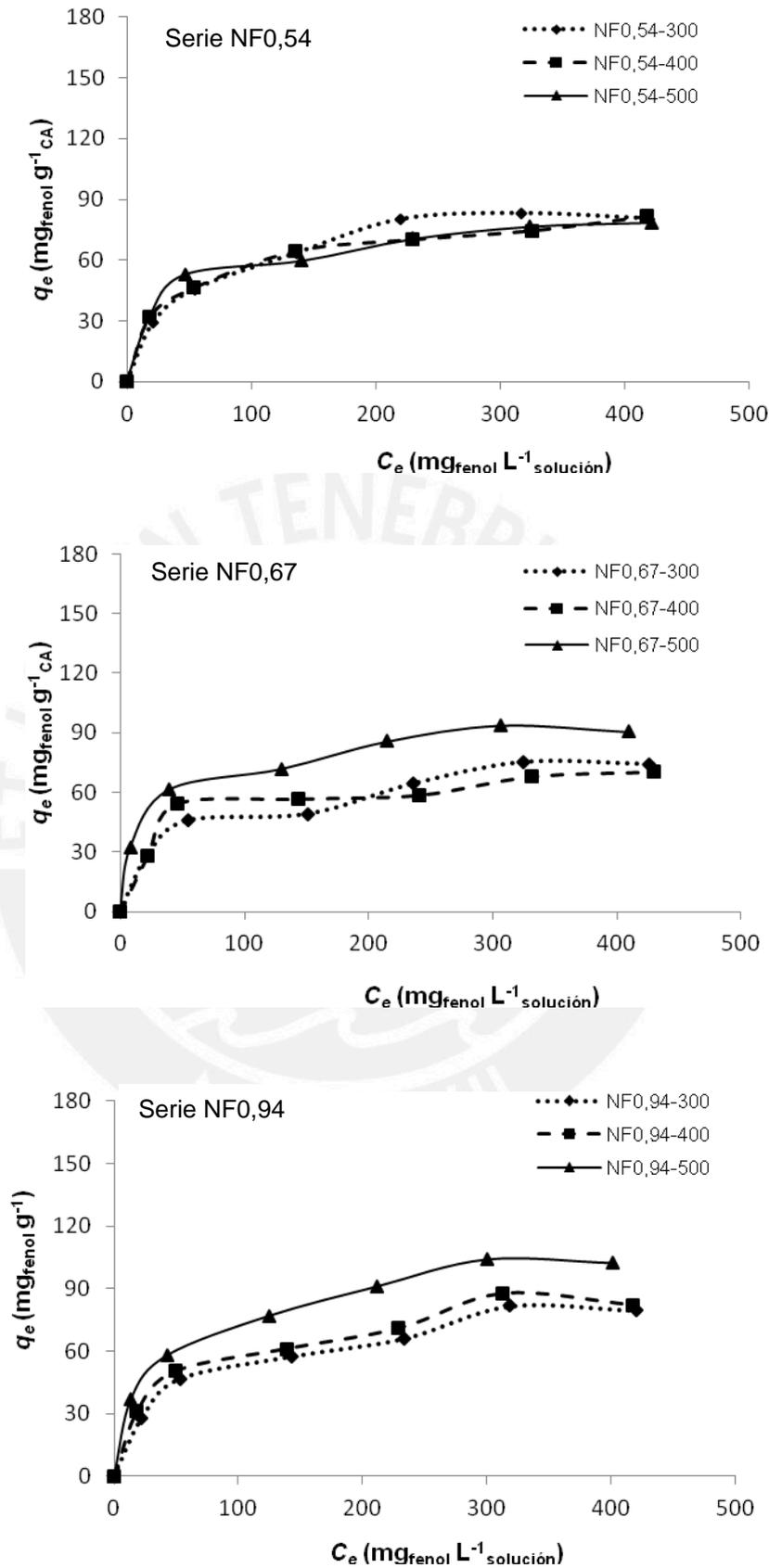


Figura 42. Isothermas de adsorción de fenol sobre carbones de la serie NF activados con diferentes relaciones de impregnación y temperaturas de activación. Condiciones de ensayo: 0,1 g de CA, velocidad de agitación 400 rpm, tiempo de contacto = 6 horas y pH de la solución = 5,5.

b) Isotermas de adsorción de fenol sobre los carbones activados con KOH

En la Figura 43 se muestran las isotermas de adsorción de fenol sobre los CA con KOH, a diferentes R (de 0,5 a 1,0 $\text{g}_{\text{KOH}} \text{g}^{-1}$ precursor) y en función de la TA (de 500 a 700 °C).

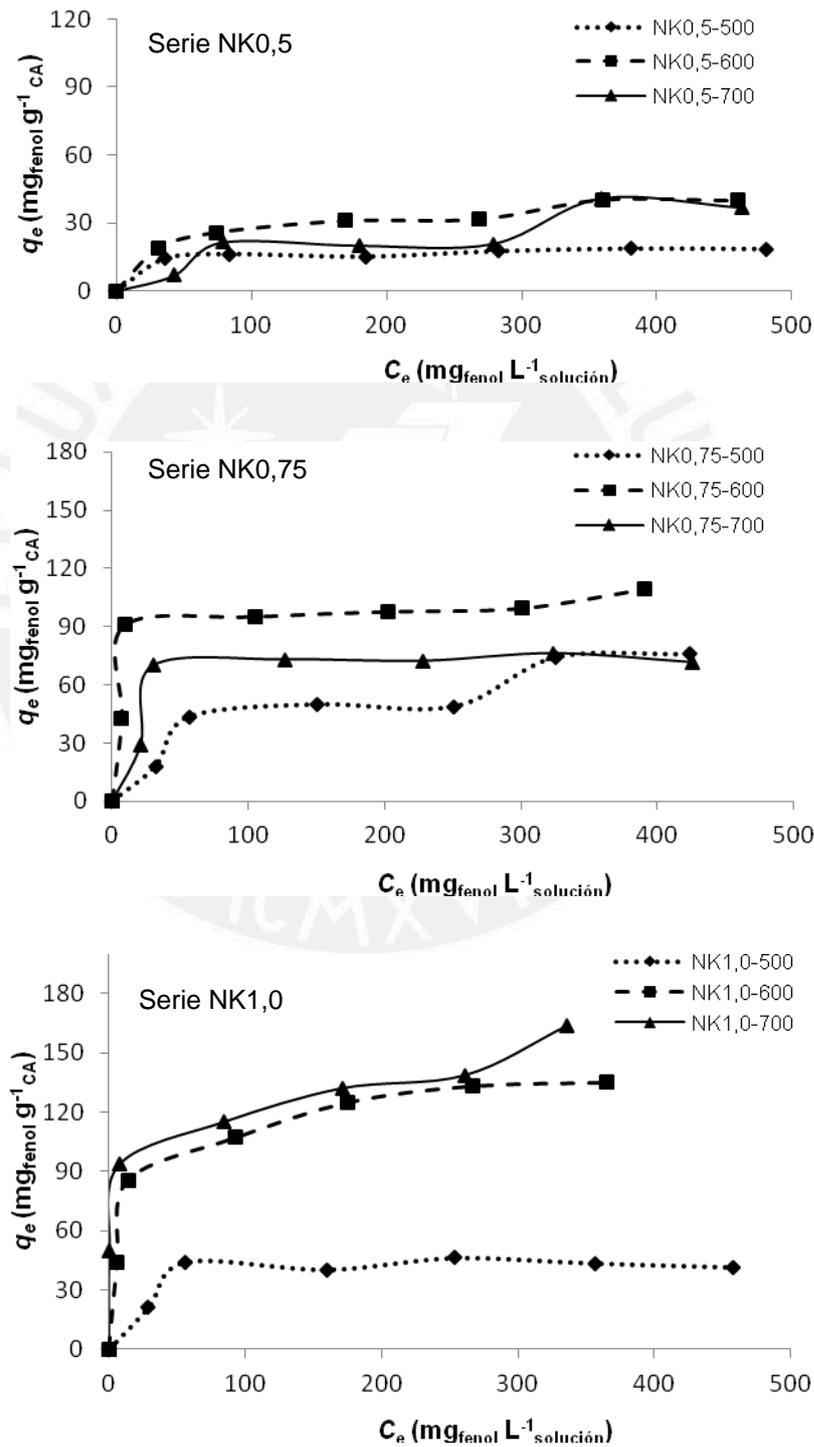


Figura 43. Isotermas de adsorción de fenol sobre carbones de la serie NK activados con diferentes relaciones de impregnación y temperaturas de activación. Condiciones de ensayo: 0,1 g de CA, velocidad de agitación 400 rpm, tiempo de contacto = 6 horas y pH de la solución = 5,5.

En la figura anterior se observa que la mayoría de las isotermas son del tipo H, subgrupo 2 según la clasificación de Giles [23], caracterizado por una alta afinidad entre el adsorbato y el CA, mostrando una elevada capacidad de adsorción desde estados iniciales.

La muestra NK1,0-500 muestra una isoterma tipo S, subgrupo 2, en que la monocapa se completa en una sola etapa. Por otro lado las muestras NK0,5-700 y NK0,75-500 presentan isotermas del tipo S subgrupo 4, que muestra una baja adsorción inicialmente y la forma de la isoterma, sugiere que existe una adsorción cooperativa del fenol y el agua (solvente). Significa que la adsorción se lleva a cabo en la interfase líquido-carbón y el fenol se adsorbe en los poros del carbón; es decir, el solvente coopera con la adsorción. El subgrupo 4 indica además, que se forma primero una monocapa con una subsecuente subida que representa el desarrollo de una segunda monocapa en que se completa el proceso de adsorción. Probablemente la segunda capa se forma debido a las fuerzas coulómbicas repulsivas entre las miscelas soluto-solvente en la primera monocapa.

En la serie NK0,5 se puede observar que el incremento de la TA de 500 a 600°C causó un aumento en la capacidad de adsorción de 18,5 a 39,9 $\text{mg}_{\text{fenol}} \text{g}^{-1}_{\text{CA}}$, sin mostrar mayor cambio a 700 °C.

En la serie NK0,75 se observa que un incremento en la TA de 500 a 600 °C, ocasiona un importante incremento en la capacidad de adsorción de 71,7 a 109,4 $\text{mg}_{\text{fenol}} \text{g}^{-1}_{\text{CA}}$. Sin embargo, cuando la TA sube de 600 a 700 °C produjo un abrupto descenso en la capacidad de adsorción a 76 $\text{mg}_{\text{fenol}} \text{g}^{-1}_{\text{CA}}$.

En la serie NK1,0 la TA tuvo una marcada influencia en la capacidad de adsorción, ya que ésta se eleva considerablemente de 41,6 a 135,1 $\text{mg}_{\text{fenol}} \text{g}^{-1}_{\text{CA}}$, cuando la TA se incrementó de 500 a 600 °C, pero tuvo un menor efecto cuando el aumento fue de 600 a 700 °C, de 135,1 a 163,7 $\text{mg}_{\text{fenol}} \text{g}^{-1}_{\text{CA}}$.

Sobre la base de los resultados se puede establecer, en general, que un incremento de la R favoreció una mayor capacidad de adsorción de fenol en la serie NK. Además la TA tuvo un efecto favorable en la capacidad de adsorción de fenol, cuando las R fueron superiores a 0,7. Así, el CA NK1,0-700 fue el que tuvo una mayor capacidad de adsorción de fenol; 163,7 $\text{mg}_{\text{fenol}} \text{g}^{-1}_{\text{CA}}$.

Comparando los resultados de las figuras 41 y 42 se observa que a bajos valores de R (alrededor de 0,5) los CA de la serie NF mostraron mejores capacidades de adsorción que los de la serie NK, incluso cuando las TA fueron menores. A una R de 1,0 $\text{g}_{\text{KOH}} \text{g}^{-1}_{\text{precursor}}$ los CA a 600 y 700 °C de la serie NK, tuvieron capacidades de adsorción muy superiores a aquellos de los CA de la serie NF0,94.

En resumen, los resultados sugieren que el KOH es mejor agente activante que el H_3PO_4 , cuando se desea producir CA con mayor capacidad de adsorción de fenol, aunque se usen mayores temperaturas para la activación.

c) Influencia de las condiciones de preparación de los carbones activados en la adsorción de fenol

En la Figura 44 serie NF (figura superior), se muestra la variación de la capacidad de adsorción (q_e) de los CA a diferentes TA (de 300 a 500 °C) en función de la R. Se puede apreciar que a TA mayores o iguales a 400 °C la capacidad de adsorción pasa por un valor máximo a una R de 0,67 $\text{g}_{\text{H}_3\text{PO}_4} \text{g}^{-1}_{\text{precursor}}$, lográndose los mejores valores de q_e a 500 °C.

En la serie NK (figura inferior), se observa que a temperaturas de activación de 500 y 600 °C, la capacidad de adsorción pasa por un valor máximo a una relación de 0,75 $\text{g}_{\text{KOH}} \text{g}^{-1}_{\text{precursor}}$. En cambio a 700 °C, la tendencia es siempre creciente con el aumento de la R, alcanzando un valor máximo de adsorción a 1,0 $\text{g}_{\text{KOH}} \text{g}^{-1}_{\text{precursor}}$.

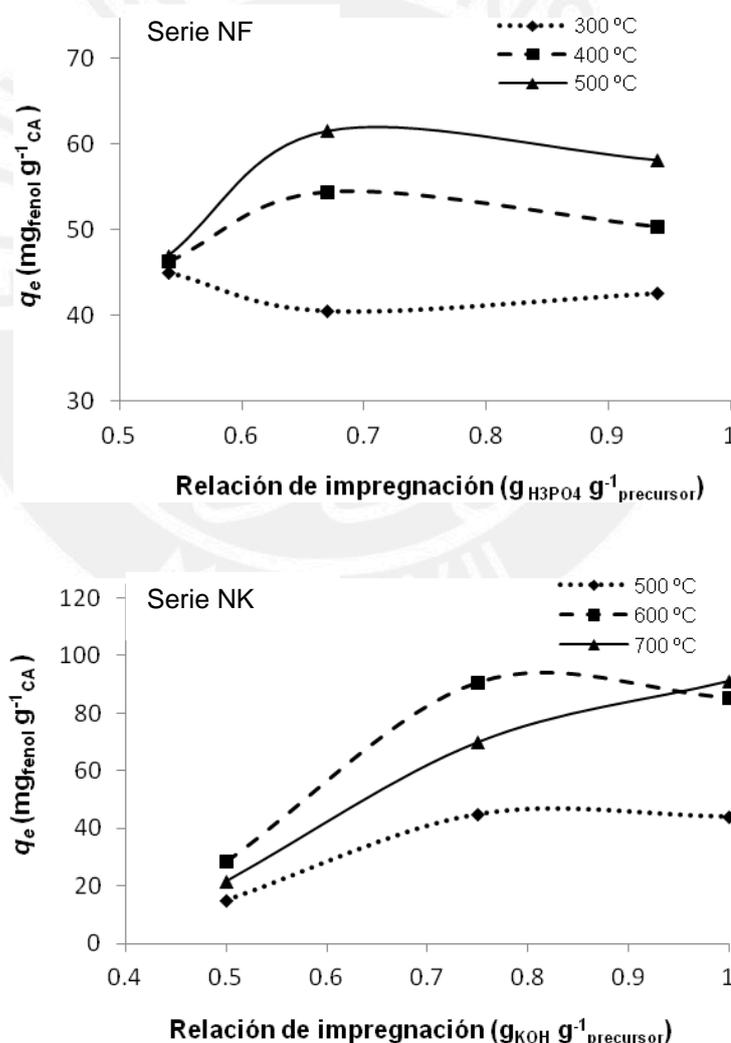


Figura 44. Influencia de la temperatura de activación y la relación de impregnación en la adsorción de fenol sobre los carbones activados de las series NF y NK. Condiciones de ensayo: 0,1 g de CA, $[C_0]_{\text{fenol}} = 100 \text{ ppm}$, velocidad de agitación 400 rpm, tiempo de contacto = 6 horas y pH de la solución = 5,5.

Los resultados muestran que las condiciones de preparación tuvieron influencia en la conformación de la estructura porosa del material (Tabla 23 y Figura 45). Los CA con H₃PO₄ poseen mayores áreas superficiales (materiales más microporosos), y menores capacidades de adsorción de fenol que los activados con KOH.

Lo anterior sugiere que la adsorción de fenol no se lleva a cabo sólo en los microporos, sino que se favorece en un sistema mixto con micro y mesoporos; tal como exponen Drabrowski *et al.* [27] en su revisión sobre la adsorción de fenol con CA.

En forma comparativa, en la Tabla 23 se muestran los valores muy pequeños, del área superficial y la capacidad de adsorción de fenol del carbón comercial, respecto a los correspondientes a los CA obtenidos en este trabajo. De acuerdo a los resultados se seleccionaron las muestras NF0,94-500 y NK1,0-700 como los mejores carbones de cada serie, que adsorbieron 93,3 y 58,2 mg_{fenol} g⁻¹_{CA}, a partir de una solución de 100 ppm de fenol. Mientras que a partir de una solución de 500 ppm de fenol, adsorbieron 102,3 y 163,7 mg_{fenol} g⁻¹_{CA}, respectivamente (Figuras 42 y 43). De esta forma el CA NK1,0-700, es el que tuvo la mayor capacidad de adsorción de fenol.

Tabla 23. Características texturales y capacidades de adsorción de fenol de los carbones activados de las series NF y NK y del carbón comercial

Carbón activado	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	V_p total (cc g ⁻¹)	V_{micro} (cc g ⁻¹)	V_{meso} (cc g ⁻¹)	Dp_{BET} (Å°)	q_e (mg _{fenol} g ⁻¹ _{CA})
NF0,54-300	535	0,24	0,21	0,03	17,9	45
NF0,54-400	587	0,26	0,23	0,03	17,7	46,4
NF0,54-500	570	0,29	0,22	0,07	20,4	47
NF0,67-300	668	0,32	0,25	0,07	19,2	40,6
NF0,67-400	735	0,40	0,34	0,06	21,8	54,4
NF0,67-400EC	523	0,27	0,239	0,031	20,65	47,3
NF0,67-500	724	0,34	0,29	0,05	18,8	61,6
NF0,94-300	677	0,38	0,31	0,07	22,5	42,6
NF0,94-400	849	0,5	0,38	0,12	23,6	50,4
NF0,94-500	963	0,46	0,37	0,09	19,1	58,2
NK0,5-500	19,6	0,016	0,014	0,002	32,7	16,3
NK0,5-600	27,9	0,015	0,014	0,001	21,5	25,8
NK0,5-700	13,2	0,02	0,01	0,01	60,6	20,9
NK0,75-500	66	0,04	0,03	0,01	24,2	43,6
NK0,75-600	321	0,16	0,15	0,01	19,9	90,6
NK0,75-700	283	0,20	0,15	0,05	28,3	70
NK1,0-500	280	0,17	0,13	0,04	24,3	44,2
NK1,0-600	527	0,27	0,25	0,02	20,5	85,7
NK1,0-700	779	0,42	0,36	0,06	21,6	93,3
NK1,0-700EC	729	0,34	0,31	0,03	18,7	85,2
M-2184	49	0,03	0,02	0,01	24,5	7,6

Condiciones de ensayo: 0,1 g de CA; pH de la solución = 5,5; [C₀]_{fenol} = 100 ppm; velocidad de agitación 400 rpm; tiempo de contacto = 6 horas.

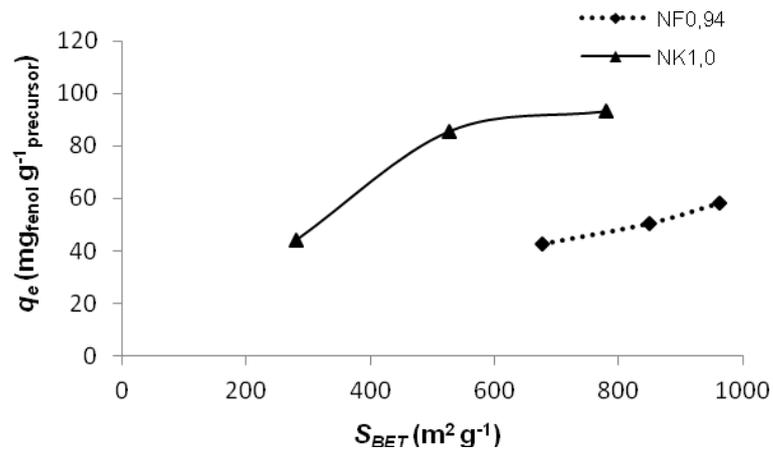


Figura 45. Influencia del área superficial (S_{BET}) en las capacidades de adsorción de fenol de los carbonos activados de las series NF0,94 y NK1.0

III.9.2. Correlación de los datos experimentales con los modelos de isotermas

La correlación de los datos experimentales con los modelos de las isotermas de Langmuir, Freundlich, Elovich y Temkin, se muestran en las Tablas 24 (serie NF) y 25 (serie NK) donde se observan los parámetros obtenidos de cada modelo (constantes).

Tabla 24. Parámetros de las isotermas de Langmuir, Freundlich, Elovich y Temkin para la adsorción de fenol sobre carbonos activados de la serie NF

ISOTERMA	NF0,54-300	NF0,54-400	NF0,54-500
Langmuir			
b (L mg ⁻¹)	0,02	0,02	0,03
q _m (mg g ⁻¹)	100	90,91	90,91
R ²	0,993	0,994	0,994
Freundlich			
n	2,78	3,41	3,75
K _F (mg ^{1-1/n} L ^{1/n} g ⁻¹)	10,35	14,18	16,31
q _m	91,03	84,89	81,91
R ²	0,960	0,985	0,938
Elovich			
K _E (L mg ⁻¹)	0,96	0,91	0,89
q _m (mg g ⁻¹)	32,26	22,22	20,41
R ²	0,924	0,986	0,933
Temkin			
(q_m Langmuir)			
K _T (L mg ⁻¹)	0,22	0,41	0,63
ΔQ (kJ mol ⁻¹)	12,78	14,49	15,88
R ²	0,966	0,992	0,969
Temkin			
(q_m Freundlich)			
K _T (L mg ⁻¹)	0,22	0,42	0,63

ΔQ (kJ mol ⁻¹)	11,86	13,54	14,32
R ²	0,966	0,992	0,969

...Continúa Tabla 24

ISOTERMA	NF0,67-300	NF0,67-400	NF0,67-500
Langmuir			
b (L mg ⁻¹)	0,02	0,03	0,04-
q _m (mg g ⁻¹)	90,91	76,92	100-
R ²	0,973	0,989	0,994
Freundlich			
n	3,17	4,0	3,77
K _F (mg ^{1-1/n} L ^{1/n} g ⁻¹)	11,31	15,88	19,91
q _m (mg g ⁻¹)	76,61	72,30	98,02
R ²	0,94	0,781	0,958
Elovich			
K _E (L mg ⁻¹)	0,95	0,91	0,87
q _m (mg g ⁻¹)	25,64	20,41	21,74
R ²	0,867	0,695	0,952
Temkin (q_m Langmuir)			
K _T (L mg ⁻¹)	0,28	0,92	1,1
ΔQ (kJ mol ⁻¹)	13,47	16,30	16,09
R ²	0,928	0,838	0,975
Temkin (q_m Freundlich)			
K _T (L mg ⁻¹)	0,28	0,92	1,09
ΔQ (kJ mol ⁻¹)	12,33	15,3	15,78
R ²	0,928	0,838	0,975
ISOTERMA	NF0,94-300	NF0,94-400	NF0,94-500
Langmuir			
b (L mg ⁻¹)	0,02-	0,02	0,03
q _m (mg g ⁻¹)	90,91	100	112,36
R ²	0,983	0,982	0,993
Freundlich			
n	2,89	3,24	3,28
K _F (mg ^{1-1/n} L ^{1/n} g ⁻¹)	10,39	13,60	17,52
q _m (mg g ⁻¹)	84,02	87,79	109,04
R ²	0,958	0,960	0,988
Elovich			
K _E (L mg ⁻¹)	0,96	0,94	1,08
q _m (mg g ⁻¹)	28,57	26,32	29,67
R ²	0,924	0,914	0,979
Temkin (q_m Langmuir)			
K _T (L mg ⁻¹)	0,23	0,35	0,43
ΔQ (kJ mol ⁻¹)	12,77	14,58	13,76
R ²	0,963	0,95	0,985
Temkin (q_m Freundlich)			
K _T (L mg ⁻¹)	0,23	0,34	0,43
ΔQ (kJ mol ⁻¹)	11,80	12,84	13,32
R ²	0,963	0,950	0,985

Estas correlaciones contribuyeron a encontrar que en general los modelos de Langmuir y Temkin describen con mayor precisión los resultados experimentales de las isothermas de adsorción, en la

mayoría de los carbones. Luego, los mejores resultados de dicha correlación con el modelo de Langmuir se muestran en la Figuras 46 (serie NF) y 47 serie (NK).

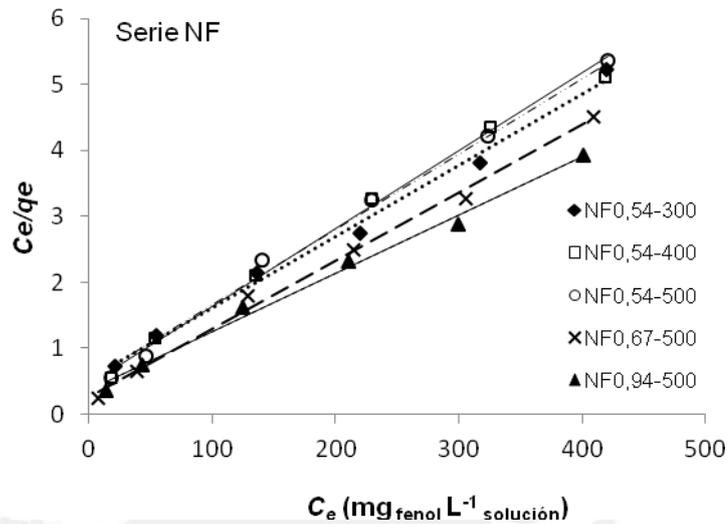


Figura 46. Isotermas de Langmuir, para la adsorción de fenol de los carbones de la serie NF que mostraron mayores correlaciones

En general, los valores del coeficiente de correlación obtenidos para el modelo de Langmuir, fueron muy cercanos a 1, en casi todos los carbones de la serie NF; lo que indica que el proceso de adsorción se lleva a cabo en centros activos energéticamente equivalentes, formando una monocapa y en donde la energía de adsorción es constante en toda la superficie.

Tabla 25. Parámetros de las isotermas de Langmuir, Freundlich, Elovich y Temkin para la adsorción de fenol sobre carbones activados con KOH

ISOTERMA	NK0,5-500	NK0,5-600	NK0,5-700
Langmuir			
b (L mg ⁻¹)	0,04	0,01	4,0E-3
q_m (mg g ⁻¹)	19,61	45,46	58,82
R^2	0,993	0,975	0,605
Freundlich			
n	10,2	3,45	1,68
K_F (mg ^{1-1/n} L ^{1/n} g ⁻¹)	9,99	6,75	0,98
q_m (mg g ⁻¹)	18,30	39,95	38,26
R^2	0,779	0,964	0,766
Elovich			
K_E (L mg ⁻¹)	0,14	0,95	0,99
q_m (mg g ⁻¹)	2,4	12,82	40
R^2	0,726	0,889	0,599
Temkin (q_m Langmuir)			
K_T (L mg ⁻¹)	180,39	0,26	0,05
ΔQ (kJ mol ⁻¹)	30,22	13,77	12,84
R^2	0,776	0,931	0,725

Temkin (q_m Freundlich)

K_D (L mg ⁻¹)	180,04	0,26	0,05
ΔQ (kJ mol ⁻¹)	28,16	12,09	8,14
R ²	0,776	0,931	0,725

... Continúa Tabla 25

ISOTERMA	NK0,75-500	NK0,75-600	NK0,75-700
Langmuir			
b (L mg ⁻¹)	7,73E-3	0,09	13,31
q_m (mg g ⁻¹)	100	111,11	76,92
R ²	0,878	0,994	0,992
Freundlich			
n	2,18	6,9	4,85
K_F (mg ^{1-1/n} L ^{1/n} g ⁻¹)	4,81	45,88	23,34
q_m (mg g ⁻¹)	76,82	109	81,21
R ²	0,816	0,559	0,489
Elovich			
K_E (L mg ⁻¹)	1,0	0,84	0,96
q_m (mg g ⁻¹)	50	22,73	34,48
R ²	0,526	0,467	0,261
Temkin (q_m Langmuir)			
K_D (L mg ⁻¹)	0,10	73,78	5,57
ΔQ (kJ mol ⁻¹)	12,97	26,64	18,92
R ²	0,84	0,615	0,511
Temkin (q_m Freundlich)			
K_D (L mg ⁻¹)	0,10	73,31	5,57
ΔQ (kJ mol ⁻¹)	12,97	26,08	19,98
R ²	0,84	0,615	0,511

ISOTERMA	NK1,0-500	NK1,0-600	NK1,0-700
Langmuir			
b (L mg ⁻¹)	1,09	0,058	0,064
q_m (mg g ⁻¹)	45,46	142,86	158,73
R ²	0,99	0,997	0,979
Freundlich			
n	5,21	4,13	6,54
K_F (mg ^{1-1/n} L ^{1/n} g ⁻¹)	14,65	34,81	62,05
q_m (mg g ⁻¹)	47,51	145,13	151,12
R ²	0,503	0,873	0,972
Elovich			
K_E (L mg ⁻¹)	0,969	0,88	0,66
q_m (mg g ⁻¹)	20	30,3	17,86
R ²	0,262	0,88	0,928
Temkin (q_m Langmuir)			
K_D (L mg ⁻¹)	5,55	2,24	93,63
ΔQ (kJ mol ⁻¹)	19,21	17,21	27,84
R ²	0,483	0,946	0,939
Temkin (q_m Freundlich)			
K_D (L mg ⁻¹)	5,48	2,25	96,53
ΔQ (kJ mol ⁻¹)	19,97	17,45	26,64
R ²	0,483	0,946	0,939

El CA NK1,0-700 mostró un valor de correlación relativamente alto con el modelo de Langmuir lo que confirma que la adsorción de las moléculas de fenol se lleva a cabo en sitios energéticamente homogéneos con la formación de una monocapa.



En la mayoría de los carbones de la serie NK, los coeficientes de correlación encontrados para el modelo de Freundlich fueron inferiores a los modelos de Langmuir y Temkin, lo que evidencia que el proceso de adsorción en esos casos no se llevó a cabo en sitios heterogéneos.

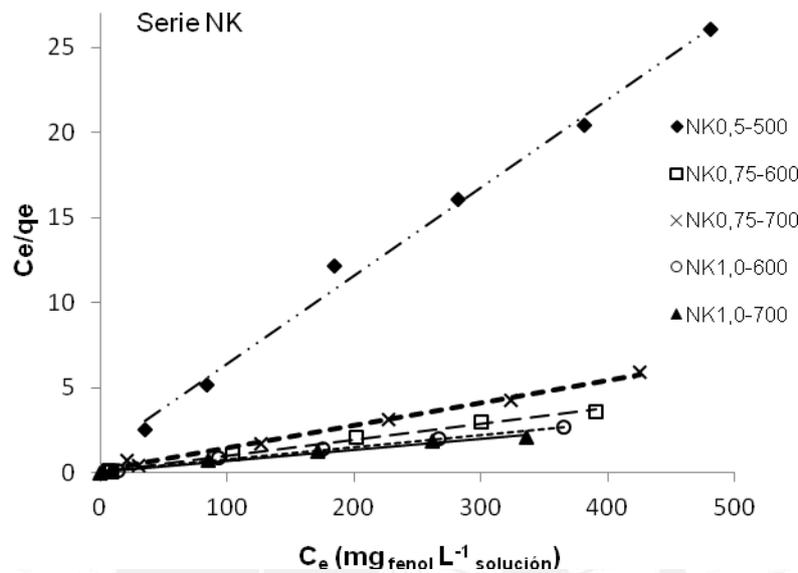


Figura 47. Isothermas de Langmuir para la adsorción de fenol sobre los carbones activados de la serie NK que mostraron mayores correlaciones

Los resultados de las características texturales mostrados en la Tabla 23 junto a la máxima capacidad de adsorción de fenol determinadas de las isothermas de adsorción en las Figuras 42 y 43, indican que los mejores carbones obtenidos en este estudio fueron NF0,94-500 y NK1-700. Estos carbones tuvieron las mayores correlaciones con los modelos de Langmuir y Freundlich y fue ligeramente mayor para el primer modelo. De lo anterior se deduce que la adsorción de fenol fue favorable en sitios energéticamente homogéneos del CA y la formación de una monocapa. En la Tabla 26 se muestran los parámetros de ambos modelos para los mejores carbones.

Con el modelo de Elovich se obtuvieron correlaciones y valores de q_m muy inferiores a los

obtenidos para los otros modelos. Excepto para la muestra NF0,54-400 que tuvo un valor de R de

9,86, considerado relativamente alto; sin embargo, el valor de q_m fue muy inferior al experimental,

lo que invalida la aplicación del modelo.

En cuanto al ajuste de los datos experimentales con los modelos, los resultados también concuerdan con los obtenidos por Hamdaoui y Naffrechoux para la adsorción de fenol en CA granular [21].

Tabla 26. Parámetros de los modelos de las isothermas de Langmuir y Freundlich para la adsorción de fenol sobre los mejores carbones activados

PARÁMETRO	NK1,0-700	NF0,94-500
Langmuir		
b (L mg ⁻¹)	0,064	0,03
q_m (mg g ⁻¹)	158,73	112,36
R ²	0,979	0,993
Freundlich		
K _F	62,05	17,53
n	6,54	3,28
q_m (mg g ⁻¹)	151,12	109,04
R ²	0,972	0,988

III.9.3. Estudio cinético de la adsorción de fenol sobre los mejores carbones activados

En la Figura 48, se muestran las curvas cinéticas de los CA que tuvieron mayor capacidad de adsorción de fenol. Para ambos casos se observa que el tiempo de equilibrio se alcanzó en 6 horas. Este tiempo también se había determinado para otros carbones (ver Figura 14).

Los CA removieron una elevada cantidad de fenol en la primera hora de contacto, luego de la cual las cantidades removidas fueron mínimas con una tendencia clara al equilibrio. De esta manera, las cantidades residuales de fenol en las soluciones fueron de 41,8 y 6,9 mg_{fenol} L⁻¹; luego de la adsorción con las muestras NF0,94-500 y NK1,0-700, respectivamente.

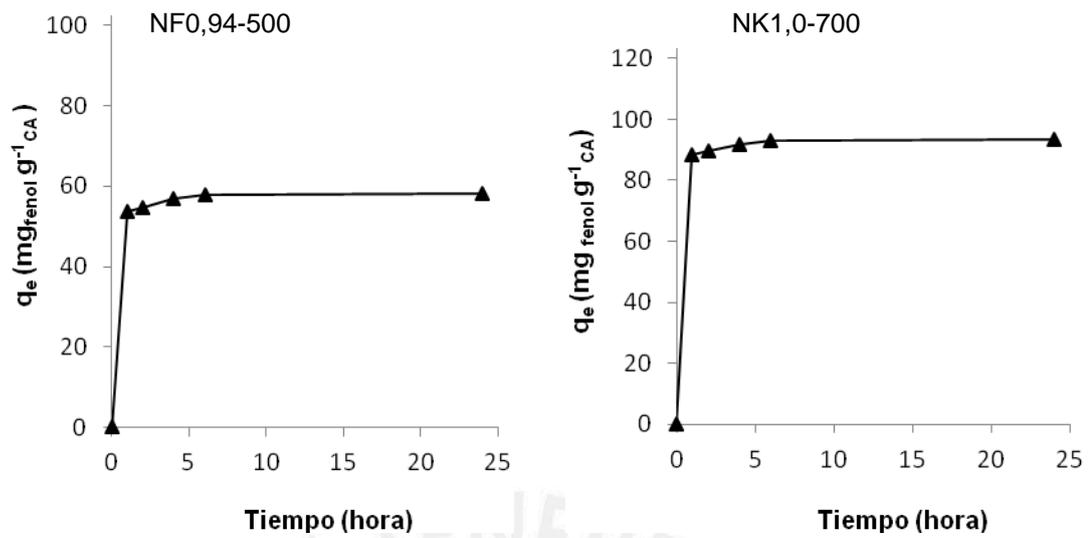


Figura 48. Curvas cinéticas de adsorción de fenol sobre los mejores carbones activados. Condiciones de ensayo: 0,1 g de CA; $[C_a]_{\text{fenol}} = 100$ ppm, velocidad de agitación = 400 rpm y pH de la solución = 5,5.



Modelamiento cinético de los datos experimentales

Modelo de pseudo primer orden

La Figura 49 muestra la correlación de los datos cinéticos de la adsorción de fenol sobre los mejores CA, mediante la ecuación de Lagergren o de pseudo primer orden (ecuación 19). En la Tabla 27 se observa que hay una baja correlación de esos datos experimentales con dicha ecuación, porque los valores de R^2 se desvían de 1. Se obtuvo una mayor aproximación para la muestra NF0,94-500. Además, los valores de las cantidades de fenol adsorbido, q_e (cal) son muy inferiores a las q_e (exp) y los valores de las constantes k_{ad} son muy bajas.

La fuerte desviación de los valores de los parámetros mostrados en la Tabla 27 indica que la cinética de adsorción de fenol no sigue el modelo de pseudo primer orden, lo que sugiere que el proceso difícilmente involucra una adsorción física.

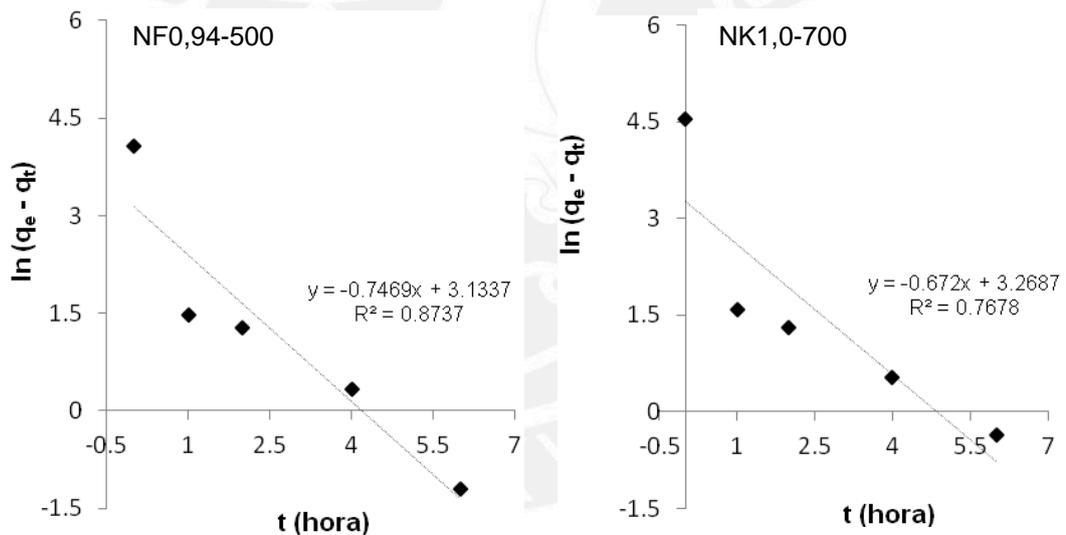


Figura 49. Correlación de los datos cinéticos de la adsorción de fenol sobre los mejores carbones activados con el modelo de pseudo primer orden

Tabla 27. Constantes del modelo de pseudo primer orden para la adsorción de fenol sobre los mejores carbones activados

CA	k_{ad} (hora ⁻¹)	q_e (exp) (mg g ⁻¹)	q_e (cal) (mg g ⁻¹)	R^2
NF0,94-500	0,746	58,2	22,94	0,873
NK1,0-700	0,672	93,3	26,26	0,767

Modelo de pseudo segundo orden

La correlación de los datos cinéticos de la adsorción de fenol sobre los mejores carbones activados con el modelo de pseudo segundo orden (ecuación 20) se muestra en la Figura 50. Los valores de las constantes de este modelo se muestran en la Tabla 28.

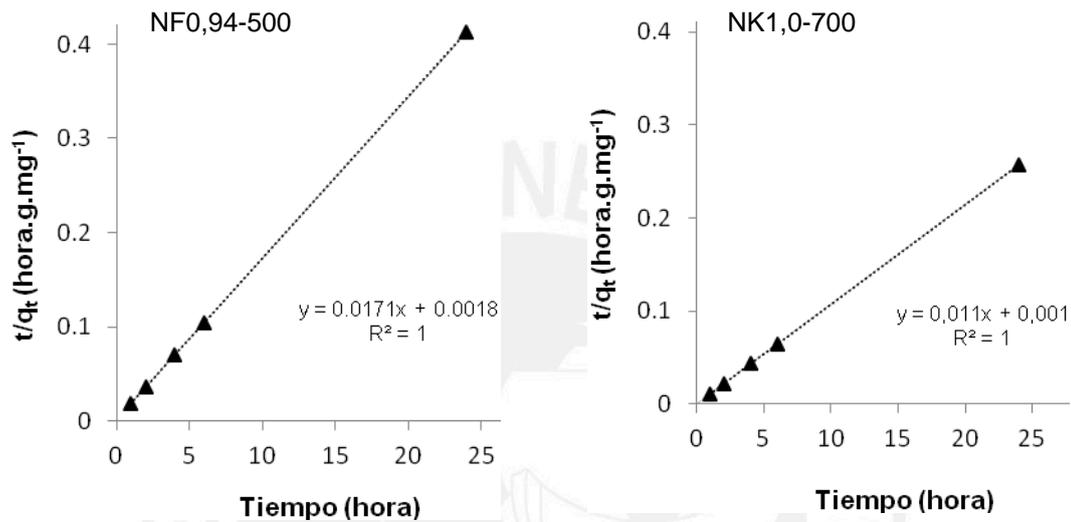


Figura 50. Correlación de los datos cinéticos de la adsorción de fenol sobre los mejores activados con el modelo de pseudo segundo orden

Tabla 28. Constantes del modelo de pseudo segundo orden para la adsorción de fenol sobre los mejores carbones activados

CA	k_2 ($\text{mg g}^{-1} \text{ hora}^{-1}$)	$q_E(\text{exp})$ (mg g^{-1})	$q_E(\text{cal})$ (mg g^{-1})	h ($\text{mg g}^{-1} \text{ hora}^{-1}$)	R^2
NF0,94-500	0,289	58,2	58,8	999,2	1
NK1,0-700	0,121	93,3	90,9	999,8	1

En la tabla se observa que el valor de k_2 es mayor para la muestra NF0,94-500; sin embargo, la velocidad inicial de adsorción (h) es ligeramente mayor para la muestra NK1,0-700. Lo cual es coherente con el hecho de que esta muestra adsorbió mayor cantidad de fenol en 1 hora respecto al carbón NF0,94-500. Luego ambos CA alcanzaron el equilibrio en un mismo tiempo, independiente del tipo de agente activante empleado, como se muestra en la Figura 48.

Por otro lado, los valores de q_e (exp) y q_e (cal) son muy cercanos y los valores de los coeficientes de correlación (R^2) son iguales a 1. Lo que indica que de acuerdo a este modelo, el fenol se quimisorbe sobre la superficie de los CA NF0,94-500 y NK1,0-700.

Modelo de difusión intraparticular

La Figura 51 representa la correlación de los datos cinéticos de adsorción de fenol sobre los carbones NF0,94-500 y NK1,0-700 mediante el modelo de difusión intraparticular, en la que se observan dos porciones lineales.

La porción inicial de la curva (valores de $t^{0.5}$ entre 0 y 1 hora) está asociada a la difusión del adsorbato a través de la solución hacia la superficie externa del CA. Los valores obtenidos indican que este proceso ocurre rápidamente.

La segunda porción, que se identifica por la variación de la dirección en la curva a valores de $t^{0.5}$ entre 1 y 5 horas tiene que ver con el proceso de difusión interna (intraparticular) en el cual los aniones fenolato penetran dentro de la estructura porosa del adsorbente.

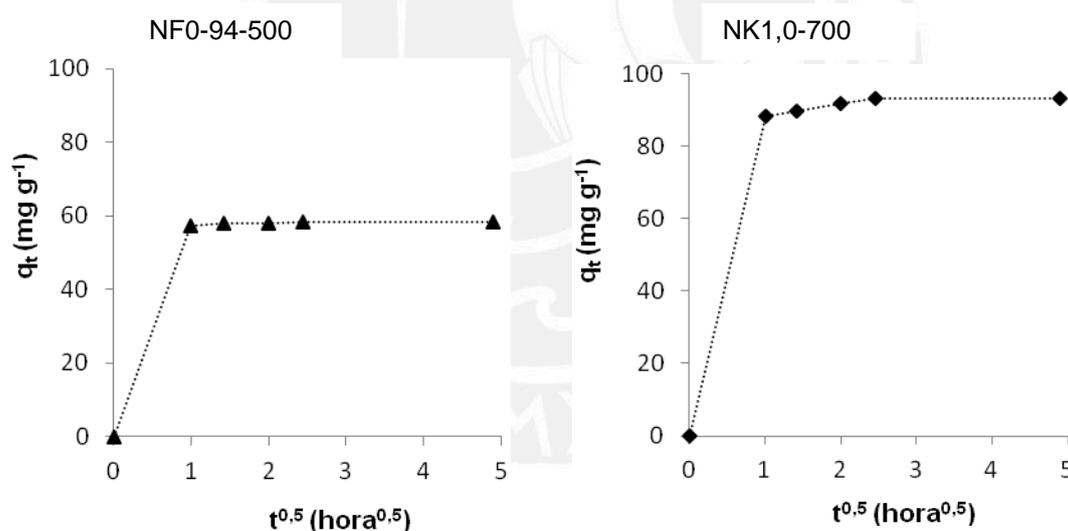


Figura 51. Correlación de los datos experimentales de la adsorción de fenol sobre los mejores carbones activados con el modelo de difusión intraparticular

Analizando la segunda porción (Figura 51), se deduce que la etapa de difusión es muy rápida, que se evidencia porque los valores de q_t tienden rápidamente al equilibrio, en ambos casos. Sin embargo, de los valores mayores de K_{di} y de R^2 (Tabla 29) que presenta la muestra NK1,0-700, se

deduce que la difusión intraparticular en este carbón, puede contribuir significativamente al proceso de adsorción de fenol.

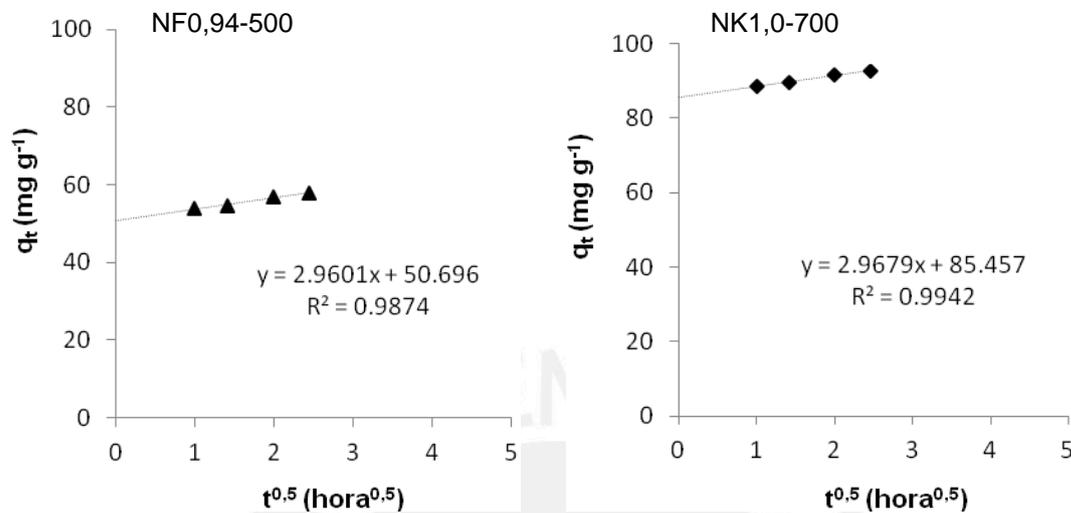


Figura 52. Correlación de los datos experimentales de la adsorción de fenol sobre los mejores carbones activados con el modelo de difusión intraparticular (2ª porción)

Tabla 29. Constantes del modelo de difusión intraparticular para la adsorción de fenol sobre los mejores carbones activados

CA	k_{di} ($\text{mg g}^{-1} \text{ hora}^{0.5}$)	R ²
NF0,94-500	2,96	0,987
NK1,0-700	2,97	0,994

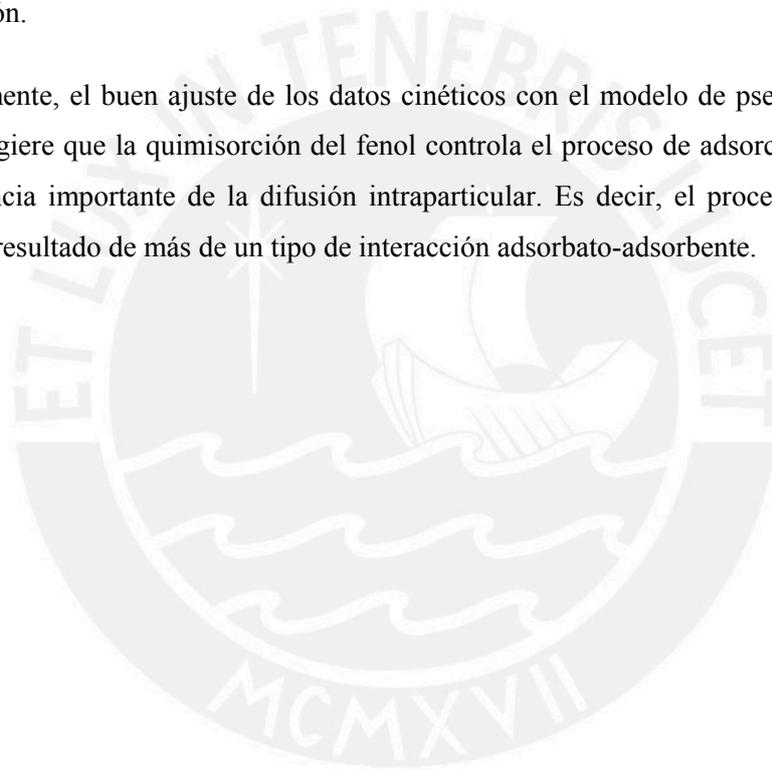
En resumen, por los resultados obtenidos, es evidente que la cinética del proceso de adsorción de fenol, siguió el modelo de pseudo segundo orden; lo que demuestra que ocurre una quimisorción del fenol sobre el carbón, con una posible contribución de la difusión intraparticular.

Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Souza Macedo *et al.* que correlacionaron los datos cinéticos del proceso de adsorción de colorantes sobre CA mesoporosos de origen lignocelulósico, con los modelos de pseudo segundo orden y difusión intraparticular; y lograron un mejor ajuste con el primer modelo con una contribución apreciable del segundo [73].

IV. CONCLUSIONES

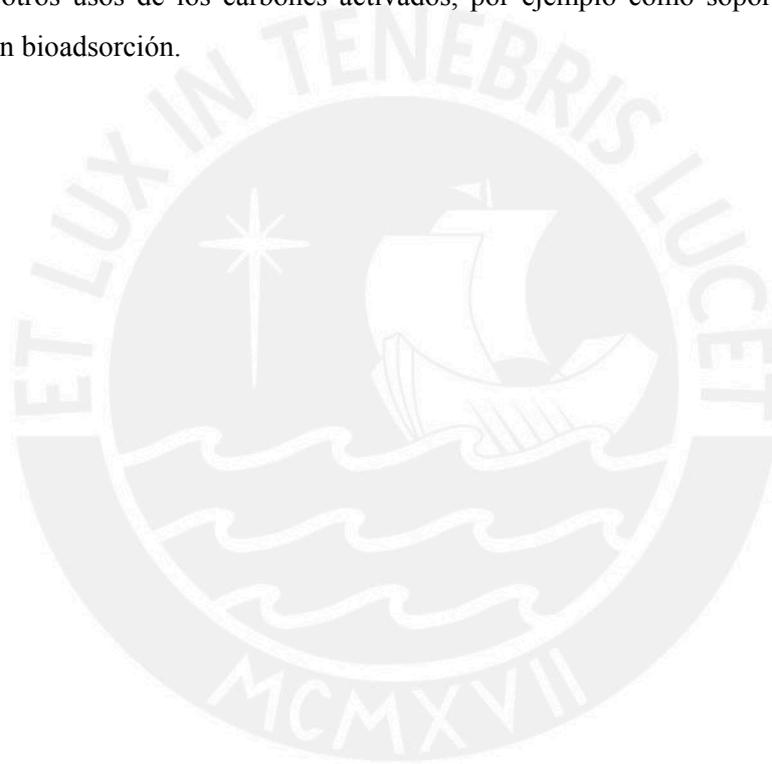
1. La pepa de níspero de palo (*Mespilus communi*) es un buen precursor para la preparación de carbón activado (CA), por su bajo contenido de cenizas (0,46 %), alto contenido de volátiles (81,33 %) y de carbono fijo (15,28%). Los CA obtenidos a partir de este precursor tienen alta capacidad de adsorción de fenol, superior a $100 \text{ mg}_{\text{fenol}} \text{ g}^{-1}_{\text{CA}}$.
2. Entre las variables de preparación de CA, la relación de impregnación (R) en masa y la temperatura de activación (TA) tienen una influencia determinante en las propiedades texturales y adsorbentes. El tamaño de partícula del precursor y la velocidad de calentamiento durante la activación ejercen una menor influencia. Los mejores carbones son los activados con la mayor relación y a la mayor temperatura. De los CA con H_3PO_4 , la muestra NF0,94-500 obtenida con $0,94 \text{ g}_{\text{H}_3\text{PO}_4} \text{ g}^{-1}_{\text{precursor}}$ y a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ tiene mayor capacidad de adsorción de $102,3 \text{ mg}_{\text{fenol}} \text{ g}^{-1}_{\text{CA}}$ de la serie. De los activados con KOH, la muestra NK1,0-700 obtenida con $1,0 \text{ g}_{\text{KOH}} \text{ g}^{-1}_{\text{precursor}}$ y a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ presenta la máxima capacidad de adsorción ($163,7 \text{ mg}_{\text{fenol}} \text{ g}^{-1}_{\text{CA}}$) entre todos los CA preparados, por lo que este último carbón es el más adecuado para adsorber fenol.
3. Las isotermas de adsorción de N_2 y las microfotografías obtenidas por SEM indican que los CA con H_3PO_4 presentan una estructura porosa mixta (microporosa con cierta mesoporosidad) y con tamaño de poros entre 17,7 y 23,6 Å. En cambio, los activados con KOH presentan una estructura más microporosa y homogénea, lo que favoreció la adsorción de fenol. Las características texturales de los mejores carbones son: área superficial de $779 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, volumen de poro total de $0,42 \text{ cc g}^{-1}$ y volumen de microporos de $0,36 \text{ cc g}^{-1}$ para la muestra NK1,0-700; y área superficial de $963 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, volumen de poro total de $0,46 \text{ cc g}^{-1}$ y volumen de microporos de $0,37 \text{ cc g}^{-1}$, para el CA NF0,94-500. Esta última muestra presenta las mejores características texturales.
4. La química superficial de los CA también se vio influenciada por la naturaleza del precursor y los métodos de preparación. Los espectros FTIR sugieren la presencia de grupos OH, C=O y aromáticos en el precursor, los cuales permanecen en los CA tanto con H_3PO_4 y KOH. En los CA con H_3PO_4 además, hay indicios de grupos fosfatos, producto del agente activante. Así mismo, los resultados del método de titulación Bohem indican, en general, una mayor presencia de grupos ácidos en los CA con H_3PO_4 ; por el contrario, hay una mayor presencia de grupos básicos en los CA con KOH. Tanto buenas características texturales como la presencia de grupos básicos contribuye a la adsorción de fenol.

5. Otro parámetro que tiene una gran influencia sobre la adsorción de fenol es el pH de la solución. La máxima capacidad de adsorción de fenol ($163,7 \text{ mg}_{\text{fenol}} \text{ g}^{-1}_{\text{CA}}$) se obtuvo con la muestra NK1,0-700 a un pH de 5,5.
6. En los mejores CA NF 0,94-500 y NK1,0-700, los datos experimentales del proceso de adsorción tienen una mejor correspondencia con el modelo de Langmuir, con un coeficiente de correlación $R^2 = 0,993$ para el primer carbón y de $R^2 = 0,979$ para el segundo. Adicionalmente, los valores de q_e calculados ($58,2$ y $93,3 \text{ mg}_{\text{fenol}} \text{ g}^{-1}_{\text{CA}}$) y q_e experimentales ($58,8$ y $90,9 \text{ mg}_{\text{fenol}} \text{ g}^{-1}_{\text{CA}}$), respectivamente, fueron muy cercanos en ambos carbones. Entonces el proceso de adsorción ocurre en centros homogéneos sin interacciones laterales, característico de una quimisorción.
7. Adicionalmente, el buen ajuste de los datos cinéticos con el modelo de pseudo segundo orden ($R^2 = 1$) sugiere que la quimisorción del fenol controla el proceso de adsorción en los CA, con una influencia importante de la difusión intraparticular. Es decir, el proceso de adsorción de fenol es el resultado de más de un tipo de interacción adsorbato-adsorbente.



V. RECOMENDACIONES

1. Preparar CA a partir de pepas de níspero con mayores relaciones de impregnación, tanto con H_3PO_4 como con KOH, y a temperaturas de activación de 500 °C con el primer agente químico y a 700 °C con el segundo.
2. Con los mejores CA obtenidos, NF0,94-500 y NK1,0-700, realizar ensayos de adsorción de otras sustancias contaminantes, como metales pesados o compuestos orgánicos, con el objetivo de encontrar otras aplicaciones para los carbones.
3. Investigar otros usos de los carbones activados, por ejemplo como soporte de enzimas para aplicarlos en bioadsorción.



VI. BIBLIOGRAFIA

- [1] Kaleta J. (2006). Removal of phenol from aqueous solution by adsorption. *Canadian, Journal Civil Engineering*; **33**, 546-551.
- [2] EPA. (2006). Effluent guidelines and standards. Toxic pollutants. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency. Code of Federal Regulations. 40 CFR 401.15. Fecha de consulta: 08/09/2006. < <http://www.epa.gov/epacfr40/chapt-1.info/chi-toc.htm> >.
- [3] WHO. (1963). International Standards for Drinking Water. (2ª ed.). Geneva. pp. 40-42.
- [4] DS 002-2008 MINAM –ECA DE AGUA PERU. Fecha de consulta: 12/10/2008. < http://www.minam.gob.pe/dmdocuments/ds_002_2008_eca_agua.pdf >.
- [5] Mukherjee, S.; Kumar, S.; Misra, A.K. and Fan, M. (2007). Removal of phenols from water environment by activated carbon, bagasse ash wood charcoal. *Chemical Engineering Journal*, **129**, 133-142.
- [6] Mohanty, K.; Das, D. and Biswas, M. N. (2008). Treatment of phenolic wastewater in a novel multi-stage external loop airlift reactor using activated carbon. *Separation and Purification Technology*, **58**, 311-319.
- [7] Ahmad, A.L.; Loh, M.M. and Aziz, J.A. (2007). Preparation and characterization of activated carbon from oil palm wood ant its evaluation on Methylene blue adsorption. *Dyes and Pigments*, **75**, 263-272.
- [8] Orozco, C.; Pérez, A.; Gonzáles, Mª N.; Rodríguez, F.J. y Alfayate J.M. (2003). CONTAMINACIÓN AMBIENTAL Una visión desde la Química (1ª ed.). Madrid: THOMSON (ed). pp. 178-180.
- [9] Rodríguez Reinoso, F. Carbón Activado: Estructura, Preparación y Aplicaciones. Fecha de consulta: 18/04/ 2006. <<http://www.prof.uniandes.edu.co/>>.
- [10] Martínez, M.L.; Torres, M.M.; Guzmán, C.A. and Maestri, D.M. (2006). Preparation and characteristics of activated carbon from olive stones and walnut shells. *Industrial Crops and Products*, **23**, 23-28.
- [11] Haimour, N.M. and Emeish, S. (2006). Utilization of date stones for production of activated carbon using phosphoric acid. *Waste Management*, **26**, 651-660.
- [12] Jagtoyen, M. and Derbyshire, F. (1998). Activated carbon from yellow poplar and white oak by H₃PO₄ activation. *Carbon*; **36** (7-8), 1085-1097.
- [13] Palomino, F. (2000). Estudio Tecnológico para la producción de conserva de níspero (*Mespilus germanica*). Tesis para optar el Título de Ingeniero en Industrias Alimentarias de la Universidad Nacional San Cristóbal de Huamanga.

- [14] Leandres, M. (2000). Estudio tecnológico para la elaboración de mermelada mixta de maca (*Lepidium meyenii, Walpers*) y Níspero (*Mespilus germanica*). Tesis para optar el título de Ingeniero en Industrias Alimentarias de la Universidad Nacional San Cristóbal de Huamanga.
- [15] Dise el proceso de purificación e estireno mediante adsorción. Fecha de consulta: 10/03/2006.
< <http://www.tdr.cesca.es/> >.
- [16] Droguett, S. E. (1983). Elementos de Catálisis Heterogénea. *Monografía N° 26*, Washington D.C.: Secretaría General de la O.E.A. Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico. pp. 3-13.
- [17] Moreno, J.C. (2001). Fundamentos de Adsorción. En *Publicaciones CYTED*. Libro Taller V (p. 13-37). Fecha de consulta: 26/05/2006.
< <http://www.ua.es/grupo/lma/web%20cyted/publicaciones/cyted20%librotallerV/III.2%20Rodríguez%20Reinoso.pdf> >.
- [18] Martín, J.M. (1990). Adsorción física de gases y vapores por carbones. En Secretariado de Publicaciones de la Universidad de Alicante (Ed.). España: *Espagrafic*. Fecha de consulta: 03/03/2007. < http://hdl.handle.net/10045/429/páginas_similares >.
- [19] Do, D.D. (1998). Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics Vol. 2. Londres: Imperial College Press. pp. 49-56, 84-101.
- [20] Langmuir, I. (1916). The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. solids. *J. A. Chem. Soc.*, **38**(11), 2221-2295.
- [21] Hamdaoui, O. and Naffrechoux, E. (2007). Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. *Journal of Hazardous Materials*, **147**, 401-411.
- [22] Izquierdo, J.F. (2004). Cinética de las reacciones químicas. (p. 106) España: Ed. Universitat Barcelona.
- [23] Giles, C.H. and Smith, D. (1974). A general treatment and clasification of the solute adsorption isotherm: I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*, **47**(3), 755-765.
- [24] Sing K.S.W.; Everett D.H.; Haul R.A.; Moscou, L.; Pierotti, R.A.; Rouquerol, J. and Siemieniewska, T. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl. Chem*, **57**(4), 603-619.
- [25] Menéndez, J.A and Martín-Guillón, I. Types of carbon adsorbents and their production. EL CARBÓN EN LA VIDA COTIDIANA: grafito, diamante, fullereno. Fecha de consulta: 25/07/2006. <<http://www.oviedo.es/personales/carbon>>.
- [26] Rodríguez-Reinoso, F. y Molina-Sabio, M. (2004). El carbón activado como adsorbente en descontaminación ambiental. En Francisco Rodríguez Reinoso (Ed.). *Monografías CYTED* (pp. 37-52). Alicante: CYTED. Fecha de consulta: 15/06/2006.

- < <http://www.icp.es/cyted/monografias/>>.
- [27] Dabrowski, A.; Podksciely, P.; Hubicki, Z. and Barczak, M. (2005), Adsorption of phenolic compounds by activated carbon- a critical review. *Chemospher*, **58**, 1049-1070.
- [28] Ioannidou, O. and Zabaniotou, A. (2007). Agricultural residues as precursor for activated carbon production - A review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, **11**, 1966-2005.
- [29] Matos, J.; Laine J. y Hermann, J. (2006) CIENCIA Y TECNOLOGIA HOY SCIENCE AND TECHNOLOGY TODAY CIÊNCIA E. Fecha de consulta: 20/04/2007.
< http://www.interciencia.org/v23_02/Laine >.
- [30] Dias, J.M.; Alvim-Ferraz, M.C.M.; Almeida, M.F; Rivera-Utrilla, J. and Sánchez-Polo, M. (2007). Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review. *Journal of Environmental Management*, **85**, 833-846.
- [31] Suhas, P.J.M.; Carrott, M.M.L. and Ribeiro, M.M.L. (2007). Lignin_ from natural adsorbent to activated carbon: A review. *Bioresourse Technology*, **98**, 2301-2312.
- [32] Wan, W.M.A. and Wan, W.S.A. (2004). Comparison on pore development of activated carbon produced from palm shell and coconut shell. *Bioresourse Technology*, **93**, 63-69.
- [33] Molina-Sabio, M. and Rodríguez-Reinoso, F. (2004). Role of chemical activation in the development of carbon porosity. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **24**, 15-25.
- [34] Zhonghua, H.; Srinivasan, M. P. and Ni, Y. (2001). Novel activation process for preparing highly microporous and mesoporous activated carbons. *Carbon*, **39**, 877-886.
- [35] Wendlant, W.W.M. (1986). Thermal Analysis en Elving, P.J. and Winefordner J.D. (Ed.). *Chemical Analysis*. (pp. 1-3). Texas: A. Wiley-Interscience Publication.
- [36] Aygün, A.; Yenisoy-Karakas, S. and Duman, I. (2003). Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. *Carbon*, **66**, 189-195.
- [37] García Lovera, R. (2001). Caracterización de la Química Superficial de Adsorbentes. En *Publicaciones CYTED*. En V Taller p. 50-59. Fecha de consulta: 23/07/2006.
<<http://www.ua.es/grupo/lma/web%20cyted/publicaciones/cyted20%librotallerV/III.2%20Rodríguez%20Reinoso.pdf>>.
- [38] Yates, M. (2002). Área Superficial, Textura y Distribución Porosa. Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales. En Faraldos, M. y Goberna, C. (Ed.). Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid- España. p. 221-237.
- [39] Bendezú, S.; Oyague, J.; Romero, A.; García, R.; Muñoz, Y. y Escalona, N. (2005). Chromium adsorption from tannery effluents by activated carbons prepared from coconut shells by chemical activation with KOH and ZnCl₂. *Journal Chil.Chem.Soc.* **50** (4), 677-684.

- [40] **ATSDR** - Redirect - ToxFAQs™: Phenol. Fecha de consulta: 15/11/2010.
<<http://www.atsdr.cdc.gov/tfacts115.html> - 20k - Similar pages>.
- [41] Nakagawa, K.; Namba, A.; Mukai, S. R.; Tamon, H.; Ariyadejwanich, P. and Tanthapanichakoon, W. (2004). Adsorption of phenol and reactive dye from aqueous solution on activated carbons derived from solid wastes. *Water Research*, **38**, 1791-1798.
- [42] Perry, R.H.; Chilton, C.H. Biblioteca del Ingeniero Químico. Vol. I. (5^{ta} ed.), México: McGraw-Hill, 1986. p. 374.
- [43] Corcho-Corral, B.; Olivares-Marín, M.; Fernández-González, C.; Gómez-Serrano, V. and Macías-García, A. (2006). Preparation and textural characterization of activated carbon from vine shoots (*Vitis vinifera*) by H₃PO₄-Chemical activation. *Applied Surface Science*, **252**, 5961-5966.
- [44] Dong-Su, K. (2004). Activated Carbon from Peach Stones Using Phosphoric Acid Activation at Medium Temperatures. *Journal of Environmental Science and Health. Pat A-Toxic /Hazardous Substances & Environmental Engineering, A*, **39** (5), 1301-1318.
- [45] Serkan, T.; Kantarli, I.C.; Ikizoglu, E. and Yanik, J. (2006). Preparation of Activated Carbons from Oreganum Stalks by Chemical Activation. *Energy & Fuels*, **20**, 2636-2641.
- [46] ASTM Designation: D1783-91. Standard Test Methods for Phenolic Compounds in Water.
- [47] Lagergren, S. (1898). Zur Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe. *Kunliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, **24** (4), 1-39.
- [48] Ho, Y. (2005) Adsorption Characteristics of Zinc-cyanide Complexes by Waste Brewery Biomass. *Industrial & Engineering Chemistry*. **11** (3), 478-479.
- [49] Weber, W. J. and Morris, J. C. (1963). Kinetic of Adsorption on carbon from solutions. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, **89**, 31-59.]
- [50] Savova, D.; Apak, E.; Ekinçi, E.; Yardim, F.; Petrov, N.; Budinova, T.; Razvigorova, M. and Minkova, V. (2001). Biomass conversion to carbon adsorbents and gas. *Biomass & Bioenergy*, **21**, 133-142.
- [51] Guo, J. and Chong Lua, A. (1998). Characterization of chars pyrolyzed from oil palm stones for the preparation of activated carbons. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **46**, 113-125.
- [52] Elizalde, M.P. and Hernández-Montoya, V. (2007). Characterization of mango pit as raw material in the preparation of activated carbon for wastewater treatment. *Biochemical Engineering Journal*, **36**, 230-238.
- [53] Blanco Castro, J.; Bonelli, P.R.; Cerrella, E.G. and Cukierman, A.L. Activación química de bagazo de caña de azúcar para la obtención de carbones activados. *Asades. Revista avances en energías renovables y medio ambiente* Fecha de consulta: 10/03/2007.
<http://www.asades.org.ar/averma/averma3_1999.htm En cache páginas similares>.

- [54] Lillo-Ródenas, M.A.; Cazorla-Amorós, D. and Linares-Solano, A. (2003). Understanding chemical reaction between carbons and NaOH and KOH. *Carbon*, **41**, 267-275.
- [55] Robau-Sánchez A.; Aguilar-Elguézabal, A. and Aguilar-Pliego, J. (2005). Chemical activation of *Quercus agrifolia* char using KOH: Evidence of cyanide presence. *Microporous and Mesoporous Materials*, **85**, 331-339.
- [56] Skoog, D. A. and Leary, J. J. (1994). Análisis Instrumental. (4^a ed.) (p. 664-666), España: McGRAW_HILL/INTERAMERICANA DE ESPAÑA S:A.
- [57] Sudaryanto, Y.; Hartono, S. B.; Irawaty, W.; Hindarso, H.;and Ismadji, S. (2006). High surface area activated carbon prepared from cassava peel by chemical activation. *Bioresource Technology*, **97**, 734- 739.
- [58] Attia, A.A.; Girgis, B.S. and Fathy, A. (2008). Removal of methylene blue by carbons derived from peach stones by H₃PO₄ activation: Batch and column studies. *Dyes and Pigments*, **76**, 282-289.
- [59] Gómez-Serrano, V.; Cuerda-Correa, E.M.; Fernández-González, M.C.; Alexandre-Franco, M.F. and Macías-García, A. (2005). Preparation of activated carbons from chesnut Wood by phosphoric acid-chemical activation. Study of microporosity and fractal dimension. *Materials Letters*, **59**, 846-853.
- [60] Lavado, C. (2008). Remoción de plomo proveniente de efluentes líquidos industriales, con carbones activados preparados a partir de astillas de eucalipto mediante activación química. Tesis para optar el grado de magíster en química. Pontificia Universidad Católica del Perú.
- [61] Molina-Sabio, M.; Almansa, C. and Rodríguez-Reinoso, F. (2003). Phosphoric acid activated discs for methane adsorption. *Carbon*, **41**, 2113- 2119.
- [62] Cao, Q.; Xie, K.C.; Lv, Y. K. and Bao, W.R. (2006). Process effects on activated carbon with large specific surface area from corn cob. *Bioresource Technology*, **97**, 110-115.
- [63] Guo, Y. and Rockstraw, D.A. (2006). Physical and chemical properties of carbons synthesized from xylan, cellulose, and Kraft lignin by H₃PO₄ activation. *Carbon*, **44**, 1464-1475.
- [64] Silverstein, R.M.; Clayton Bassler, G. y Morrill, T.C. (1981). Identificación Espectrométrica de compuestos orgánicos. (1^a ed.) (p. 64-194), México: Edit. DIANA.
- [65] Puzy, A.M.; Poddubnaya, O.I.; Martínez-Alonso, A.; Castro-Muñiz, A.; Suárez-García, F. and Tascón, J.M.D. (2007). Oxygen and phosphorus enriched carbons from lignocellulosic material. *Carbon*, **45**, 1941-1950.
- [66] Guo, Y. and Rockstraw, D.A. (2007). Physicochemical properties of carbons prepared from pecan shell by phosphoric acid activation. *Bioresource Technology*, **98**, 1513-1521.
- [67] Olivares-Marín, M.; Fernández-González, C.; Macías-García, A. and Gómez-Serrano, V. (2006). Preparation of activated carbon from cherry stones by chemical activation with potassium hydroxide. *Applied Surface Science*, **252**, 5980-5983.

- [68] Puzy, A.M.; Poddubnaya, O.I.; Martínez-Alonso, A.; Suárez-García, F. and Tascón, J.M.D. (2005). Surface chemistry of phosphorus-containing carbon of lignocelulosic origin. *Carbon*, **43**, 2857-2868.
- [69] Youssef, A.M.; Radwn, N.R.E.; Abdel-Gawad, I. and Singer, G.A.A. (2005). Textural properties of activated carbons from apricot stones. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **252**, 143-151.
- [70] Olivares-Marín, M.; Fernández-González, C.; Macías-García, A. and Gómez-Serrano, V. (2007). Porous Structure of Activated Carbon Prepared from Cherry Stones by Chemical Activation with Phosphoric Acid. *Energy & Fuels*, **21**, 2942-2949.
- [71] Carrot, P.J.M.; Ribeiro Carrott, M.M.L. and Mourão, P.A.M. (2006). Pore size control in activated carbons obtained by pyrolysis under different conditions of chemically impregnated cork. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **75**, 120-127.
- [72] Yang, T. and Chong Lua, A. (2006). Textural and chemical properties of zinc chloride activated carbons prepared from pistachio-nut shells. *Materials Chemistry and Physics*, **100**, 438-444.
- [73] Souza Macedo, J.; Costa Júnior, N.B.; Almeida, L.E.; Silva Vieira, E.F.; Reinaldo Cestari, A.; Fátima Giménez, I. (2006). Kinetic and calorimetric study of the adsorption of dyes on mesoporous activated carbon prepared from coconut coir dust. *Journal of Colloid and Interface Science*, **298**, 515-522.

ANEXOS

ANEXO A. Hoja toxicológica del fenol





PHENOL

CAS # 108-95-2

Division of Toxicology and Environmental Medicine ToxFAQs™

September 2008

This fact sheet answers the most frequently asked health questions (FAQs) about phenol. For more information, call the ATSDR Information Center at 1-800-232-4636. This fact sheet is one in a series of summaries about hazardous substances and their health effects. It is important you understand this information because this substance may harm you. The effects of exposure to any hazardous substance depend on the dose, the duration, how you are exposed, personal traits and habits, and whether other chemicals are present.

HIGHLIGHTS: Phenol is both a manufactured chemical and a natural substance. Phenol is used as a disinfectant and is found in a number of consumer products. Skin exposure to high amounts can produce skin burns, liver damage, dark urine, irregular heart beat, and even death. Ingestion of concentrated phenol can produce internal burns. Phenol has been found in at least 595 of the 1,678 National Priority List (NPL) sites identified by the Environmental Protection Agency (EPA).

What is phenol?

Phenol is both a manufactured chemical and a natural substance. It is a colorless-to-white solid when pure. The commercial product is a liquid. Phenol has a distinct odor that is sickeningly sweet and tarry.

You can taste and smell phenol at levels lower than those that are associated with harmful effects. Phenol evaporates more slowly than water, and a moderate amount can form a solution with water.

Phenol is used primarily in the production of phenolic resins and in the manufacture of nylon and other synthetic fibers. It is also used in slomicides (chemicals that kill bacteria and fungi in slimes), as a disinfectant and antiseptic, and in medicinal preparations such as mouthwash and sore throat lozenges.

What happens to phenol when it enters the environment?

- Following small, single releases, phenol is rapidly removed from the air (generally, half is removed in less than a day).
- Phenol generally remains in the soil only about 2 to 5 days.
- Phenol can remain in water for a week or more.
- Larger or repeated releases of phenol can remain in the air, water, and soil for much longer periods of time.

- Phenol does not build up in fish, other animals, or plants.

How might I be exposed to phenol?

- You may be exposed to phenol if you live near landfills or hazardous waste sites that contain phenol or near facilities manufacturing phenol.
- You may be exposed to very low levels in your home because it is found in a number of consumer products, including mouthwashes and throat lozenges.
- You may be exposed to phenol if you undergo "chemical peels" to remove skin lesions with phenol-containing products or are treated for chronic pain or spasticity with injections of phenol.
- Low levels of phenol are found in some foods, including smoked summer sausage, fried chicken, mountain cheese, and some species of fish.
- Smoking or inhaling second hand smoke will expose you to phenol.
- Low levels of phenol can be present in air and drinking water.

How can phenol affect my health?

Most of the phenol that you may inhale or ingest will enter the bloodstream; less will enter if there is contact with the skin.

Short-term exposure to phenol in the air can cause respiratory irritation, headaches, and burning eyes. People who had skin

U.S. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES, Public Health Service
Agency for Toxic Substances and Disease Registry

ToxFAQs™ Internet address is <http://www.atsdr.cdc.gov/toxfaq.html>

exposure to high amounts of phenol had skin burns, liver damage, dark urine, irregular heart beat, and some died. Ingestion of high concentrations of phenol has resulted in internal burns and death.

In animals, breathing air with high levels of phenol resulted in irritation of the lungs. Repeated exposures induced muscle tremors and loss of coordination. Exposure to high concentrations of phenol in the air for several weeks caused paralysis and severe injury to the heart, liver, kidneys, and lungs, and in some cases, death. Some animals that drank water with very high concentrations of phenol suffered muscle tremors and loss of coordination.

Phenol can have beneficial effects when used medically as an antiseptic or anesthetic.

How likely is phenol to cause cancer?

The International Agency for Research on Cancer (IARC) and the EPA have determined that phenol is not classifiable as to its carcinogenicity to humans.

How can phenol affect children?

Vomiting and lethargy were the most frequent signs of toxicity observed in children who accidentally ingested phenol and were treated at a poison control center. We do not know whether children would be more sensitive than adults to the effects of phenol.

Phenol has caused minor birth defects and low birth weight in animals generally at exposure levels that also were toxic to the pregnant mothers.

How can families reduce the risks of exposure to phenol?

- Avoiding environmental tobacco smoke, which contains phenol, will reduce phenol exposures.

- Always store household products and over-the-counter medications that contain phenol in their original labeled containers out of the reach of children.

Is there a medical test to determine whether I have been exposed to phenol?

Phenol can be measured in blood and urine. A higher-than-normal concentration of phenol in the urine may suggest recent exposure to phenol or to substances that are converted to phenol in the body.

The detection of phenol and/or its metabolites in your urine cannot be used to predict the kind of health effects that might develop from that exposure.

Has the federal government made recommendations to protect human health?

The EPA has determined that exposure to phenol in drinking water at concentrations of 6 mg/L for up to 10 days is not expected to cause any adverse effects in a child.

The EPA has determined that lifetime exposure to 2 mg/L phenol in drinking water is not expected to cause any adverse effects.

The Occupational Safety and Health Administration (OSHA) has set a limit of 5 parts per million (ppm) of phenol in air to protect workers during 8-hour work shifts.

References

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). 2008. Toxicological Profile for Phenol. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.

Where can I get more information? For more information, contact the Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Division of Toxicology and Environmental Medicine, 1600 Clifton Road NE, Mailstop F-32, Atlanta, GA 30333. Phone: 1-800-232-4636, FAX: 770-488-4178. ToxFAQs Internet address via WWW is <http://www.atsdr.cdc.gov/toxfaq.html>. ATSDR can tell you where to find occupational and environmental health clinics. Their specialists can recognize, evaluate, and treat illnesses resulting from exposure to hazardous substances. You can also contact your community or state health or environmental quality department if you have any more questions or concerns.



ANEXO B. Informe de identificación taxonómica de la planta de níspero

UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN CRISTOBAL DE HUAMANGA
FACULTAD DE CIENCIAS BIOLÓGICAS
DEPARTAMENTO ACADEMICO DE BIOLOGÍA

INFORME DE CLASIFICACIÓN TAXONÓMICA

En el laboratorio de Botánica de la Universidad Nacional de San Cristóbal de Huamanga, a solicitud de la interesada se ha llevado a cabo la identificación taxonómica de la planta de níspero ; siendo el resultado lo siguiente:

Clasificación taxonómica :

División : ANTHOPHYTA
Clase : Dicotiledóneas
Sub-clase : Archyclamideas
Orden : Rosales
Familia : Rosáceas
Sub-familia : Pomoideas
Género : Prunus
Especie : Mespilus communi
Nombre común : Níspero

Ayacucho, 18 de Junio del 2007.

Atentamente;



Rosa M. Hinojosa Molero
Rosa M. Hinojosa Molero
BIOLOGA
C.B.P. 4049

ANEXO C. Análisis químico global del precursor

Tabla 30. Reporte del análisis químico global del precursor (pepas de níspero)

Pepas de níspero

```

Refit _S -K' _S -K'' _Cl-K' _Cl-K'' _K -K' _K -K''
Refit _O -K'' _Al-K'' _Si-K' _Si-K'' _Ca-K' _Ca-K''
Filter Fit Method
Chi-sqd = 6.58      Livetime = 391.0 Sec.
Standardless Analysis
Element      Relative      Error          Net          Error
              k-ratio      (1-Sigma)     Counts      (1-Sigma)
S -K         0.00305 +/- 0.00071      457 +/- 107
Cl-K         0.00624 +/- 0.00078      837 +/- 105
C -K         0.79750 +/- 0.00582     22348 +/- 163
O -K         0.13445 +/- 0.00160     5788 +/- 69
Al-K         0.00873 +/- 0.00043     1454 +/- 72
Si-K         0.00439 +/- 0.00050      716 +/- 81
Ca-K         0.03713 +/- 0.00114     4023 +/- 123
K -K         0.00851 +/- 0.00090     1007 +/- 106
    
```

```

Adjustment Factors          K          L          M
Z-Balance:                 0.00000    0.00000    0.00000
Shell:                     1.00000    1.00000    1.00000
    
```

PROZA Correction Acc.Volt.= 25 kV Take-off Angle=41.43
Number of Iterations = 15

Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element Wt %	Wt % Err. (1-Sigma)
S -K	0.0012	1.208	0.06	0.14	+/- 0.03
Cl-K	0.0024	1.208	0.11	0.29	+/- 0.04
C -K	0.3096	1.864	65.50	57.72	+/- 0.42
O -K	0.0522	7.468	33.21	38.99	+/- 0.46
Al-K	0.0034	1.780	0.30	0.60	+/- 0.03
Si-K	0.0017	1.453	0.12	0.25	+/- 0.03
Ca-K	0.0144	1.130	0.55	1.63	+/- 0.05
K -K	0.0033	1.152	0.13	0.38	+/- 0.04
Total			100.00	100.00	

The number of cation results are based upon 24 Oxygen

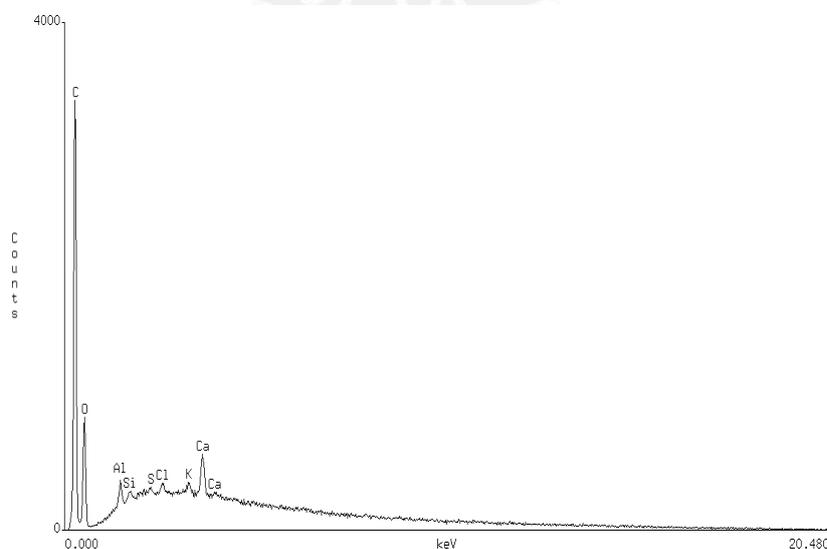


Figura 53. Difractograma del precursor (pepas de níspero)

ANEXO D. Datos para la determinación de las isotermas de N₂ de los carbones activados y del carbón comercial

NF0,54

Tabla 31. Datos experimentales de adsorción de N₂ de los carbones activados con H₃PO₄ (Serie NF)

NF0,54-300		NF0,54-400		NF0,54-500	
P/Po	Vad(cc g ⁻¹)	P/Po	Vad(cc g ⁻¹)	P/Po	Vad(cc g ⁻¹)
4,87 E-03	91,08	4,77 E-03	100,96	4,82 E-03	93,86
9,64 E-03	99,22	9,82 E-03	110,31	9,50 E-03	101,25
9,43 E-03	107,69	19,16 E-03	119,53	19,28 E-03	109,95
30,18 E-03	113,77	30,87 E-03	126,42	28,57 E-03	115,39
40,98 E-03	118,36	40,33 E-03	130,63	40,68 E-03	120,97
48,46 E-03	120,90	48,53 E-03	133,69	48,28 E-03	124,00
72,47 E-03	127,41	71,49 E-03	140,25	72,65 E-03	131,92
95,61 E-03	132,13	95,52 E-03	145,54	105,35 E-03	140,25
119,68 E-03	135,98	119,58 E-03	149,78	119,24 E-03	143,29
140,68 E-03	138,73	140,80 E-03	152,81	139,41 E-03	147,25
161,83 E-03	141,05	162,01 E-03	155,32	160,34 E-03	150,87
183,21 E-03	143,02	183,34 E-03	157,46	181,40 E-03	154,11
203,54 E-03	144,61	203,70 E-03	159,14	202,72 E-03	157,01
248,79 E-03	147,28	249,24 E-03	161,90	246,63 E-03	161,91
302,56 E-03	149,44	303,14 E-03	163,92	303,50 E-03	166,57
354,54 E-03	150,91	354,87 E-03	165,16	358,24 E-03	169,72
397,95 E-03	151,86	398,00 E-03	165,90	397,01 E-03	171,41
448,27 E-03	152,73	448,23 E-03	166,56	447,78 E-03	173,18
498,30 E-03	153,45	498,34 E-03	167,08	498,04 E-03	174,66
548,27 E-03	154,07	548,20 E-03	167,54	548,17 E-03	175,97
598,24 E-03	154,63	598,25 E-03	167,94	598,26 E-03	177,20
648,25 E-03	155,12	648,09 E-03	168,28	648,34 E-03	178,36
698,07 E-03	155,55	697,97 E-03	168,58	698,21 E-03	179,49
748,05 E-03	155,97	747,76 E-03	168,87	748,12 E-03	180,65
797,98 E-03	156,35	797,73 E-03	169,14	798,12 E-03	181,87
819,02 E-03	156,55	818,82 E-03	169,28	819,66 E-03	182,45
848,98 E-03	156,81	848,63 E-03	169,48	849,45 E-03	183,26
873,95 E-03	157,02	873,63 E-03	169,66	874,32 E-03	184,01
898,99 E-03	157,24	898,67 E-03	169,85	899,54 E-03	184,83
924,05 E-03	157,46	923,59 E-03	170,05	924,47 E-03	185,68
948,81 E-03	157,72	948,51 E-03	170,29	949,38 E-03	186,62
973,73 E-03	158,11	973,11 E-03	170,72	974,04 E-03	187,78
979,95 E-03	158,31	979,59 E-03	170,97	980,79 E-03	188,25
989,62 E-03	158,80	989,10 E-03	171,57	989,87 E-03	189,32
993,03 E-03	160,00	992,33 E-03	173,02	993,79 E-03	191,25

... Continúa Tabla 31

NF0,67

NF0,67-300		NF0,67-400		NF0,67-500	
P/Po	Vad(cc g ⁻¹)	P/Po	Vad(cc g ⁻¹)	P/Po	Vad(cc g ⁻¹)
0,24 E-03	109,46	9,97 E-03	127,68	9,51 E-03	135,55
0,76 E-03	111,94	80,03 E-03	175,159	19,76 E-03	146,21
1,73 E-03	115,45	150,00 E-03	198,13	28,53 E-03	152,37
2,75 E-03	118,05	220,00 E-03	214,23	40,12 E-03	158,86
3,73 E-03	120,45	290,03 E-03	225,33	48,42 E-03	162,86
4,74 E-03	122,28	360,03 E-03	232,65	55,92 E-03	166,06
5,76 E-03	124,15	430,04 E-03	237,39	62,55 E-03	168,71
6,75 E-03	125,75	500,08 E-03	240,93	69,05 E-03	171,14
7,76 E-03	126,94	570,08 E-03	243,79	81,58 E-03	175,33
8,74 E-03	128,15	640,08 E-03	246,27	102,34 E-03	181,33
9,76 E-03	129,40	710,07 E-03	248,49	125,65 E-03	187,12
19,75 E-03	137,44	780,09 E-03	250,49	148,90 E-03	192,00
29,79 E-03	143,02	850,06 E-03	252,32	170,67 E-03	196,00
39,83 E-03	147,51	920,05 E-03	254,03	192,04 E-03	199,36
49,77 E-03	151,29	990,06 E-03	256,88	212,95 E-03	202,30
59,84 E-03	154,64			250,46 E-03	206,46
69,89 E-03	157,62			309,75 E-03	210,98
79,88 E-03	160,32			363,14 E-03	213,69
89,89 E-03	162,82			453,04 E-03	216,22
99,95 E-03	165,14			554,33 E-03	217,99
124,92 E-03	170,17			654,94 E-03	219,27
149,97 E-03	174,53			706,53 E-03	219,84
174,98 E-03	178,33			746,99 E-03	220,24
200,02 E-03	181,67			767,69 E-03	220,49
225,03 E-03	184,65			797,43 E-03	220,75
250,08 E-03	187,21			817,52 E-03	220,98
275,09 E-03	189,47			866,76 E-03	221,35
300,08 E-03	191,41			916,67 E-03	221,75
325,09 E-03	193,12			947,15 E-03	222,06
350,11 E-03	194,58			967,51 E-03	222,31
400,15 E-03	196,83			987,14 E-03	222,68
450,15 E-03	198,47				
500,18 E-03	199,65				
550,20 E-03	200,56				
600,23 E-03	201,27				
650,28 E-03	201,84				
700,27 E-03	202,33				
750,30 E-03	202,74				
800,32 E-03	203,08				
850,33 E-03	203,38				
900,30 E-03	203,67				
950,35 E-03	203,83				
990,36 E-03	203,99				

...Continúa Tabla 31

NF0,94

NF0,94-300		NF0,94-400		NF0,94-500	
P/Po	Vad(cc g ⁻¹)	P/Po	Vad(cc g ⁻¹)	P/Po	Vad(cc g ⁻¹)
10,02 E-03	113,85	10,04 E-03	139,78	-9,74E-05	152,18
80,03 E-03	156,13	80,06 E-03	194,75	0,29 E-03	154,92
150,06 E-03	178,63	150,04 E-03	223,48	0,79 E-03	158,07
220,03 E-03	195,23	220,06 E-03	245,52	1,79 E-03	162,60
290,05 E-03	207,54	290,01 E-03	262,62	2,76 E-03	165,95
360,05 E-03	216,20	360,04 E-03	275,33	3,78 E-03	169,20
430,12 E-03	222,09	430,08 E-03	284,23	4,78 E-03	171,70
500,19 E-03	226,54	500,10 E-03	291,00	5,79 E-03	174,10
570,17 E-03	230,18	570,22 E-03	296,63	6,78 E-03	176,11
640,10 E-03	233,41	640,09 E-03	301,56	7,79 E-03	178,16
710,22 E-03	236,45	710,05 E-03	306,29	8,81 E-03	179,87
780,27 E-03	239,42	780,07 E-03	310,94	9,83 E-03	181,44
850,10 E-03	242,12	850,16 E-03	315,42	19,82 E-03	193,29
920,14 E-03	244,80	920,12 E-03	319,62	29,84 E-03	201,76
989,99 E-03	247,74	990,01 E-03	324,07	39,83 E-03	208,71
				49,85 E-03	214,48
				59,93 E-03	219,75
				69,94 E-03	224,45
				79,95 E-03	228,76
				89,92 E-03	232,83
				99,95 E-03	236,59
				124,99 E-03	244,89
				150,00 E-03	251,95
				175,07 E-03	258,12
				200,07 E-03	263,48
				225,05 E-03	268,12
				250,08 E-03	272,09
				275,08 E-03	275,48
				300,10 E-03	278,33
				325,11 E-03	280,75
				350,14 E-03	282,80
				400,13 E-03	285,87
				450,15 E-03	288,53
				500,22 E-03	290,97
				550,26 E-03	292,37
				600,26 E-03	293,53
				650,27 E-03	294,64
				700,27 E-03	295,65
				750,30 E-03	296,55
				800,31 E-03	297,43
				850,30 E-03	298,25
				900,34 E-03	299,09
				950,44 E-03	299,91
				990,57 E-03	300,61
				990,43 E-03	300,53

Tabla 32. Datos experimentales de adsorción de N₂ de los carbones activados con KOH (Serie NK)

NK0,5-50		NF0,5-600		NK0,5-700	
P/Po	Vad(cc g ⁻¹)	P/Po	Vad(cc g ⁻¹)	P/Po	Vad(cc g ⁻¹)
10,03 E-03	2,03	10,28 E-03	4,02	10,13 E-03	1,86
80,05 E-03	3,98	80,15 E-03	7,8	80,09 E-03	2,78
150,03 E-03	4,98	150,42 E-03	8,78	150,10 E-03	3,31
220,02 E-03	5,47	220,76 E-03	9,19	220,10 E-03	3,80
290,03 E-03	5,78	291,91 E-03	9,43	290,16 E-03	4,31
360,03 E-03	6,01	361,52 E-03	9,55	360,18 E-03	4,85
430,06 E-03	6,20	431,90 E-03	9,81	430,30 E-03	5,41
500,09 E-03	6,38	502,96 E-03	9,84	500,45 E-03	6,02
570,10 E-03	6,58	574,12 E-03	9,87	570,60 E-03	6,62
640,07 E-03	6,82	644,04 E-03	9,94	640,72 E-03	7,24
710,21 E-03	7,06	715,03 E-03	9,99	710,67 E-03	7,88
780,08 E-03	7,34	786,29 E-03	10,01	780,87 E-03	8,56
850,34 E-03	7,73	857,27 E-03	10,29	850,73 E-03	9,45
920,22 E-03	8,37	927,19 E-03	10,31	920,34 E-03	11,07
990,11 E-03	12,25	990,78 E-03	13,45	990,08 E-03	20,58

NK0,75-500		NF0,75-600		NK0,75-700	
P/Po	Vad(cc g ⁻¹)	P/Po	Vad(cc g ⁻¹)	P/Po	Vad(cc g ⁻¹)
10,03 E-03	13,63	10,01 E-03	69,96	10,04 E-03	48,40
080,06 E-03	17,08	80,03 E-03	86,66	80,06 E-03	65,54
150,06 E-03	18,36	150,05 E-03	91,52	150,04 E-03	74,81
220,04 E-03	19,07	220,02 E-03	94,08	220,01 E-03	81,94
290,05 E-03	19,57	290,03 E-03	95,73	290,03 E-03	87,84
360,06 E-03	19,93	360,06 E-03	96,96	360,04 E-03	92,92
430,08 E-03	20,30	430,06 E-03	97,87	430,14 E-03	97,21
500,07 E-03	20,61	500,09 E-03	98,66	500,16 E-03	100,80
570,12 E-03	20,92	570,12 E-03	99,32	570,08 E-03	103,95
640,11 E-03	21,21	640,09 E-03	99,96	640,23 E-03	106,69
710,07 E-03	21,53	710,07 E-03	100,59	710,14 E-03	109,01
780,09 E-03	21,90	780,08 E-03	101,26	780,16 E-03	111,19
850,17 E-03	22,36	850,08 E-03	102,09	850,11 E-03	113,80
920,11 E-03	23,23	920,06 E-03	103,51	920,31 E-03	119,49
990,01 E-03	244,59	990,05 E-03	104,95	990,08 E-03	146,27

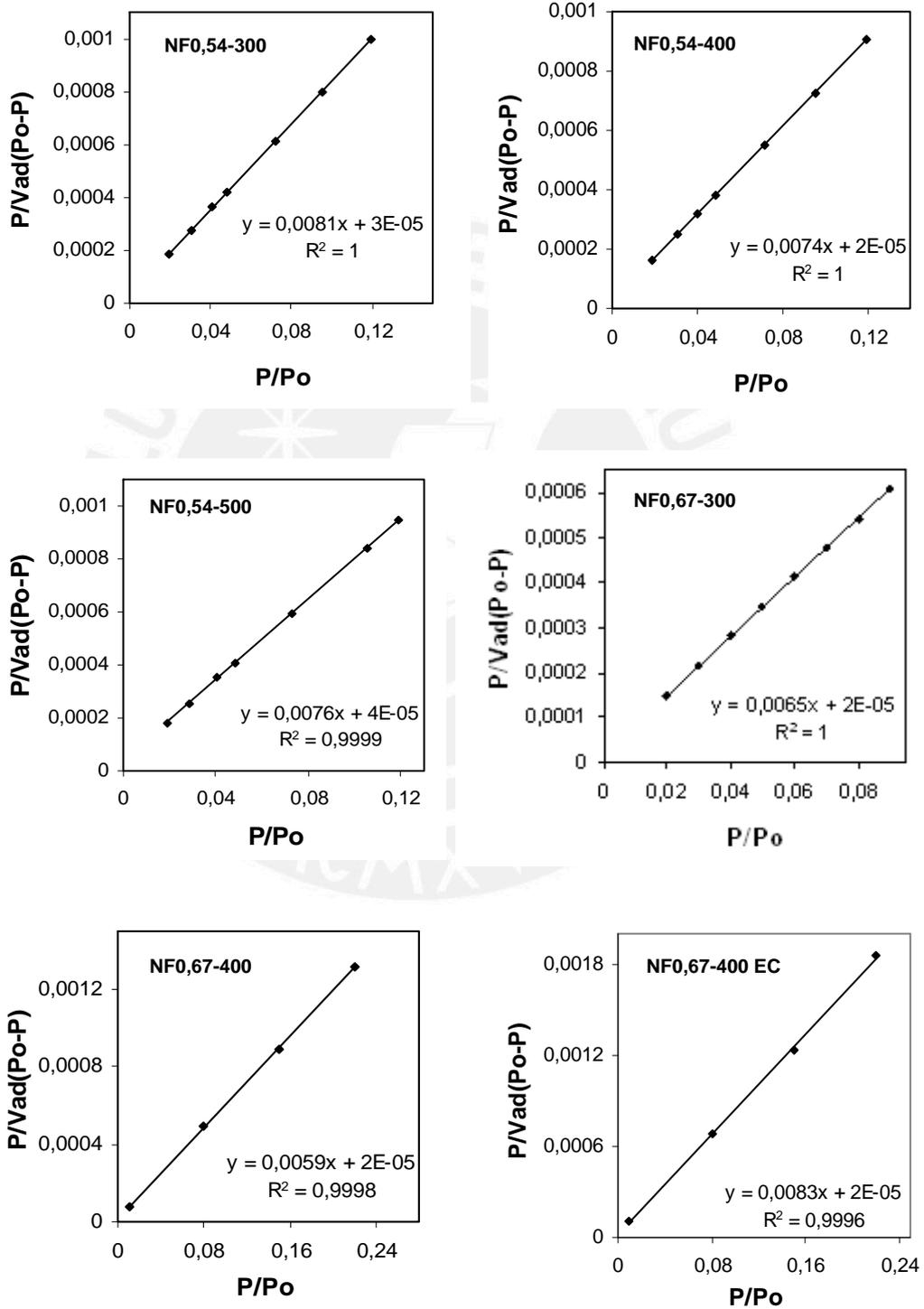
NK1,0-500		NK1,0-600		NK1,0-700	
P/Po	Vad(cc g ⁻¹)	P/Po	Vad(cc g ⁻¹)	P/Po	Vad(cc g ⁻¹)
10,02 E-03	68,95	10,02 E-03	127,27	10,01 E-03	175,20
080,04 E-03	77,84	80,02 E-03	146,54	80,02 E-03	206,49
150,04 E-03	80,60	150,04 E-03	152,33	150,01 E-03	219,78
220,01 E-03	82,42	220,04 E-03	155,22	220,01 E-03	228,75
290,02 E-03	83,88	290,09 E-03	157,30	290,03 E-03	235,51
360,03 E-03	85,19	360,12 E-03	158,92	360,10 E-03	240,77
430,05 E-03	86,42	430,10 E-03	160,22	430,13 E-03	244,89
500,07 E-03	87,63	500,11 E-03	161,36	500,12 E-03	248,29
570,06 E-03	88,85	570,33 E-03	162,45	570,18 E-03	251,15
640,07 E-03	90,17	640,24 E-03	163,50	640,24 E-03	253,57
710,03 E-03	91,65	710,19 E-03	164,58	710,00 E-03	255,71
780,17 E-03	93,42	780,25 E-03	165,89	780,24 E-03	257,72
850,09 E-03	95,88	850,27 E-03	167,66	850,21 E-03	259,78
920,19 E-03	100,18	920,57 E-03	170,81	920,43 E-03	262,97
989,96 E-03	118,85	990,28 E-03	184,85	990,99 E-03	275,62

Tabla 33. Datos experimentales de adsorción de N₂ del carbón comercial y de los carbones activados para observar el efecto del calentamiento (EC)

M-2184		NK1,0-700 (EC)		NF0,67-400 (EC)	
P/Po	Vad(cc g ⁻¹)	P/Po	Vad(cc g ⁻¹)	P/Po	Vad(cc g ⁻¹)
4,87 E-03	9,62	9,72 E-03	144,27	9,96 E-03	96,43
9,84 E-03	10,35	19,5 E-03	151,99	80,01 E-03	127,80
20,13 E-03	10,94	30,92 E-03	157,57	149,99 E-03	142,49
32,47 E-03	11,36	40,2 E-034	160,99	219,99 E-03	152,40
44,56 E-03	11,66	51,58 E-03	164,50	290,03 E-03	159,02
49,61 E-03	11,76	59,41 E-03	166,62	360,00 E-03	163,25
75,22 E-03	12,13	65,69 E-03	168,21	430,06 E-03	165,92
100,23 E-03	12,41	84,72 E-03	173,00	500,06 E-03	167,81
120,25 E-03	12,61	108,42 E-03	176,14	570,06 E-03	169,28
140,45 E-03	12,78	132,25 E-03	179,64	640,06 E-03	170,48
160,61 E-03	12,93	154,59 E-03	182,53	710,05 E-03	171,52
180,45 E-03	13,07	175,11 E-03	184,92	780,07 E-03	172,44
200,43 E-03	13,20	195,70 E-03	187,07	850,12 E-03	173,27
249,42 E-03	13,46	215,89 E-03	189,09	920,05 E-03	174,02
300,18 E-03	13,71	254,16 E-03	192,30	990,03 E-03	175,07
349,75 E-03	13,94	313,03 E-03	196,41		
398,95 E-03	14,14	364,13 E-03	199,41		
448,71 E-03	14,35	452,56 E-03	203,41		
498,53 E-03	14,56	552,94 E-03	206,86		
548,49 E-03	14,78	653,58 E-03	209,75		
598,25 E-03	15,02	705,76 E-03	211,23		
648,14 E-03	15,28	746,13 E-03	212,43		
697,91 E-03	15,58	767,05 E-03	213,08		
747,78 E-03	15,92	796,61 E-03	214,00		
797,55 E-03	16,32	817,07 E-03	214,76		
818,95 E-03	16,53	865,33 E-03	216,46		
848,41 E-03	16,85	914,34 E-03	218,97		
873,45 E-03	17,17	944,58 E-03	221,45		
898,32 E-03	17,57	964,36 E-03	224,18		
923,01 E-03	18,11	982,18 E-03	228,48		
947,47 E-03	18,91	994,13 E-03	234,20		
971,23 E-03	20,26				
979,40 E-03	21,06				
987,88 E-03	22,51				
992,40 E-03	24,62				

ANEXO E. Representación de la ecuación BET para el cálculo del área superficial de los carbones activados

Serie NF



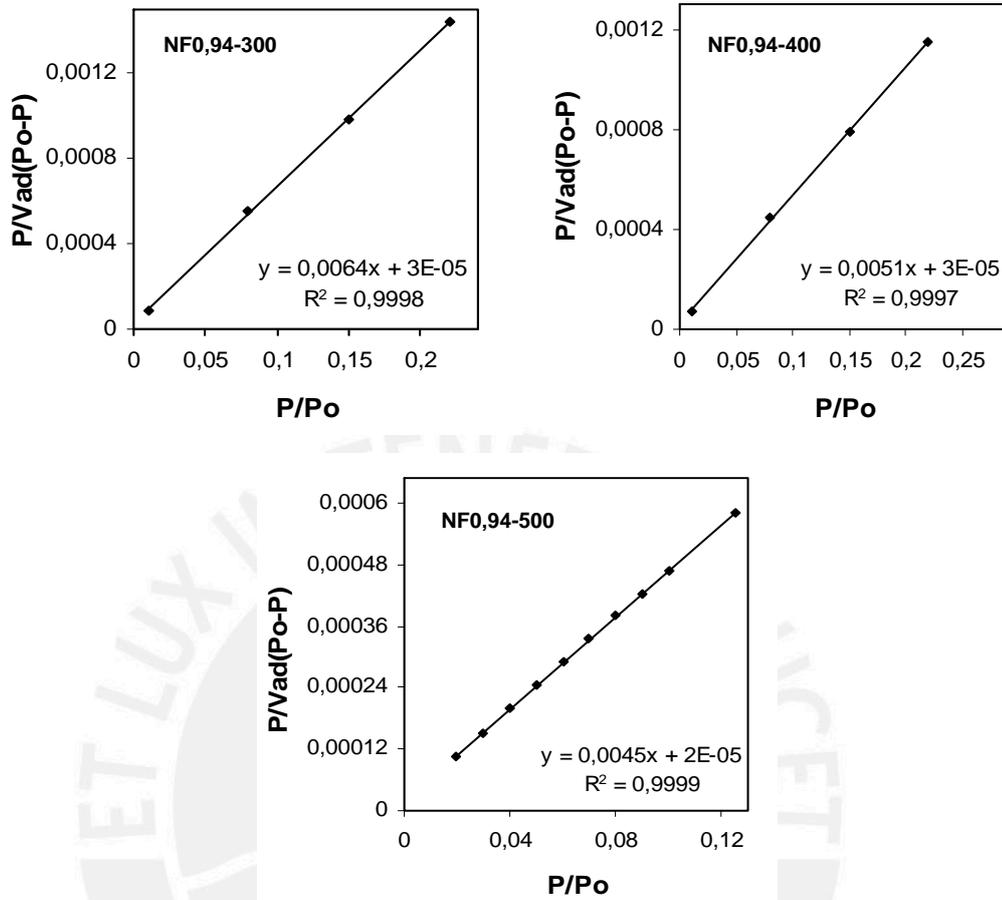
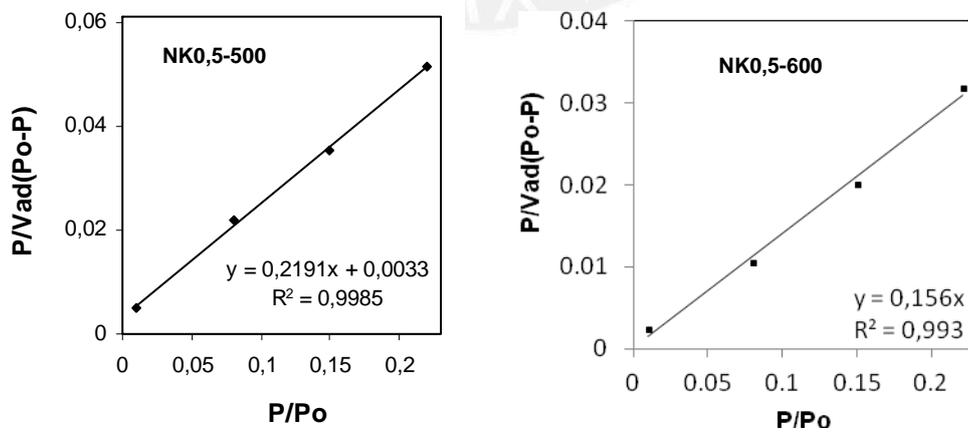
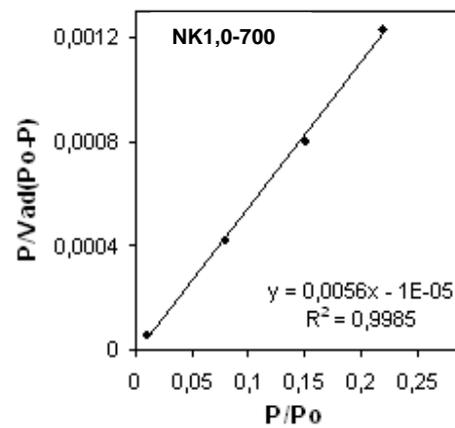
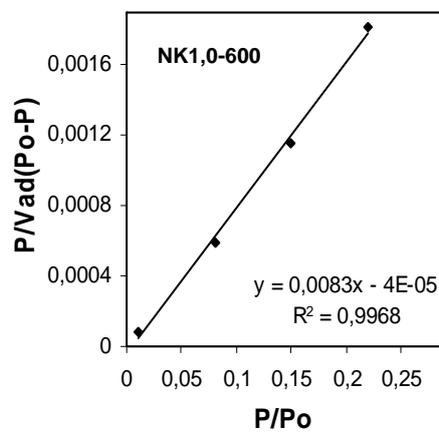
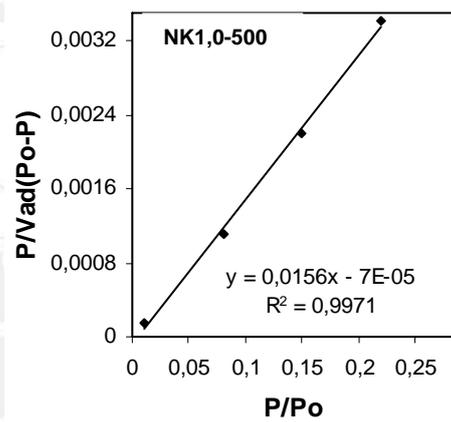
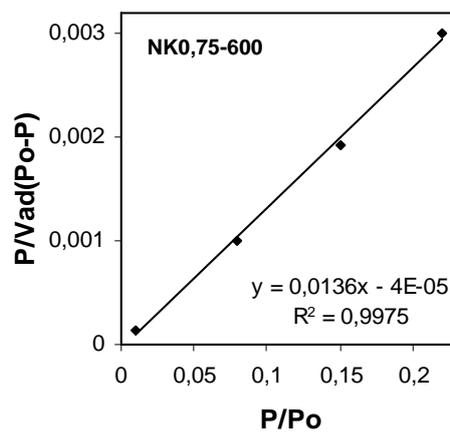
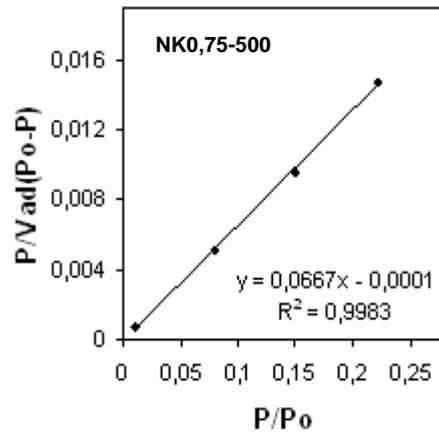
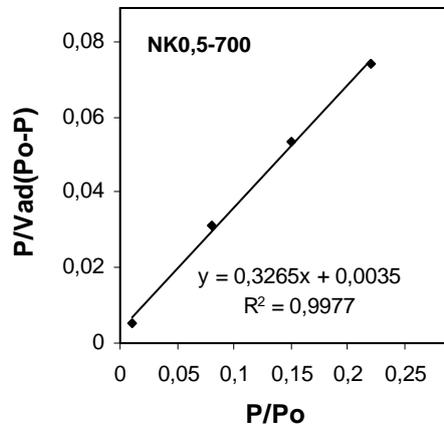


Figura 54. Representación lineal de la ecuación BET para el cálculo del área superficial específica (S_{BET}) de los carbones activados de la serie NF

Serie NK y carbón comercial M-2184





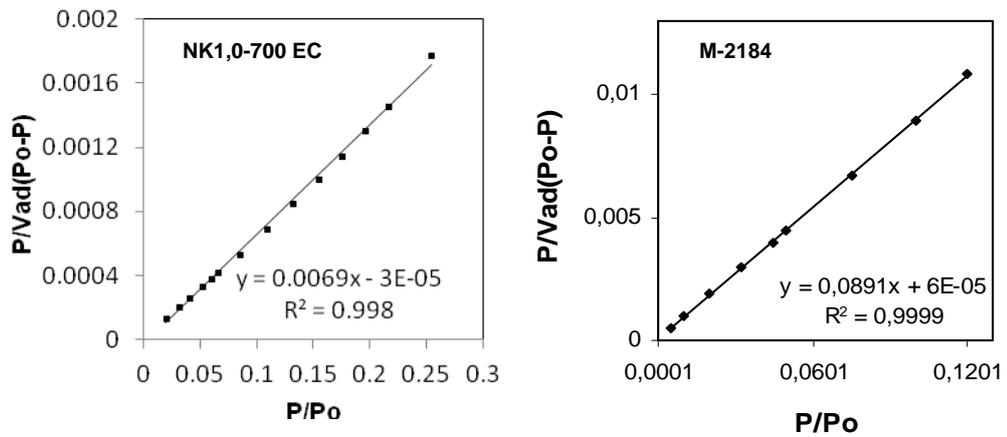
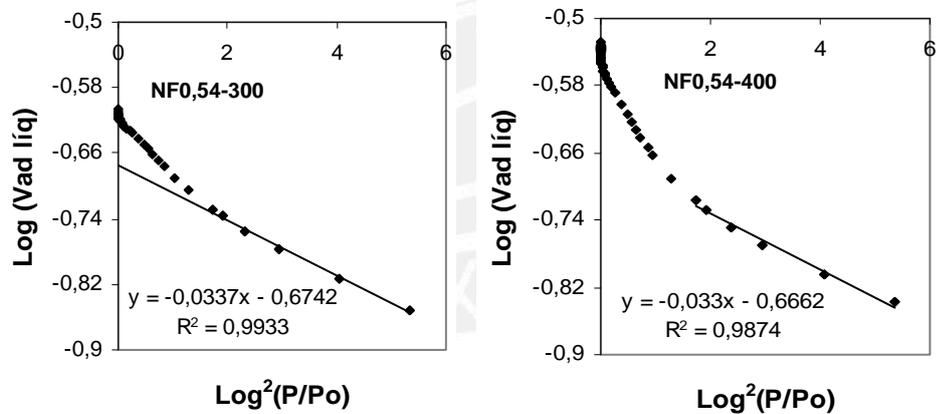
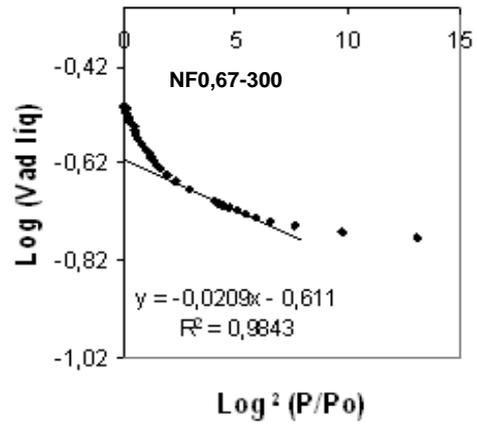
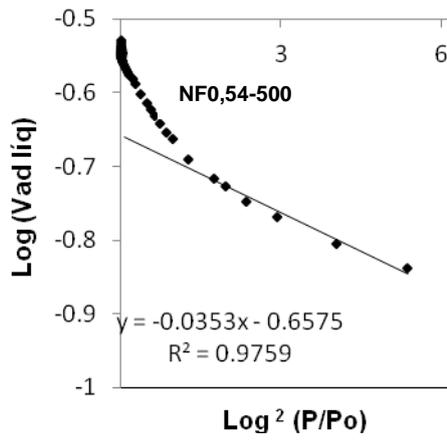


Figura 55. Representación lineal de la ecuación BET para el cálculo del área superficial específica (S_{BET}) de los carbones activados de la serie NK y del carbón comercial

ANEXO F. Representación de la ecuación de Dubinin-Radushkevich (D-R) para el cálculo de volumen de microporos

Serie NF





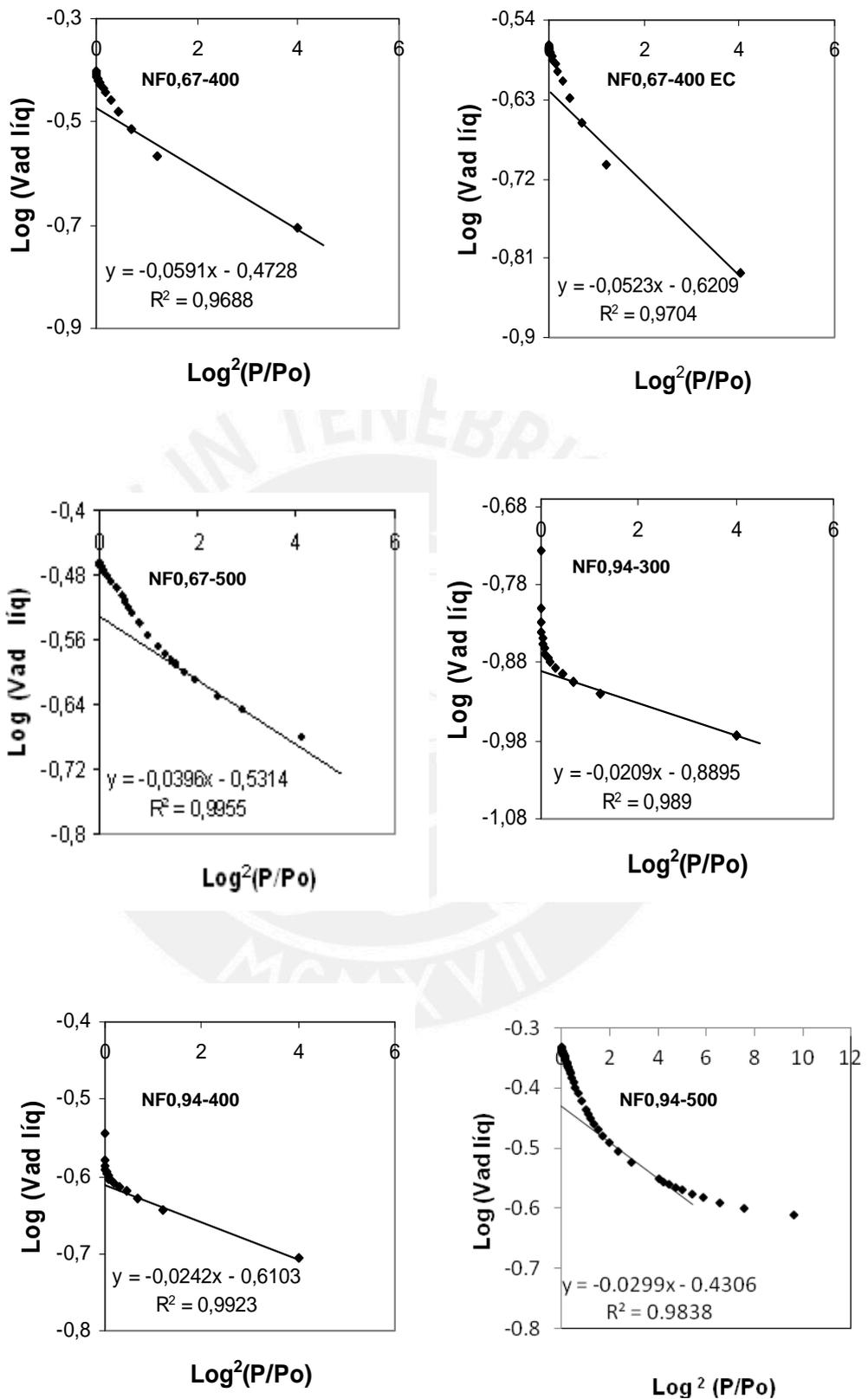
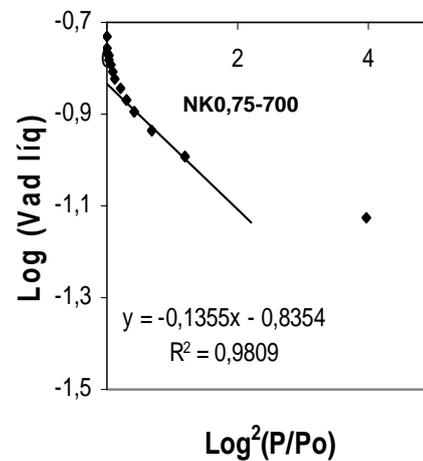
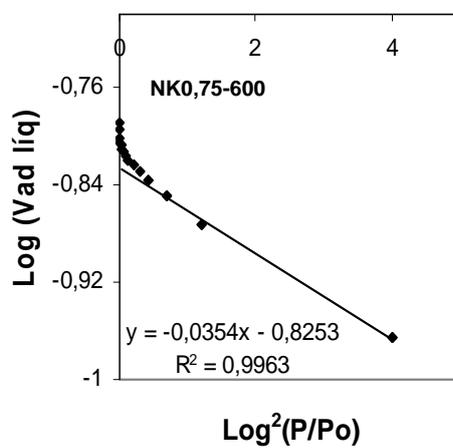
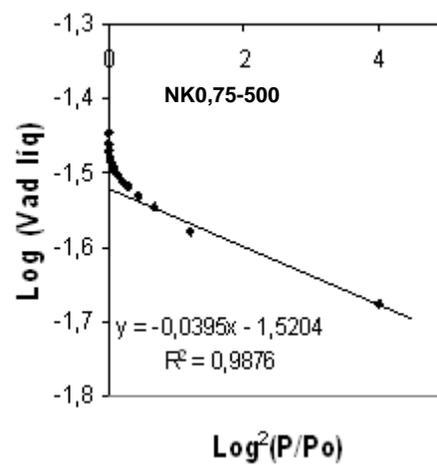
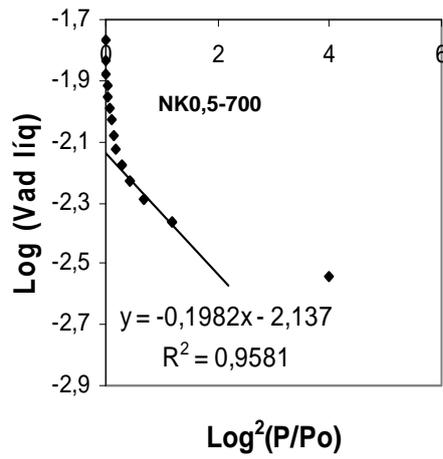
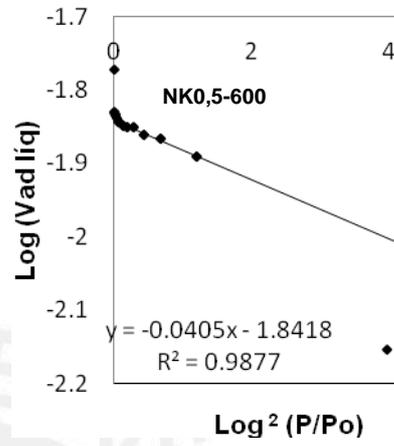
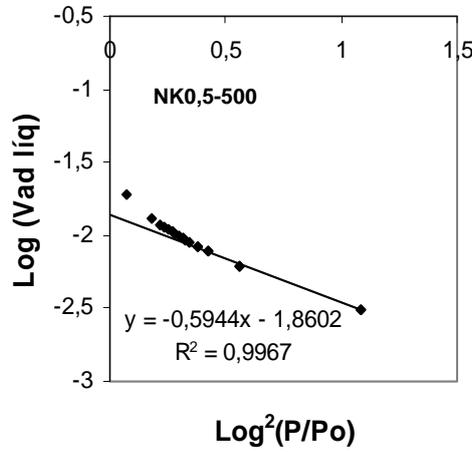


Figura 56. Representación de la ecuación de D-R para el cálculo del volumen de microporos (V_{micro}) de los carbones activados de la serie NF

Serie NK y carbón comercial M-2184



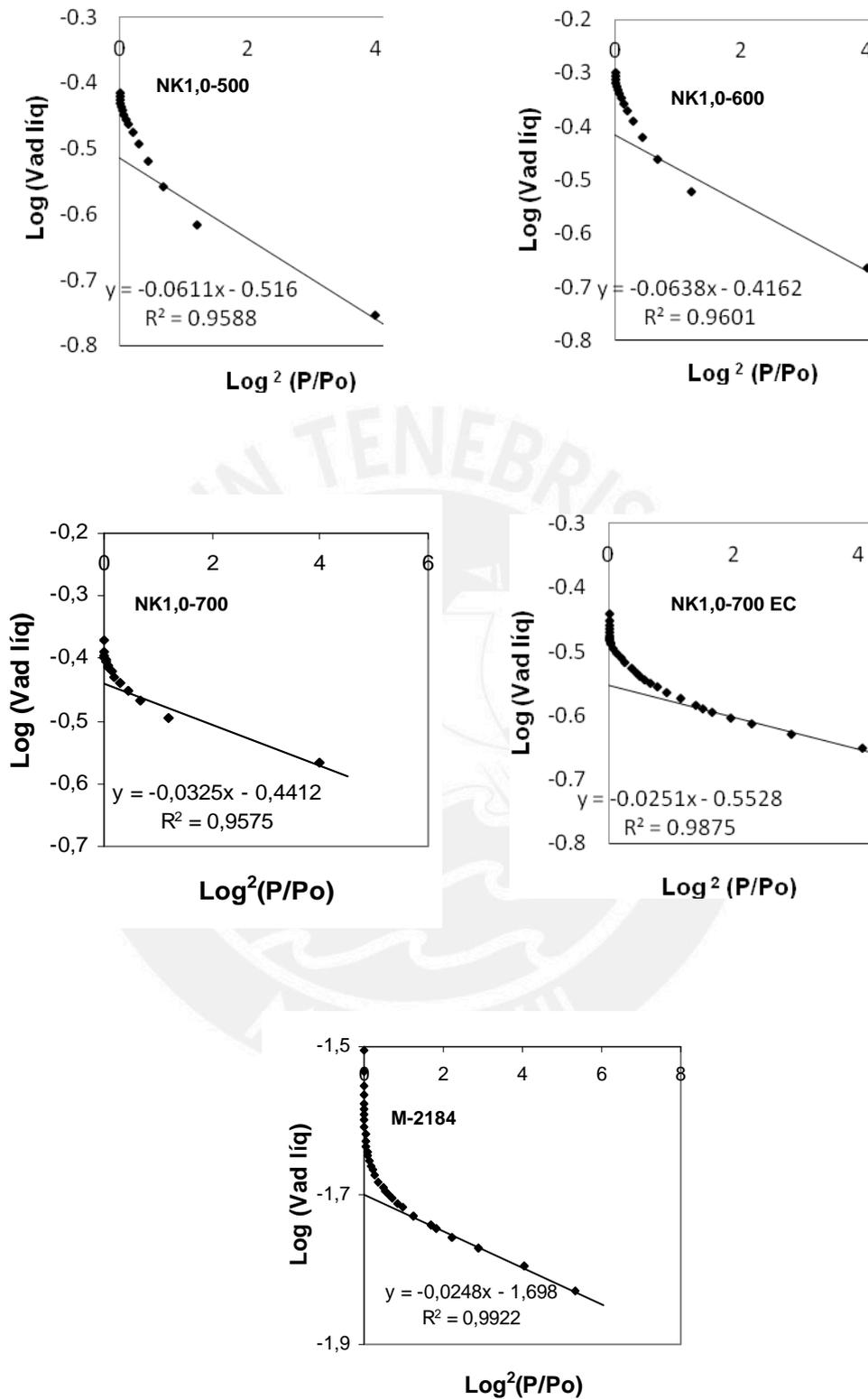


Figura 57. Representación de la ecuación de D-R para el cálculo del volumen de microporos (V_{micro}) de los carbones activados con KOH de la serie NK) y del carbón comercial