

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERÚ
ESCUELA DE POSGRADO



**ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE DIMETILAMINA UTILIZANDO
COMPOSITOS A BASE DE UN ARMAZÓN METAL ORGÁNICO
SOPORTADO EN CARBÓN ACTIVADO FUNCIONALIZADO.**

Tesis para optar el grado de Magíster en Ingeniería y Ciencia de los materiales
que presenta:

JORGE ALEXIS RAMOS MUÑOZ

Asesora:

Dra. MARIA DEL ROSARIO SUN KOU

Miembros del jurado:

MSc. CARLA XIMENA GALLI RIGO RIGHI

Dra. MARIA DEL ROSARIO SUN KOU

Dra. KARIN MARIA PAUCAR CUBA

Lima 2016

RESUMEN

La presente investigación tuvo como finalidad el estudio y la remoción de aminas con cadenas alifáticas, especialmente la dimetilamina (DMA), la cual, bajo ciertas condiciones que se dan durante el tratamiento de aguas potables y residuales pueden formar la N-nitrosodimetilamina (NDMA). La importancia de la disposición de DMA radica en el hecho de que una vez que se transforma en NDMA esta última es exponencialmente más nociva al mostrar cierta actividad carcinogénica incluso a concentraciones tan bajas como $0,7 \text{ ng.L}^{-1}$.

Los materiales adsorbentes desarrollados en este estudio constan de carbón activado (CA) preparado a partir de semilla de aguaje (*Mauritia Flexuosa*) por activación química con ácido fosfórico y posteriores modificaciones. Estas consiguen primero en introducir grupos sulfónicos ($-\text{SO}_3\text{H}$) sobre su superficie formando el denominado carbón activado funcionalizado (CAF) y después incorporar un armazón metal orgánico, el MOF-235, al CAF; el material compuesto resultante se denominó (CAF-MOF).

La caracterización fisicoquímica de los adsorbentes se realizó empleando las técnicas instrumentales de sorción de N_2 , espectroscopia infrarroja con transformadas de Fourier (FTIR), difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía dispersiva de rayos X (EDX), termogravimetría (TGA), titulación Boehm y punto de carga cero (PZC).

El MOF-235 preparado por síntesis solvotérmica presentó una estructura hexagonal identificada por DRX y confirmada a través de las micrografías SEM. Los grupos funcionales obtenidos por FTIR, así como los análisis TGA confirmaron la identidad del MOF-235 obtenido.

Los carbones activados mostraron ser materiales muy microporosos, con una alta área superficial, tanto mayor cuanto más alto fue el grado de impregnación del carbón activado. Sin embargo, después de la funcionalización con grupos sulfónicos ($-\text{SO}_3\text{H}$) y con la incorporación del MOF-235, el área superficial disminuye apreciablemente. Mediante titulación Boehm se determinaron los grupos funcionales oxigenados en el carbón activado con presencia y ausencia de funcionalización. Luego de la

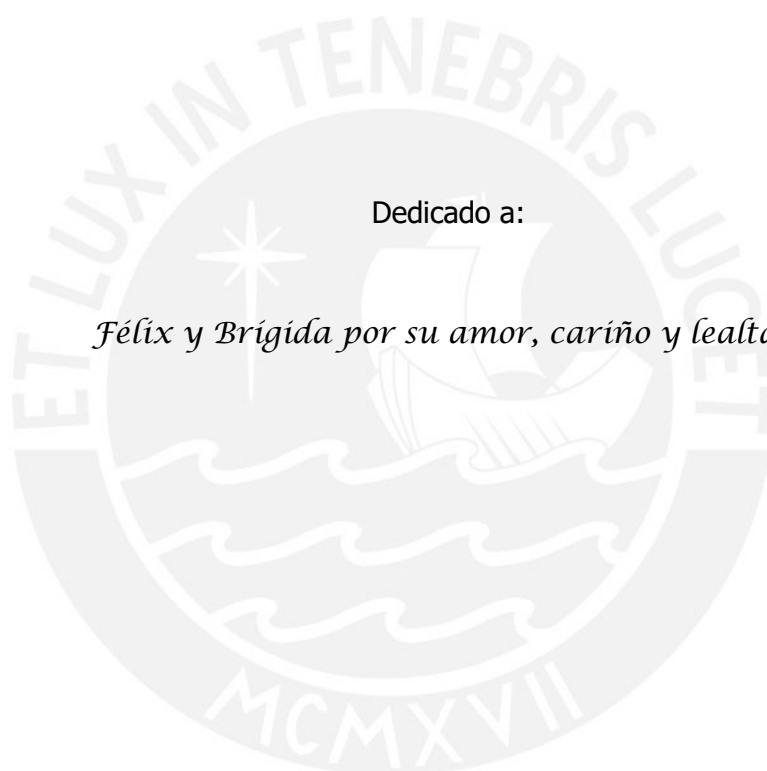
funcionalización se observó una disminución del punto de carga cero hacia pH's más ácidos lo cual se relacionó con un incremento de la densidad de grupos oxigenados superficiales.

El estudio del proceso de adsorción de la DMA involucró el desarrollo de pruebas cinéticas e isothermas para estudiar el comportamiento de cada adsorbente, los resultados indicaron que la capacidad de adsorción de los carbones activados funcionalizados se incrementaron con relación a sus carbones precursores, de manera contraria, luego del proceso de incorporación del MOF, dicha capacidad disminuyó considerablemente, esto se debió primero a las condiciones de activación que condujeron a una reducción apreciable del área superficial del composite y en segundo lugar, a la interferencia en la cuantificación de DMA producida por la reacción de hidrólisis del solvente DMF remanente, lo que se produjo durante la derivatización de DMA.

El modelamiento cinético mostró que los resultados experimentales se ajustaron mejor al modelo de pseudo-segundo orden, lo que significa que el proceso de adsorción depende principalmente de los sitios activos disponibles. Los resultados experimentales de las isothermas de adsorción de los carbones activados y sus respectivos funcionalizados se correlacionaron mejor con el modelo de Langmuir lo que indicaría que la adsorción se produce sobre una superficie energéticamente homogénea. Por otro lado, en el caso de los composites los resultados experimentales de las isothermas tuvieron un mejor ajuste con el modelo de Dubinin-Radushkevich, por lo que se puede establecer que la adsorción se produce sobre una superficie heterogénea con una distribución gaussiana en la energía de adsorción.

Dedicado a:

Félix y Brígida por su amor, cariño y lealtad.



AGRADECIMIENTOS

A mi familia por ser el soporte afectivo y emocional para alcanzar todos mis objetivos. Aquellos que muchas veces parecen difíciles a primera vista, se convierten en simples pasos junto a ellos.

Al Consejo Nacional de Ciencia, Tecnología e innovación Tecnológica por la subvención otorgada para realizar mis estudios de maestría, viaje de especialización al congreso de adsorción en Cartagena-Colombia y sobre todo por el soporte económico global para el desarrollo del presente trabajo de tesis en virtud del convenio de gestión PUCP-FONDECYT N°012-2013-FONDECYT. Al vicerrectorado de Investigación PUCP, por la oportunidad de permitirme trabajar en el proyecto DGI-2013-2016.

A mi asesora, la Dra. Rosario Sun, por su tenacidad y grado de compromiso con todos los trabajos que dirige, los que en buena parte promueven el desarrollo de la ciencia y tecnología en el Perú.

A Fabi, Ángela y Rodrigo por sus oportunos comentarios y aportes experimentales los cuales fueron de mucha ayuda para la culminación de la presente tesis. A Fabiola, Omar, Alexis, Franco, José y Yeny, mis amigos investigadores, por los gratos momentos compartidos en el laboratorio. A todos mis amigos del programa de maestría en ciencia e ingeniería de los materiales por su amistad y voz de aliento para seguir adelante hasta llegar al día de la sustentación.

A la sección Química de la Pontificia Universidad Católica del Perú, y las gratas personas que la dirigen y laboran por permitirme realizar la mayor cantidad de ensayos y experimentos en sus ambientes y en especial en el Laboratorio de investigación en fisicoquímica.

Al Dr. Andrés Guerra por sus valiosos y oportunos comentarios en los ensayos de espectroscopía UV-VIS y la disposición de uso de equipos en el laboratorio de materiales de Física de la Pontificia Universidad Católica del Perú.

Un agradecimiento especial a la MSc. Carla Galli por su rigurosidad en la revisión de esta tesis, así como los oportunos comentarios para su perfeccionamiento. A la Dra. Karin Paucar por su invaluable ayuda en la mejora del presente trabajo de tesis.

INDICE

I.	INTRODUCCIÓN.....	1
II.	OBJETIVOS	3
III.	MARCO TEÓRICO.....	4
III.1.	Dimetilamina (DMA).....	4
III.2.	Carbón Activado	6
III.3.	Modificación del carbón activado.....	7
III.4.	Armazones metal orgánicos.....	9
III.5.	Estudio de la adsorción	15
III.5.1.	Modelos cinéticos	16
III.5.1.1.	Modelo cinético de pseudo primer orden	16
III.5.1.2.	Modelo cinético de pseudo segundo orden.....	16
III.5.1.3.	Modelo cinético de difusión intraparticular	17
III.5.1.4.	Modelo cinético de Elovich	17
III.5.2.	Isotermas de adsorción.....	17
III.5.2.1.	Isoterma de Freundlich	19
III.5.2.2.	Isoterma de Langmuir	20
III.5.2.3.	Isoterma de Elovich.....	20
III.5.2.4.	Isoterma de Temkin	21
III.5.2.5.	Modelo de Dubinin-Radushkevich.....	21
III.5.2.6.	Modelo de Redlich-Peterson	22
IV.	PARTE EXPERIMENTAL.....	23
IV.1.	Preparación de carbón activado (CA).....	23
IV.2.	Funcionalización del carbón activado (CAF).....	25
IV.3.	Preparación del armazón metal orgánico (MOF-235).....	27
IV.4.	Preparación del material compuesto (composite) CAF-MOF	28
IV.4.1.	Incorporación mediante rotaevaporación	28
IV.4.2.	Síntesis directa sobre el CAF.....	29
IV.5.	Caracterización.....	30
IV.5.1.	Análisis textural	30
IV.5.2.	Análisis de los grupos funcionales	30
IV.5.3.	Análisis morfológico	31
IV.5.4.	Análisis termogravimétrico (TGA).....	31
IV.5.5.	Difracción de Rayos X (DRX).....	31

IV.5.6.	Análisis de la acidez superficial.....	32
IV.5.7.	Determinación del punto de carga cero (PZC)	33
IV.6.	Estudio de la adsorción de DMA	33
IV.6.1.	Determinación de la concentración de DMA.....	33
IV.6.2.	Cinética de adsorción	35
IV.6.3.	Isoterma de adsorción	35
V.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	37
V.1.	Preparación y rendimiento del carbón	37
V.2.	Preparación del armazón metal orgánico.....	38
V.3.	Preparación del material compuesto (CAF-MOF)	38
V.4.	Análisis textural	40
V.5.	Determinación de los grupos funcionales	49
V.6.	Análisis morfológico	54
V.7.	Análisis Termogravimétrico	62
V.8.	Análisis por difracción de Rayos X (DRX).....	67
V.9.	Acidez superficial	70
V.10.	Punto de carga cero (PZC).....	71
V.11.	Determinación de la concentración de DMA.....	73
V.12.	Cinética de adsorción	74
V.12.1.	Modelamiento de datos experimentales.....	80
V.13.	Isotermas de adsorción	82
V.13.1.	Modelamiento de los datos experimentales.....	87
VI.	CONCLUSIONES.....	90
VII.	RECOMENDACIONES.....	93
VIII.	REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA.....	94
IX.	ANEXOS.....	102

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Mecanismo de formación de NDMA a partir de DMA.	5
Figura 2.	Representación esquemática de la superficie del carbón activado donde se muestran algunos de los grupos funcionales (ácidos y básicos) enlazados a una superficie de anillos aromáticos [36].	6
Figura 3.	Categorías de métodos de modificación de carbón activado según Yin y col. [28].	8
Figura 4.	Esquema de la síntesis de los MOF: combinación entre un metal y una especie orgánica para formar la estructura reticular de los MOF. Adaptado de Yagui y col. [56].	10
Figura 5.	Representación esquemática de un MOF donde se aprecia la estructura reticular con grandes espacios de volumen libre (esferas de colores amarillo, naranja y verde que representan los distintos diámetros de poro que se pueden encontrar en un MOF) [24].	11
Figura 6.	Representación de grupos metal carboxilatos, las unidades orgánicas y su correspondiente SBU. Adaptado de Yagui y col. [54].	12
Figura 7.	Síntesis de MOF-235 a partir de ácido tereftálico y $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. En la estructura del MOF-235, los puntos de colores representan los siguientes átomos: hierro (azul), oxígeno (rojo), cloro (verde), carbono (gris oscuro) [71].	14
Figura 8.	Estructura del MOF-235 ($[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{DMF})_3][\text{FeCl}_4]$), donde $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$ es el ácido tereftálico y DMF es la N,N-dimetilformamida [72].	14
Figura 9.	Clasificación de los tipos de isothermas en fase sólido-líquido [80].	19
Figura 10.	Material de partida y etapas del proceso de preparación del carbón activado: a) semilla de aguaje, b) partículas de semilla de aguaje secas, c) impregnación con ácido fosfórico, d) secado a 80°C , e) tratamiento térmico a 600°C , f) filtrado y g) separación por tamaños.	24
Figura 11.	Esquema de funcionalización de un carbón activado por el método de reducción química, adaptado de Liu y col [85] y Masakuza y col [86].	26
Figura 12.	Sistema de aislamiento para la preparación de la sal de diazonio y carbón funcionalizado.	26
Figura 13.	Sistema de preparación del armazón metal orgánico MOF-235.	28
Figura 14.	Sistema de preparación del material compuesto CAF-X-MOF.	29
Figura 15.	Mecanismo de reacción de la DMA con ninhidrina en medio básico.	34
Figura 16.	Comparación de las isothermas de sorción de N_2 según el método B.E.T, agrupados de acuerdo la secuencia de preparación del composite a) CA, b) CAF y c) CAF-MOF.	43

Figura 17. Comparación de las isotermas de sorción de N ₂ según el método B.E.T. de cada carbón activado y sus posteriores modificaciones a) serie 0,75; b) serie 1,25 y c) serie 1,5.	44
Figura 18. Esquema de la formación del enlace C-C durante el proceso de funcionalización del carbón activado. Adaptado de Liu y col. [85].	45
Figura 19. Distribución de poro de las muestras de carbones de las series a) 0,75, b) 1,25 y c) 1,5.	48
Figura 20. Espectros FTIR comparativos de las muestras de carbón activado CA-0,75; CA-1,25 y CA-1,5.	50
Figura 21. Espectros FTIR comparativos de las muestras de carbón activado funcionalizado CAF-0,75; CAF-1,25 y CAF-1,5.	51
Figura 22. Espectro FTIR del MOF-235 [81].	52
Figura 23. Espectros FTIR comparativos de los materiales compuestos CAF-0,75-MOF, CAF-1,25-MOF y CAF-1,5-MOF.	53
Figura 24. Micrografía SEM de los carbones activados a) CA-0,75, b) CA-1,25 y c) CA-1,5 cada muestra se presenta con dos aumentos, bajos aumentos (izquierda) y altos aumentos (derecha).	56
Figura 25. Micrografías SEM de los carbones activados funcionalizados a) CAF-0,75 b) CAF-1,25 y c) CAF-1,5, cada muestra se presenta con dos aumentos, bajos aumentos (izquierda) y altos aumentos (derecha).	57
Figura 26. Micrografía SEM de los materiales compuestos a) CAF-0,75-MOF, b) CAF-1,25-MOF, c) CAF-1,5-MOF cada muestra se presenta con dos aumentos, bajos aumentos (izquierda) y altos aumentos (derecha).	58
Figura 3. Modelo estructural del MOF-235: a) representa al carboxilato de óxido de hierro, b) 1,4 bencenodicarboxilato y c) estructura cristalina (donde Fe=esfera azul, C= esfera negra y O= esfera roja, Cl=celeste).	60
Figura 28. Análisis termogravimétrico de los carbones activados CA-0,75 y CA-1,5.	62
Figura 29. Análisis termogravimétrico de los carbones funcionalizados CAF-0,75; CAF-1,25 y CAF-1,5.	64
Figura 30. Análisis termogravimétrico del MOF-235.	65
Figura 32. Análisis termogravimétrico los adsorbentes CA-0,75; CAF-0,75 y CAF-0,75-MOF.	66
Figura 32. Difractograma de rayos X del carbón activado en sus distintos grados de impregnación CA-0,75, CA-1,25 y CA-1,5.	68
Figura 33. Difractogramas de rayos X de la serie CAF-0,75; CAF-1,25 y CAF-1,5.	68
Figura 34. Difractogramas de rayos X de los materiales compuestos CAF-0,75-MOF; CAF-1,25-MOF y CAF-1,5-MOF.	69

Figura 35. Difractograma del compuesto metal-orgánico MOF-235 reportado por Beltrán y col. [81].	70
Figura 36. Comparación del punto de carga cero por grado de impregnación a) CA-0,75 con CAF-0,75 b) CA-1,25 con CAF-1,25 y c) CA-1,5 con CAF-1,5.	72
Figura 37. Espectro de absorbancia UV-VIS de las muestras derivadas de DMA a distintas concentraciones.	73
Figura 38. Amplificación del espectro de absorbancia a 323 nm del derivado de DMA a distintas concentraciones.	73
Figura 39. Mecanismo de formación de DMA en medio básico.	76
Figura 40. Cinéticas de adsorción de, a) carbón activado, b) carbón activado funcionalizado y c) composite, condiciones de ensayo: $C_i=500$ ppm DMA, relación masa de adsorbente:volúmen de solución=15 mg:10 mL DMA.	78
Figura 41. Cinética comparativa de la adsorción del carbón activado y sus correspondientes modificaciones a) serie CA-0,75 b) serie CA-1,25 y c) serie CA-1,5 condiciones de ensayo: $C_i=500$ ppm DMA, relación masa de adsorbente:volúmen de solución=15 mg:10 mL DMA.	79
Figura 42. Isotermas de adsorción a 25°C del carbón activado y sus correspondientes modificaciones a) serie CA-0,75 b) serie CA-1,25 y c) serie CA-1,5.	85
Figura 43. Isotermas de adsorción a 25°C agrupadas según el tipo de material a) carbón activado, b) carbón activado funcionalizado y c) composite.	86

INDICE DE TABLAS

Tabla 1.	Propiedades fisicoquímicas de la dimetilamina (DMA) [9].	4
Tabla 2.	Valores máximos de exposición de DMA.	5
Tabla 3.	Clasificación de las isotermas de adsorción adaptado de Giles y col. [80].	18
Tabla 4.	Cantidad de materia prima usada en la preparación de carbón activado (CA).	23
Tabla 5.	Compuestos usados para la preparación de sal de diazonio.	27
Tabla 6.	Compuestos usados para la funcionalización del carbón activado.	27
Tabla 7.	Compuestos usados para la preparación del MOF-235.	28
Tabla 8.	Relación de bases utilizadas para la titulación Boehm.	32
Tabla 9.	Compuestos usados para la derivatización de DMA.	34
Tabla 10.	Resultados de la preparación del carbón activado.	37
Tabla 11.	Resultados de la preparación del carbón activado funcionalizado.	37
Tabla 12.	Preparación del MOF-235.	38
Tabla 13.	Materiales empleados en la preparación del CAF-MOF por el método de incorporación mediante rotaevaporación.	39
Tabla 14.	Materiales empleados en la preparación del CAF-MOF por el método de síntesis directa.	39
Tabla 15.	Resultado del análisis textural de los materiales adsorbentes.	42
Tabla 16.	Grupos funcionales presentes en las muestras de carbón activado (CA).	50
Tabla 17.	Grupos funcionales presentes en las muestras de carbón activado funcionalizado (CAF).	51
Tabla 18.	Grupos funcionales identificados en la muestra de MOF-235 [81].	52
Tabla 19.	Grupos funcionales presentes en los composites (CAF-MOF).	53
Tabla 20.	Composición química por el método EDX para los materiales adsorbentes.	61
Tabla 21.	Rango de temperaturas y porcentaje de pérdida de peso obtenidos del análisis TGA para los carbones activados.	63
Tabla 22.	Rangos de temperaturas y porcentaje de pérdida de peso obtenida del análisis TGA para los carbones activados funcionalizados.	64
Tabla 23.	Registro de pérdida de peso del análisis TGA para el MOF-235.	65

Tabla 24. Rangos de temperatura y porcentajes de pérdida de peso obtenidos del análisis TGA para los carbones CA-0,75; CAF-0,75 y CAF-0,75-MOF.	67
Tabla 25. Cantidad de grupos funcionales en $\text{mmH}^+/\text{g}_{\text{adsorbente}}$ en las muestras de carbón activado y carbón activado funcionalizado.	70
Tabla 26. Datos experimentales de cinética de adsorción del carbón activado en sus distintos grados de impregnación.	76
Tabla 27. Datos experimentales de cinética de adsorción para el carbón activado funcionalizado en sus distintos grados de impregnación.	76
Tabla 28. Datos experimentales de cinética de adsorción del material compuesto en sus distintos grados de impregnación.	77
Tabla 29. Resultados del modelamiento de datos experimentales según las ecuaciones de Pseudo primer orden y Pseudo segundo orden.	80
Tabla 30. Parámetros cinéticos y coeficientes de correlación obtenidos con los modelos de Elovich y Difusividad Intraparticular.	81
Tabla 31. Capacidad de adsorción de los carbones activados a distintas concentraciones en equilibrio.	84
Tabla 32. Capacidad de adsorción de los carbones activados funcionalizados a distintas concentraciones en equilibrio.	84
Tabla 33. Capacidad de adsorción para los composites a distintas concentraciones en equilibrio.	84
Tabla 34. Constantes y modelos de correlación de los modelos a 25 °C según Freundlich y Langmuir.	87
Tabla 35. Constantes y coeficientes de correlación a 25°C según los modelos Elovich y Temkin.	88
Tabla 36. Constantes y coeficientes de correlación a 25 °C según los modelos de Dubinin-Radushkevich y Redlich-Peterson).	89

I. INTRODUCCIÓN

Todas las industrias necesitan agua para sus procesos productivos, estos generan indefectiblemente efluentes líquidos y gaseosos [1] los cuales pueden contener sustancias contaminantes, algunas muy nocivas, tanto para el ser humano como para el medio ambiente [2].

Las compañías dedicadas a la producción de insumos químicos como Chemours Company [3], y Therma Scientific [4] así como artículos científicos, elaborados por Helali y col. [5] y Baliño y col. [6], reportan la presencia de metilamina (MA), dimetilamina (DMA) y trimetilamina (TMA) en muchas aplicaciones comerciales. TMA por su fuerte olor a pescado en bajas concentraciones es usado como gas odorante, además MA y DMA son ampliamente usados en la industria textil, farmacéutica y agrícola [7]. De este grupo, la DMA es uno de los contaminantes más importantes presentes en los efluentes acuosos de las industrias mencionadas. Según el Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo de España, el valor límite admisible de exposición corta (VLA-EC) es 5 ppm ($9,4 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$), mientras que el valor límite admisible de exposición diaria (VLA-ED) es 2 ppm ($3,8 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$) [8 y 9]. Por otro lado, según la Administración de la Seguridad y Salud de los Estados Unidos (OSHA) se reporta un límite de exposición permisible en un tiempo promedio de $8\text{h}\cdot\text{día}^{-1}$ (PEL-TWA) de DMA es 10 ppm ($18 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$) [10].

La mayoría de contaminantes son eliminados mediante procesos de tratamiento de aguas residuales, sin embargo, la etapa de desinfección en el tratamiento puede causar una reacción contraproducente y formar otros contaminantes más tóxicos. Este es el caso de la desinfección de aguas contaminadas con DMA que pueden generar un compuesto más tóxico denominado N-nitrosodimetilamina (NDMA) en presencia del radical nitrito en medio ácido [11]. La NDMA se encuentra en la lista de los contaminantes prioritarios de la Agencia para la Protección Ambiental (EPA) de EE.UU. y muestra un nivel de riesgo de cáncer a concentraciones tan bajas como $0,7 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ [12 y 13]. Esto revela que la nitrosación de DMA genera un incremento en la toxicidad debido a su transformación en NDMA, por lo que es preferible disponer adecuadamente la DMA antes que forme NDMA. Por lo tanto, se justifica el estudio de nuevos métodos de eliminación o disposición de la DMA para evitar su transformación en NDMA.

Entre los métodos reportados para la disposición de DMA están, la descomposición de DMA en estado gaseoso aplicando una técnica a base de descarga dieléctrica (DBD) [7], biodegradación usando carbón activado y bacterias (*Paracoccus sp.* y *Arthrobacter sp.*) [14], la mineralización (degradación a compuestos más simples) y la adsorción con resinas [5]. Sin embargo, estudios sobre la formación de la NDMA indicaron que la mayoría de los métodos son poco eficaces [12 y 15], dando lugar a que se desarrollen métodos alternativos más efectivos para controlar la concentración de la DMA.

Adicionalmente, en un estudio realizado por Hu y col. [15], se encontró un comportamiento excepcional en la retención de DMA utilizando resinas de intercambio iónico que contenían grupos funcionales sulfónicos ($-SO_3H$), el cual tendría una especial fuerza de atracción sobre la dimetilamina.

Es conocido que el carbón activado (CA) es uno de los adsorbentes ampliamente empleados para tratar contaminantes en soluciones acuosas [16, 17], esto se debe a su reactividad química (variedad de grupos funcionales superficiales) y a su estructura altamente porosa. Sin embargo, el carbón activado no posee el grupo funcional sulfónico, que le confiere un buen comportamiento para la adsorción de DMA. Una forma de incorporar este grupo funcional en el carbón sería modificando su superficie de manera que se facilite la inserción de este grupo y de este modo mejorar la selectividad del CA, a este proceso se le conoce como funcionalización [18-20]. Otro método para adsorber DMA sería mediante la incorporación de un compuesto metal orgánico sobre el carbón activado funcionalizado. Este compuesto debe ser estable en soluciones acuosas, presentar una afinidad particular hacia ciertos compuestos orgánicos como la dimetilamina y además debe tener un tamaño de poro adecuado para adsorberla. Un material que reúne estas características sería el armazón metal orgánico MOF-235.

Para esta investigación se propone la preparación, caracterización y el uso de un material compuesto para la adsorción de DMA en base a carbón activado funcionalizado (CAF) con grupos funcionales sulfónicos y el armazón metal orgánico (MOF-235), con lo cual se busca aumentar la capacidad de adsorción de la DMA con respecto al carbón activado precursor.

II. OBJETIVOS

❖ Objetivo General

Estudio de la adsorción de dimetilamina (DMA) presente en soluciones acuosas, empleando un material compuesto a base de carbón activado funcionalizado con grupos sulfónicos (CAF) y un armazón metal orgánico (MOF).

❖ Objetivos Específicos

- ✓ Preparación del carbón activado a partir de la semilla de aguaje como material precursor y su funcionalización con grupos ($-SO_3H$) para obtener el carbón funcionalizado (CAF).
- ✓ Preparación del armazón organometálico (MOF) a partir de una sal de hierro, ácido tereftálico y dimetilformamida.
- ✓ Estudiar el método para la incorporación del MOF sobre el CAF y obtener el material compuesto CAF – MOF.
- ✓ Realizar la caracterización fisicoquímica de CA, CAF y CAF-MOF utilizando los métodos de análisis instrumental: FTIR, sorción de N_2 , SEM, EDX, DRX, TGA, punto de carga cero y titulación Boehm.
- ✓ Determinar la cinética de adsorción para obtener el tiempo de equilibrio y determinar los parámetros cinéticos mediante modelamiento matemático en cada material adsorbente.
- ✓ Obtención de las isothermas de adsorción y determinar la capacidad de adsorción en los tres tipos de materiales CA, CAF y CAF-MOF.

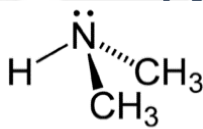
III. MARCO TEÓRICO

III.1. Dimetilamina (DMA)

Dimetilamina es una amina secundaria que está presente en forma natural en los fluidos biológicos, como la orina de los mamíferos, [21 y 22], los productos de descomposición de animales marinos [6], y los fluidos gástricos [23], como consecuencia de los procesos metabólicos endógenos. En su forma sintética se comercializa como gas comprimido o en solución acuosa al 40% o al 60% [9].

Sus propiedades fisicoquímicas se resumen en la Tabla 1, sin embargo, cabe resaltar su bajo $pK_b=3,32$, el cual nos indica que forma soluciones moderadamente alcalinas, y su alta presión de vapor, que indica que es un compuesto muy volátil. Este compuesto es ampliamente usado en la industria textil, como surfactante y aditivo para los colorantes, también se utiliza en la industria farmacéutica para la fabricación de tintes, depiladores, bronceadores y como agente surfactante en la fabricación de jabones; también es empleado como aditivo para insecticidas y fungicidas en la industria agrícola [7 y 9].

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas de la dimetilamina (DMA) [9].

Propiedad	Valor	Comentario
Peso Molecular PM	45,08 g/mol	
N° CAS	124-40-3	
Fórmula molecular	$(CH_3)_2NH$	En solución acuosa se protona formando un ácido conjugado
		
Solubilidad	Muy soluble en agua formando soluciones alcalinas ($pK_b=3,32$)	
Punto de fusión	-93 °C	
Punto de ebullición	7 °C	
Presión de vapor	170 KPa	Muy volátil en comparación con el agua $P_{H_2O}^{vap}=23,4KPa$
Densidad	1,6 veces la del aire	
Límite de explosibilidad	<2,8% y >14% de la concentración del aire	

En relación a su toxicidad; es nocivo por inhalación, extremadamente inflamable, irrita las vías respiratorias y la piel además existe riesgo de lesiones al tracto respiratorio [24]. La Tabla 2 muestra un resumen de los valores límites para la DMA recomendados por distintas instituciones que regulan la calidad en ambientes laborales, controlan los límites

máximos permisibles para los efluentes líquidos y emisiones gaseosas, así como los valores de estándares de calidad ambiental en zonas urbanas y rurales.

Tabla 2. Valores máximos de exposición de DMA.

Denominación	Cantidad (ppm)	Organización
VLA-EC ^α	5	Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo – España[9]
VLA-Ed ^β	2	Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo – España[9]
PEL-TWA ^γ	10	Administración de Seguridad y Salud Ocupacional – EE.UU.[24]
LP ^δ	10	Ministerio del Ambiente-Perú [25]

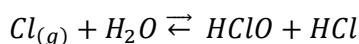
α: Valor límite admisible de exposición corta (15 minutos)

β: Valor límite admisible de exposición diaria 8h.d⁻¹

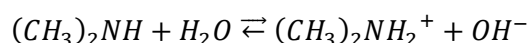
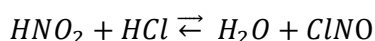
γ: Límite de exposición permisible en un tiempo promedio de 8h.d⁻¹

δ: Límite permisible en ambientes laborales de una jornada diaria de 8h y 40h semanales

No obstante, el principal riesgo es su potencial para generar otro compuesto contaminante más nocivo y cancerígeno conocido como N-nitrosodimetilamina (NDMA), que se forma por una reacción de nitrosación con soluciones ácidas que contienen el radical nitrito las cuales podría darse en la etapa de desinfección de los procesos de tratamientos de aguas potables y residuales [11], el posible mecanismo de reacción se muestra en la Figura 1. La NDMA forma parte de la lista de contaminantes prioritarios de la agencia para la protección ambiental (EPA) de EE.UU. cuyo valor máximo permitido en ambientes laborales es menor a 0,7 ng.L⁻¹ [12 y 13]. Este valor es bastante bajo si se compara con los valores permitidos para la DMA, lo cual revela que la reacción de oxidación de esta amina genera un gran incremento en la toxicidad debido a su transformación en NDMA.



Cloración en la etapa de desinfección



Protonación de DMA en agua

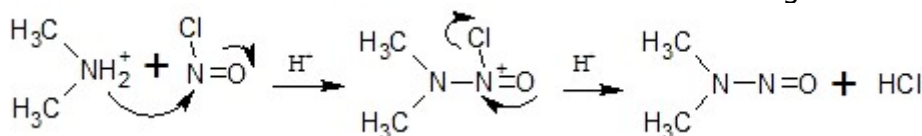


Figura 1. Mecanismo de formación de NDMA a partir de DMA.

III.2. Carbón Activado

El carbón activado es uno de los materiales adsorbentes más usados en el tratamiento de efluentes líquidos [16] y gaseosos [27], los cuales pueden contener sustancias peligrosas de naturaleza orgánica e inorgánica [28 y 29]. Su proceso de elaboración sigue una ruta física empleando vapor de agua o CO_2 generalmente a altas temperaturas o una ruta química, la cual hace uso de una base o un ácido seguido de un tratamiento térmico. La materia prima empleada como precursor generalmente es un material lignocelulósico, el cual se caracteriza por tener un alto contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina [30]. Entre estos precursores tenemos a la pepa de níspero [31], aceituna [32], semilla de aguaje [32 y 33], cáscara de coco [34] entre otros.

Su amplio uso como adsorbente se debe a su alta área superficial ($500\text{-}1500\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), su estructura principalmente microporosa y la presencia de una diversidad de grupos funcionales oxigenados superficiales como carbonilo, carboxilo, pirona, lactona, hidroxilo entre otros [17, 28 y 35] como se observa en la Figura 2. Los grupos funcionales le confieren muchas de sus propiedades de adsorción, la presencia de estos grupos depende tanto de la naturaleza del material precursor como del proceso de activación (agente activante y método de activación) [29].

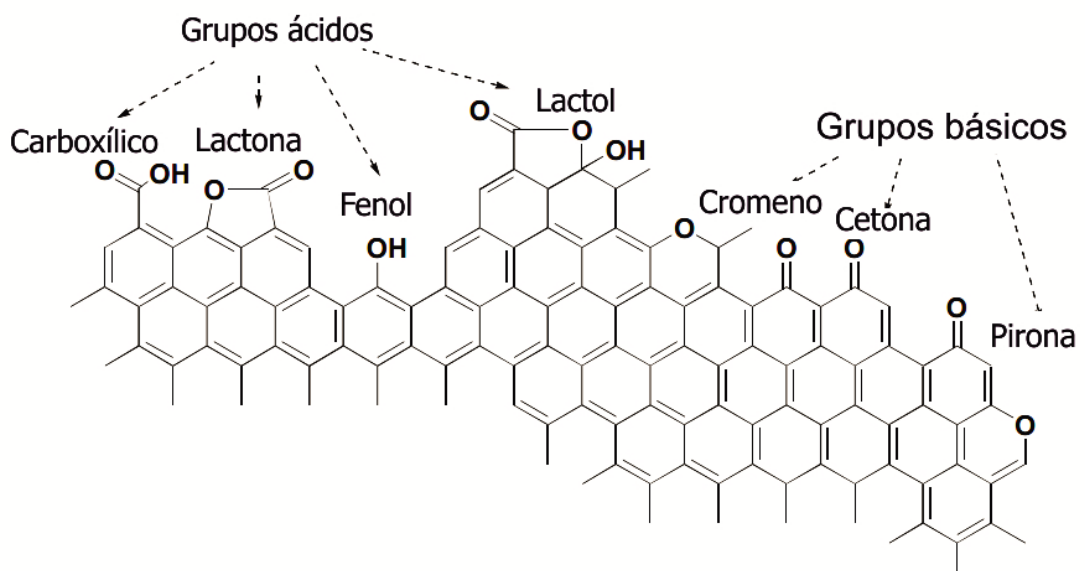


Figura 2. Representación esquemática de la superficie del carbón activado donde se muestran algunos de los grupos funcionales (ácidos y básicos) enlazados a una superficie de anillos aromáticos [36].

Sin embargo, estos grupos funcionales no favorecen lo suficiente la retención de ciertos compuestos orgánicos y algunos metales pesados, y en consecuencia el carbón activado presenta ciertas limitaciones respecto a la cantidad adsorbida de dichas sustancias, así como grado de especificidad hacia ellas. Esta dificultad hace necesario que se diseñen nuevos materiales a base de carbón, que posean tanto una mayor afinidad como una buena selectividad hacia el compuesto tóxico de estudio. En ese sentido las últimas investigaciones [37] se han centrado en la modificación de la naturaleza química y física del carbón activado para lograr obtener este propósito sobre compuestos orgánicos tales como fenol [38], p-nitrofenol [39], anilina y nitrobenzeno [40] e inorgánicos como Hg (II) [41], Cd (II) [42], Cr (VI) [43] y Cr (III) [44 y 45] de esta manera se logró optimizar el uso del carbón modificado resultante.

Un método de modificación conocido también como funcionalización se centra en el incremento, eliminación o introducción de uno o varios grupos funcionales sobre la superficie del carbón activado. Otro método permite el incremento del área superficial específica o la modificación de la distribución de la micro o meso porosidad, y un tercer método, implica la incorporación de elementos metálicos o metal orgánicos [28] con el propósito de incrementar la especificidad del material resultante o lograr un incremento de área superficial. También existen investigaciones que se centran en la modificación de las propiedades mecánicas del carbón activado como dureza y resistencia mecánica [29, 46 y 47] con el propósito de incrementar el tiempo de vida del material adsorbente durante su uso en reactores y columnas de adsorción.

III.3. Modificación del carbón activado

Existen diversas formas de clasificar los métodos de modificación del carbón activado, sin embargo, todas convergen en clasificarlas como física y química con algunas variantes en cada una: Bhatnagar y col. [29], por ejemplo, clasifican a los métodos de modificación en las siguientes categorías: tratamiento ácido, tratamiento básico, impregnación, tratamiento con microondas, tratamiento con ozono, tratamiento con plasma, modificación biológica, y otros diversos no clasificados entre los anteriores. Rivera y col. [17] clasifican a los métodos en cuatro grandes grupos: oxidación, sulfuración, nitrogenación y funcionalización con ligandos de coordinación. Shen y col. [35] dividen los métodos en: tratamiento ácido, amoníaco, térmico, microondas, plasma, ozonización, y otras variantes como la modificación de los poros con electrodos.

Finalmente, Yin y col. [28] clasificaron los métodos de modificación en tres grandes grupos: modificación química, física y biológica, como se muestra en la Figura 3.

Como se mencionó anteriormente las propiedades del carbón activado dependen de la naturaleza del precursor y del método de activación ya que a medida que aumenta la cantidad de grupos funcionales existirá una mayor posibilidad de formar enlaces dipolo-dipolo, enlaces de hidrógeno, enlaces covalentes, enlaces con ligandos de coordinación e intercambio iónico, al mismo tiempo que se promueve la naturaleza hidrofílica del adsorbente [35] y carácter quelante de la superficie del carbón activado. Por otro lado, cuando el adsorbato es un compuesto orgánico cuya estructura principal involucra anillos aromáticos, el mecanismo de adsorción se basa en las interacciones de los electrones $\pi - \pi$ del compuesto orgánico y los correspondientes a la superficie gráfica del carbón activado [29].

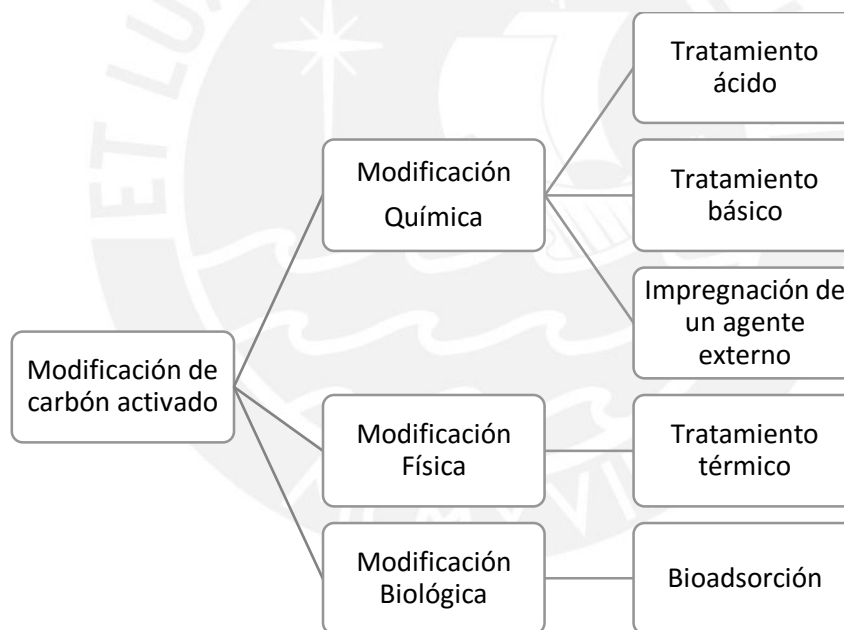


Figura 3. Categorías de modificación de carbón activado según Yin y col. [28].

La modificación ácida está asociada a la oxidación de la superficie microporosa del carbón activado incrementando los grupos funcionales oxigenados y se crea principalmente por dos mecanismos: oxidación seca, la cual involucra el uso de gases oxidantes como CO_2 o vapor de agua a altas temperaturas ($>700^\circ\text{C}$), y oxidación húmeda que involucra el uso de un tratamiento con una solución ácida [35] como el ácido sulfúrico [48], ácido nítrico [49] o persulfato de amonio [50]. Estos tratamientos le confieren, al carbón activado, una alta especificidad hacia la adsorción de cationes de metales pesados como

el Hg (II), Cd (II) así como a otros más ligeros Cr (III) y Cr (VI) , Zn (II), Fe (II), Cu (II) y Ni(II), dependiendo del tratamiento ácido o proceso de oxidación aplicado [27].

Entre los tratamientos básicos está el térmico utilizando un gas inerte (H_2 , N_2 o un gas noble) a temperaturas moderadas entre 400 y 900 °C, el cual se basa en la modificación de los grupos superficiales oxigenados dejando la superficie microporosa libre de estas confiriendo un carácter básico al adsorbente [29 y 51]. Otro tratamiento comúnmente usado es el uso de amoníaco a temperaturas altas (~900 °C) [52], así como una oxidación con ácido nítrico con un posterior tratamiento en hidróxido de sodio [43 y 53]. Este tipo de materiales de carácter básico, con menos grupos funcionales oxigenados superficiales tiene un particular uso en la adsorción de compuestos orgánicos aromáticos.

Finalmente, la impregnación con un agente externo implica la incorporación de elementos metálicos, surfactantes, materiales poliméricos o compuestos organometálicos sobre la superficie del carbón activado, los cuales no necesariamente están asociados con un cambio del pH, ni el incremento o modificación de un grupo funcional [28].

Existen tres formas por las cuales el proceso de impregnación optimiza la capacidad de adsorción del carbón activado: en la primera se optimiza la capacidad de adsorción mediante el uso de metales, mientras que, en la segunda esto se logra con la adición de redes metal orgánicas o materiales poliméricos. De ésta manera se promueve una actividad sinérgica debido a que el carbón activado usa sus grupos funcionales y su carácter básico o ácido para atraer moléculas mientras que el agente impregnado promueve una superficie microporosa adicional. Finalmente, la última recurre al uso de surfactantes, los cuales modifican la estructura porosa o el carácter ácido o básico del carbón promoviendo la accesibilidad del adsorbato a los sitios activos [28].

III.4. Armazones metal orgánicos

Los armazones metal orgánicos están formados por dos componentes principales: centros metálicos (alcalinos, alcalinos térreos, metales de transición o elementos raros) y ligandos orgánicos, los cuales generalmente son carboxilatos orgánicos politópicos (u otras moléculas similares con carga negativa). Ambos componentes están unidos por

medio de enlaces fuertes formando estructuras porosas en forma de armazones cristalinos. El tamaño específico de los poros se pueda variar cambiando el ligando orgánico con el que se une al metal [54 y 55].

Estos materiales poseen fuertes enlaces, un área superficial grande, disponibilidad de diversas unidades ligantes, baja densidad y una estructura geoméricamente definida, por lo que permiten que estos sólidos sean rígidos y altamente cristalinos [55]. En la Figura 4 se puede observar la representación esquemática de la síntesis de los MOF.

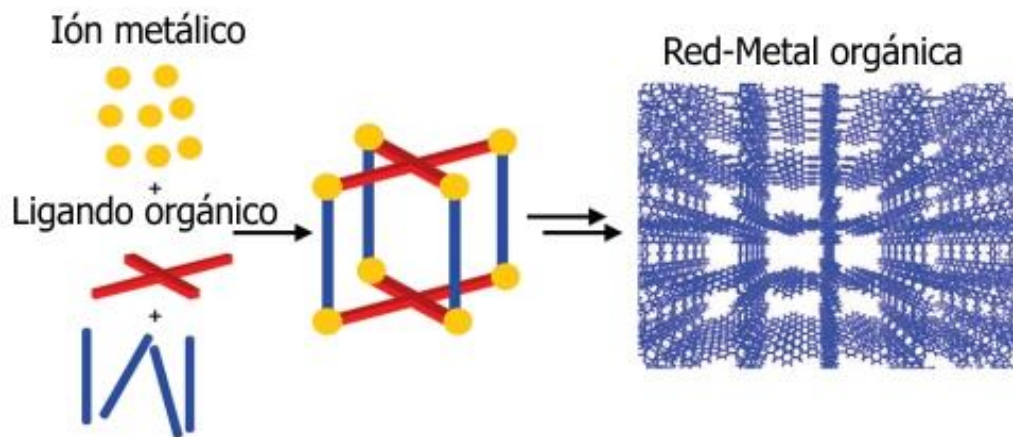


Figura 4. Esquema de la síntesis de los MOF: combinación entre un metal y una especie orgánica para formar la estructura reticular de los MOF. Adaptado de Yagui y col. [56].

Estos sistemas cristalinos presentan cavidades que pueden llegar a ser de dimensiones moleculares con tamaños del orden de los microporos e incluso mesoporosos (Figura 5). A su vez, algunos de ellos son estables en el aire a temperatura ambiente y otros pueden soportar temperaturas de hasta 450°C.

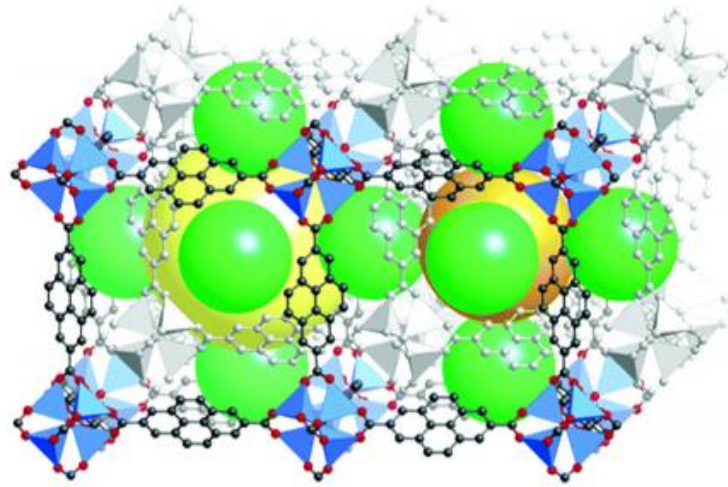


Figura 5. Representación esquemática de un MOF donde se aprecia la estructura reticular con grandes espacios de volumen libre (esferas de colores amarillo, naranja y verde que representan los distintos diámetros de poro que se pueden encontrar en un MOF) [24].

Consecuentemente la síntesis de los MOF no sólo requiere de una adecuada selección de las condiciones de preparación de los módulos deseados, sino también de aquellas que van a determinar el arreglo o forma cómo estos se juntan para construir el sólido final. De esta manera, el esqueleto tridimensional del MOF está constituido por la asociación de unidades secundarias de construcción (Secondary Building Units, SBU). Estas formas geométricas simples representan los aglomerados inorgánicos que están ligados conjuntamente por el componente orgánico para formar la estructura [57 y 58].

El éxito de una SBU se basa en la dirección y rigidez de las ligaciones, las cuales se deben mantener viables durante el proceso de formación de la estructura [15]. En la Figura 6 se presenta algunos ejemplos de SBU que son encontradas en los MOF [54].

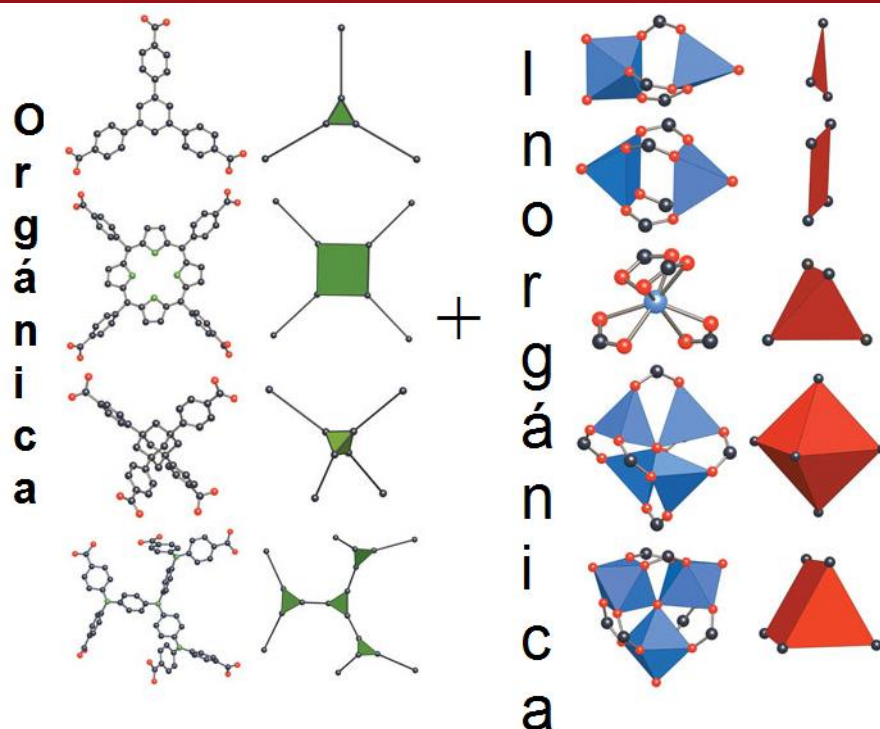


Figura 6. Representación de grupos metal carboxilatos, las unidades orgánicas y su correspondiente SBU. Adaptado de Yagui y col. [53].

Al unirse los bloques de construcción SBU, forman una red con características estructurales y topológicas particulares, dependiendo de la geometría, el grado de conectividad de la SBU y del ligando orgánico [59-62]. La expansión de las redes por medio de los ligandos orgánicos define los espacios vacíos dentro del sólido, además se pueden combinar los tipos de SBU para variar el volumen del poro, interconectarlos o reforzar las estructuras mediante un leve desplazamiento de la red [63].

Las posibles aplicaciones del MOF incluyen almacenamiento de gases como el hidrógeno y metano, separación molecular y uso como catalizador, por tanto, estos materiales pueden poseer cierta ventaja estructural sobre los materiales porosos tradicionales o reforzar las propiedades ya conocidas de otros adsorbentes como las zeolitas o carbón activado, creando un efecto sinérgico entre estos materiales [59, 64 y 65].

Los trabajos estudiados por Yagui y col. presentaron el diseño y síntesis del MOF-5 [66], uno de los primeros MOF's en ser estable y altamente poroso, así como el desarrollo de más de 2000 variedades que han sido utilizadas para el almacenamiento y separación de compuestos tóxicos, catálisis heterogénea, transporte controlado de fármacos y otros usos [54].

Dada las prometedoras propiedades de los MOF's actualmente las investigaciones se centran en comparar sus propiedades con otros adsorbentes ampliamente conocidos como las zeolitas y los carbones activados. Así Juan J. y col. [67] lo hicieron mediante métodos gravimétricos y volumétricos, al usar dos carbones activados y un MOF para la adsorción de H₂.

Paralelamente se ha investigado la preparación de materiales compuestos a base de MOF y otro adsorbente con la finalidad de estudiar el efecto sinérgico que podría tener la combinación de ambos materiales, así Bandosz y col. [68] sintetizaron un material compuesto de MOF-5 y óxido de grafeno, denominado MOF-5-GO, con la finalidad de adsorber amoníaco. El material obtenido mostró propiedades texturales singulares a nivel nanométrico, asimismo presentó una mayor adsorción en comparación al obtenido mediante un estudio teórico, sobre todo cuando los ensayos lo realizaron en presencia de humedad. Otra investigación desarrollada por Oliveira y col. [69] presentó el desarrollo de un material compuesto a base de carbón activado y un MOF, cuya fórmula es $\text{Ln}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, el cual fue utilizado en la adsorción de pesticidas en medios ácidos; para esta investigación ellos utilizaron un método *in situ* de síntesis hidrotérmica para lo cual introdujeron el carbón activado en la solución de síntesis del MOF variando las relaciones en peso de ambos componentes. Los resultados mostraron que todos los materiales compuestos presentaron mayores propiedades adsorbentes comparados con sus precursores, especialmente en medios ácidos.

Un aspecto importante en la selección de un MOF para formar un material compuesto es evaluar su resistencia a diferentes entornos, entre estos; altas temperaturas, medios ácidos, básicos, y otros, de manera que se mantengan íntegras sus propiedades fisicoquímicas. Así tenemos que muchos de los MOF reportados por otros investigadores, no son estables a temperatura ambiente e incluso en presencia de agua, sin embargo, presentan una alta área superficial y buena distribución de tamaños de poro. En ese contexto se ha escogido un compuesto metal orgánico que sea insoluble en agua (condición adecuada para su uso en la adsorción de DMA en sistemas acuosos), de manera que sea una alternativa para preparar materiales compuestos en combinación con el carbón activado. Para este trabajo se ha utilizado el MOF-235, el cual es un compuesto de hierro e iones tereftalato (provenientes de ácido tereftálico) que se prepara mediante síntesis solvotérmica en una solución de N,N-dimetilformamida (DMF)

y etanol a partir de ácido tereftálico y $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [70]. La Figura 7 muestra en forma esquemática el proceso de elaboración del MOF.

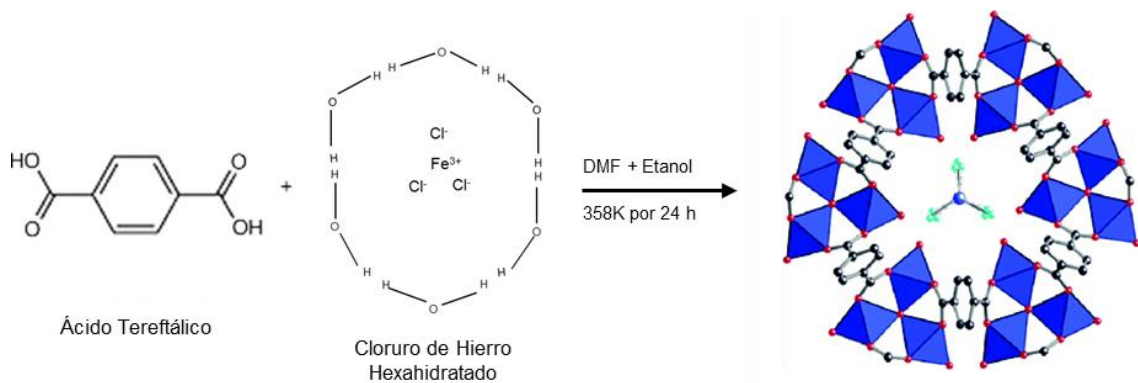


Figura 7. Síntesis de MOF-235 a partir de ácido tereftálico y $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. En la estructura del MOF-235, los puntos de colores representan los siguientes átomos: hierro (azul), oxígeno (rojo), cloro (verde), carbono (gris oscuro) [71].

Este MOF ya ha sido utilizado para la adsorción de colorantes como anaranjado de metilo y azul de metileno, mostrando capacidades de adsorción mayores en comparación con el carbón activado [70]. Por lo tanto, tiene afinidad por los compuestos orgánicos y puede ser adecuado para la adsorción de DMA, su estructura se muestra en la Figura 8.

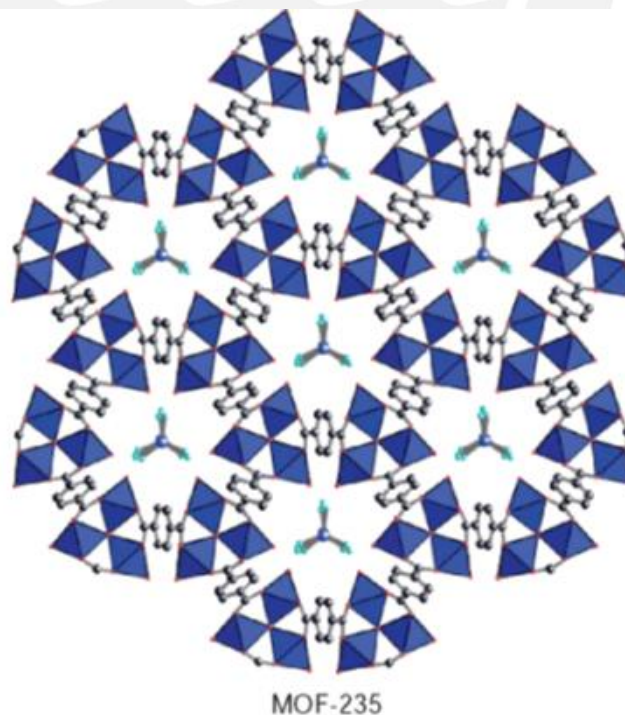


Figura 8. Estructura del MOF-235 ($[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{DMF})_3][\text{FeCl}_4]$), donde $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$ es el ácido tereftálico y DMF es la N,N-dimetilformamida [72].

III.5. Estudio de la adsorción

La adsorción es un fenómeno de superficie que involucra la transferencia de masa de un adsorbato (líquido o gas) sobre la superficie de un sólido poroso (adsorbente), generando una interacción sólido-líquido o sólido-gas por fuerzas intermoleculares.

Existen varias etapas durante el proceso de adsorción [73], la primera ocurre cuando una superficie sólida entra en contacto con el fluido, hay una interacción entre las fuerzas superficiales del sólido y las del fluido y se produce una transferencia de masa por difusión de los adsorbatos desde el seno del fluido hasta la superficie del adsorbente. En la siguiente etapa ocurre la transferencia de los adsorbatos en la superficie interna del adsorbente a través de los poros del material. Finalmente, ocurre la retención del adsorbato en el sitio activo y la energía de enlace dependerá del tipo de adsorción (físico o químico). De estas etapas la más lenta será la que determine el mecanismo de adsorción.

Para describir mejor el proceso de adsorción y los parámetros que lo gobiernan es necesario hacer un estudio de la cinética de adsorción, el cual está relacionado con la velocidad con la que se adsorbe un compuesto sobre la superficie de un sólido poroso. Dicho estudio permite determinar el tiempo necesario para que el adsorbato interactúe con el adsorbente en la interfase sólido-líquido hasta llegar al equilibrio y da información sobre la etapa determinante en el proceso de adsorción.

La cantidad removida de un adsorbato a un determinado tiempo se expresa a través de la capacidad de adsorción que se obtiene mediante la Ecuación 1.

$$q_t = \frac{V(C_0 - C_t)}{m} \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde, C_0 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) es la concentración inicial del adsorbato, C_t ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) es la concentración del adsorbato en el tiempo t , V (L) es el volumen de solución, m (g) es la masa del adsorbente y q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) es la capacidad de adsorción en el tiempo t . Las curvas cinéticas se determinan graficando el valor de q_t versus el tiempo de contacto t .

III.5.1. Modelos cinéticos

La descripción del proceso de adsorción a través del tiempo y los parámetros que lo gobiernan han sido estudiados bajo ciertos modelos matemáticos, los cuales se describen a continuación.

III.5.1.1. Modelo cinético de pseudo primer orden

Fue propuesto por Lagergen y col. [74] y asume que la fuerza impulsora de la adsorción es el gradiente entre la capacidad de adsorción del adsorbato en equilibrio (q_e) y la capacidad de adsorción obtenido en un tiempo t (q_t), este comportamiento está descrito por la Ecuación 2 y en su forma linealizada por la Ecuación 3 [75].

$$\frac{dq}{dt} = k_{ad}(q_e - q_t) \quad \text{Ecuación 2}$$

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2,303} t \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde, q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) y q_t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) son la capacidad de adsorción en el equilibrio y en un tiempo menor al tiempo de equilibrio, respectivamente, t (min) es el tiempo empleado en cada ensayo cinético y k_{ad} (min^{-1}) es la constante de velocidad de adsorción del modelo de pseudo primer orden.

III.5.1.2. Modelo cinético de pseudo segundo orden

Fue propuesto por Ho y col. [74] y propone que la capacidad de sorción es proporcional al número de sitios activos disponibles en el adsorbente [76]; se representa por la Ecuación 4 y en su forma linealizada por la Ecuación 5.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{Ecuación 4}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde, q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) y q_t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) son la capacidad de adsorción en el equilibrio y en un tiempo menor al tiempo de equilibrio, respectivamente, t (min) es el tiempo empleado en cada ensayo cinético y k_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) es la constante de velocidad de adsorción de pseudo segundo orden.

III.5.1.3. Modelo cinético de difusión intraparticular

Este modelo se basa en la teoría propuesta por Weber y Morris [77], según la cual el mecanismo de adsorción depende tanto de las características físico químicas del adsorbente como del proceso de transporte de masa o difusión, y está dada por la Ecuación 6

$$q_t = k_p \cdot t^{0.5} + C \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde, q_t es la capacidad de adsorción en el tiempo t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), t es el tiempo empleado en cada ensayo cinético y k_p es la constante de velocidad de adsorción intraparticular ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5}$). La gráfica q_t vs $t^{0.5}$ describe las diferentes etapas de adsorción. La curva inicial representa la difusión externa (interfase sólido-líquido), el siguiente tramo a la difusión interna o intraparticular, cuya pendiente se asocia al parámetro de difusión intraparticular k_{dif} , el último tramo corresponde a la adsorción del adsorbato en los sitios activos del adsorbente, finalmente C está asociado con el límite de la capa de transferencia de masa adsorbato-adsorbente [32, 74 y 78]

III.5.1.4. Modelo cinético de Elovich

Este modelo se usa para describir la quimisorción, se representa por la Ecuación 7 y en su forma linealizada por la Ecuación 8, [74 y 76].

$$\frac{dq_t}{dt} = a e^{-b \cdot q_t} \quad \text{Ecuación 7}$$

$$q_t = \left(\frac{1}{b}\right) \ln(a \cdot b) + \frac{1}{b} \ln(t) \quad \text{Ecuación 8}$$

Donde, q_t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) es la capacidad de adsorción en el tiempo, t (min) es el tiempo empleado en cada ensayo cinético, a ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) es la velocidad inicial de adsorción y b ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$) está relacionada con la extensión de la superficie y la energía de activación.

III.5.2. Isotermas de adsorción

La isoterma de adsorción es una expresión matemática que establece una relación a temperatura constante entre la cantidad adsorbida y la concentración o presión de equilibrio para los sistemas sólido-líquido y sólido-gas, respectivamente [79]. Los sistemas sólido-líquido son los sistemas más estudiados y los más complejos debido a

que las moléculas adsorbidas no necesariamente se empaquetan de manera ordenada y en una misma orientación, además los sitios de adsorción pueden ser ocupados indistintamente por el adsorbato o por el solvente, es decir puede existir una competencia entre ellos [32 y 78].

Para el sistema sólido-líquido la capacidad de adsorción q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) se obtiene mediante la Ecuación 9.

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad \text{Ecuación 9}$$

Donde, C_0 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) es la concentración inicial del adsorbato y C_e ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) es la concentración del adsorbato en equilibrio, V (L) es el volumen de solución, m (g) es la masa del adsorbente.

Existe una clasificación elaborada por Giles y col. [80] la cual se hace según el comportamiento de la capacidad de adsorción q_e vs la concentración en equilibrio C_e , y se muestra en la Tabla 3:

Tabla 3. Clasificación de las isotermas de adsorción adaptado de Giles y col. [80].

Tipo	Descripción
S	La adsorción aumenta cuando existe una mayor concentración del adsorbato
L	Es convexa y en altas concentraciones se dificulta la adsorción por una menor cantidad de sitios activos disponibles
H	Fuerte afinidad por el adsorbato a bajas concentraciones
C	Comportamiento lineal a bajas concentraciones con características de un sistema no competitivo

Los tipos de isotermas que se muestran en la Tabla 3 se subdividen en grupos 1, 2, 3,4 y 5 para predecir el comportamiento a altas concentraciones del adsorbato (Figura 9).

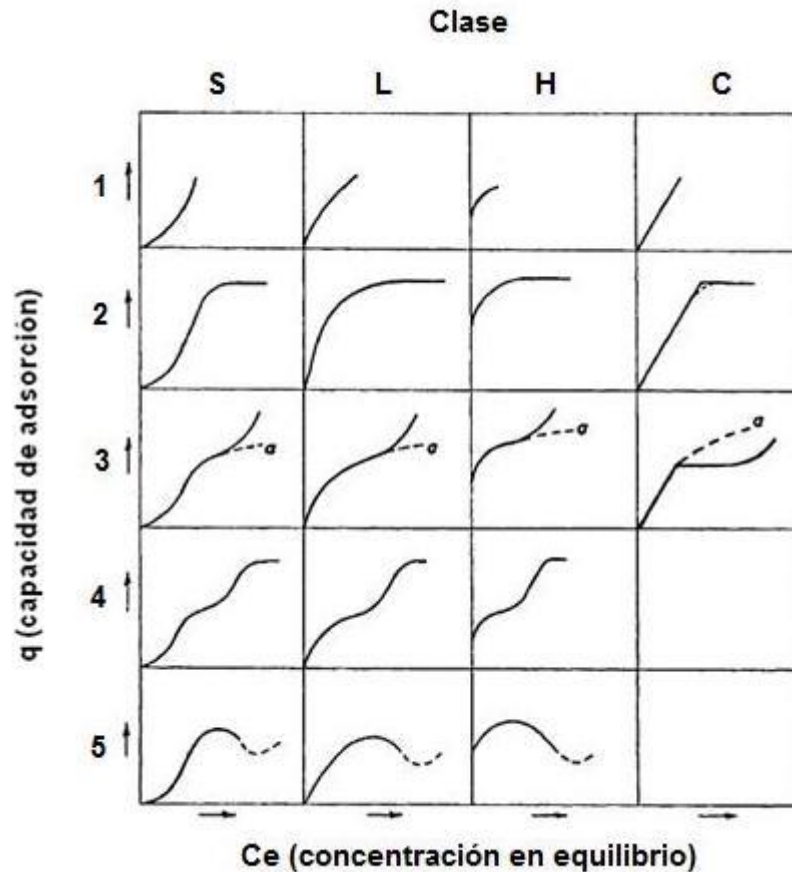


Figura 9. Clasificación de los tipos de isothermas en fase sólido-líquido [80].

Para explicar el comportamiento y los parámetros que gobiernan el proceso de adsorción se ha utilizado los siguientes modelos de isothermas: Langmuir, Freundlich, Elovich, Temkin, Rerdlich-Petterson y Dubinin-Radushkevich [79].

III.5.2.1. Isotherma de Freundlich

El modelo toma como base una superficie energéticamente heterogénea, donde los sitios de adsorción con la misma energía se encuentran agrupados en pequeñas áreas independientes y no equivalentes. Los sitios con la mayor afinidad al adsorbato son los que se ocupan primero [81]. La isoterma está descrita por la Ecuación 10 y en su forma linealizada por la Ecuación 11.

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \tag{Ecuación 10}$$

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \tag{Ecuación 11}$$

Donde, q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) es la cantidad de soluto absorbido en el equilibrio, C_e ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) es la concentración de soluto en la solución en el equilibrio, K_f ($\text{mg}^{-1-1/n}\cdot\text{L}^{1/n}\cdot\text{g}^{-1}$) y $1/n$ son las constantes de Freundlich y están relacionadas con la capacidad e intensidad de la adsorción, respectivamente.

III.5.2.2. Isotherma de Langmuir

Este modelo considera que la adsorción ocurre sobre una superficie homogénea con un número finito y definido de sitios activos energéticamente equivalentes que forman una monocapa [32]. Se considera que la adsorción es localizada, definida e independiente en cada sitio activo, sin ningún impedimento estérico entre las moléculas adyacentes. Se expresa mediante la Ecuación 12 y en su forma linealizada por la Ecuación 13 [81 y 82].

$$q_e = \frac{q_m C_e}{1 + b C_e} \quad \text{Ecuación 12}$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{b q_m C_e} \quad \text{Ecuación 13}$$

$$K_L = \frac{1}{b q_m C_e} \quad \text{Ecuación 14}$$

Donde, q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) es la cantidad de soluto retenido en el adsorbente en el equilibrio, C_e ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) es la concentración de soluto en la solución en el equilibrio, K_L ($\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$) representa la velocidad de adsorción de Elovich y q_m ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) y b ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$) son los parámetros de Langmuir relacionados a la máxima capacidad de adsorción y la energía de enlace de la adsorción, respectivamente.

III.5.2.3. Isotherma de Elovich

Este modelo asume que los sitios activos aumentan exponencialmente durante el proceso debido a un mecanismo de adsorción química, se expresa mediante la Ecuación 15 y en su forma linealizada por la Ecuación 16 [81].

$$\frac{q_e}{q_m} = K_E C_e e^{-\frac{q_e}{q_m}} \quad \text{Ecuación 15}$$

$$\ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right) = \ln(K_E q_m) - \frac{q_e}{q_m} \quad \text{Ecuación 16}$$

Donde, K_E ($L \cdot mg^{-1}$) es la constante de equilibrio del modelo, q_e ($mg \cdot g^{-1}$) es la cantidad del soluto adsorbido en el adsorbato en el equilibrio, C_e ($mg \cdot L^{-1}$) es la concentración de soluto en la solución en el equilibrio y q_m ($mg \cdot g^{-1}$) es la máxima capacidad de adsorción.

III.5.2.4. Isoterma de Temkin

El modelo considera que existe una distribución uniforme de la energía de adsorción del adsorbato hasta alcanzar un máximo valor, además considera que el calor de adsorción de todas las moléculas en la capa adsorbida disminuye linealmente con el aumento del recubrimiento del adsorbente debido a las interacciones adsorbato-adsorbente. Se expresa mediante la Ecuación 17 y en su forma linealizada por la Ecuación 18 [32].

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_T C_E) \quad \text{Ecuación 17}$$

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_T) + \frac{RT}{b} \ln(C_E) \quad \text{Ecuación 18}$$

Donde, R es la constante de los gases ideales expresada como $8,314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$, T (K) es la temperatura absoluta, b ($J \cdot mol^{-1}$) es la variación de la energía de adsorción, K_T ($L \cdot g^{-1}$) es la constante de equilibrio de Temkin, q_e ($mg \cdot g^{-1}$) es la cantidad del soluto retenido en el adsorbente en el equilibrio y C_E ($mg \cdot g^{-1}$) es la concentración de soluto en la solución en el equilibrio ($mg \cdot L^{-1}$).

III.5.2.5. Modelo de Dubinin-Radushkevich

Este modelo se basa en el concepto estadístico de la energía y considera una distribución gaussiana en una superficie heterogénea [83]; además explica que para un determinado adsorbente y diferentes adsorbatos existe un mismo potencial que implica la adsorción de volúmenes iguales y se expresa mediante las Ecuaciones 19-22 [81].

$$q_e = q_s e^{-B_{DR} \varepsilon^2} \quad \text{Ecuación 19}$$

$$\ln(q_e) = \ln(q_s) - B_{DR} \cdot \varepsilon^2 \quad \text{Ecuación 20}$$

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_E}\right) \quad \text{Ecuación 21}$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B_{DR}}} \quad \text{Ecuación 22}$$

Donde: q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) es la cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio, C_e ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) es la concentración de soluto en la solución en el equilibrio, q_s ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) es la máxima capacidad de adsorción, ε y B_{DR} ($\text{mol}^2\cdot\text{kJ}^{-2}$) son constantes isotérmicas de Dubinin-Radushkevich, E ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) es la energía media de adsorción y R constante de los gases ideales expresando como $8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

III.5.2.6. Modelo de Redlich-Peterson

El modelo de Redlich-Peterson toma en cuenta los modelos isotérmicos de Freundlich y Langmuir, y el cual asume que el mecanismo de adsorción es una combinación y no sigue un comportamiento ideal de monocapa. El parámetro β toma valores entre 0 y 1. Cuando β es igual a 1 la ecuación se transforma en el modelo de Langmuir pero cuando β es igual a 0 esta se transforma en la ley de Henry de equilibrio, este valor debe calcularse por iteración de manera que se encuentre una correlación máxima, el modelo se expresa por la Ecuación 23 y en su forma linealizada por la Ecuación 24.

$$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + (\alpha C_e)^\beta} \quad \text{Ecuación 23}$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_{RP}} + \frac{\alpha^\beta}{K_{RP}} C_e^\beta \quad \text{Ecuación 24}$$

Donde, K_{RP} ($\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$) y α ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$) $^\beta$ son constantes del modelo de Redlich-Peterson, β es un valor numérico entre 0 y 1, q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) es la capacidad de adsorción en el equilibrio y C_e ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) es la concentración del soluto en el equilibrio.

IV. PARTE EXPERIMENTAL

IV.1. Preparación de carbón activado (CA)

El carbón activado se preparó a partir de semilla de aguaje (material precursor), proveniente del Departamento de Ucayali-Perú, por el método de activación química, utilizando ácido fosfórico (H_3PO_4 al 85%) como agente activante [5] y variando la razón de impregnación en masa (agente activante/material precursor) entre 0,75 y 1,5 $g_{H_3PO_4}/g_{precursor}$ (Tabla 4).

Tabla 4. Cantidad de materia prima usada en la preparación de carbón activado (CA).

Muestra	Material Precursor (g)	Agente Activante (g)	m H_3PO_4 /m precursor
CA-0,75	25,08	19,35	0,75
CA-1,25	25,0	31,25	1,25
CA-1,50	25,5	38,25	1,5

El proceso de elaboración se dividió en varias etapas:

Pre-tratamiento, el material precursor fue sometido a un proceso de limpieza, para eliminar los restos de materia orgánica realizando varios lavados. Posteriormente se realizó un secado por 24h en una estufa a $80^\circ C$ y finalmente se fraccionó a tamaños de partícula entre 7 cm hasta 0,5 cm.

Impregnado: una vez reducido el diámetro promedio de semilla de aguaje se pesó alrededor de 25 g de este y se mezcló con una solución de 100 mL de ácido fosfórico cuya concentración varió de acuerdo con la razón de impregnación usada (Tabla 4); esta mezcla se mantuvo en agitación constante a una temperatura menor a $100^\circ C$ por un periodo cercano a 3h.

Secado: la mezcla se colocó primero en un rotaevaporador en vacío y luego en un horno por encima de $100^\circ C$, para eliminar la mayor cantidad de agua fisisorbida dejando solo una capa superficial del agente activante sobre el material precursor.

Tratamiento térmico: se realizó en un horno (Relés, modelo HL/DT serie 369-11) a 600°C utilizando tres rampas de calentamiento, a saber, 100°C por 30 min, 300°C por 30 min y 600°C por 60 min en una atmósfera inerte empleando un flujo de N₂ de 150mL.min⁻¹ y una velocidad de calentamiento de 10 °C.min⁻¹, seguido de un enfriamiento por 12h hasta temperatura ambiente.

Lavado: los carbones activados fueron lavados con agua destilada varias veces con agitación constante a ~ 80°C y aplicando una posterior filtración al vacío.

Secado y tamizado: los carbones activados fueron secados en una estufa a 80°C y finalmente se homogenizó en tamaño de partícula empleando tamices con diámetros entre 125 y 250 micrómetros.

A continuación, se muestra el material de partida y el material tratado en sus diferentes etapas hasta obtener como producto final el carbón activado separado por tamaños de partícula (Figura 10).

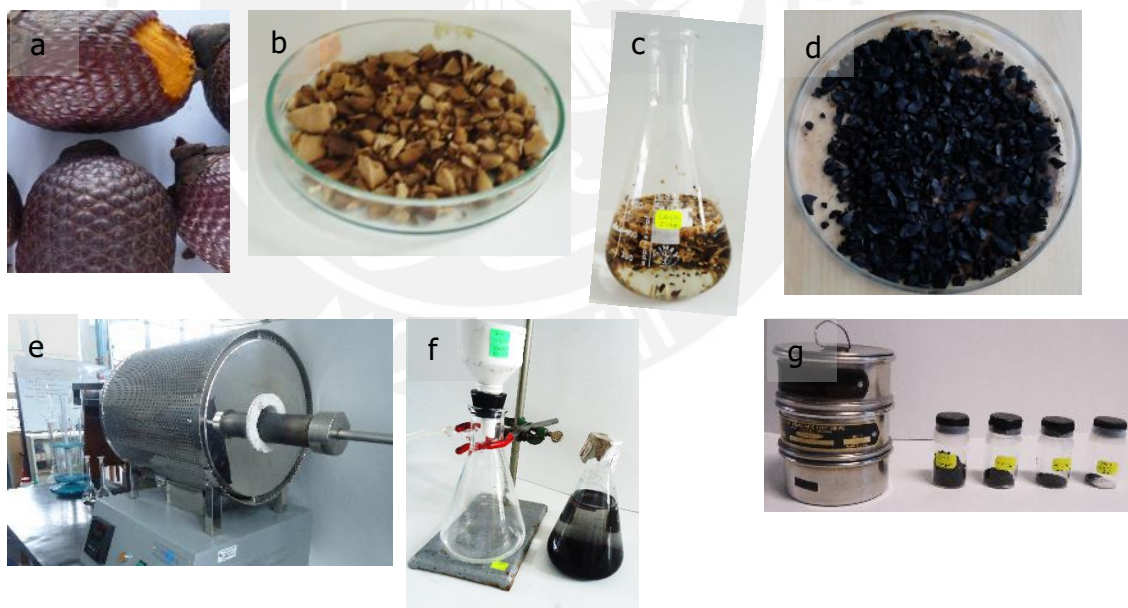


Figura 10. Material de partida y etapas del proceso de preparación del carbón activado: a) semilla de aguaje, b) partículas de semilla de aguaje secas, c) impregnación con ácido fosfórico, d) secado a 80°C, e) tratamiento térmico a 600°C, f) filtrado y g) separación por tamaños.

IV.2. Funcionalización del carbón activado (CAF)

Los métodos comúnmente utilizados para incorporar al grupo sulfónico sobre el CA son: mediante la activación de un precursor con ácido sulfúrico, según lo mencionado en las investigaciones de Shen y col. [35] y de acuerdo a una activación química o física seguido de un posterior tratamiento con ácido sulfúrico, de acuerdo a lo investigado por Hara y col. [84]. Ambos muestran una pobre incorporación del grupo sulfónico ($-\text{SO}_3\text{H}$), la cual fue atribuida a la inercia química del carbón activado.

Para este estudio la funcionalización del CA se realizó mediante la reacción de reducción del 4-sulfonato bencenodiazonio (sal de diazonio) usando ácido hipofosforoso como agente reductor para formar un radical arilo, el cual se une a la superficie del carbón activado por medio de un enlace carbono-carbono, [18, 19 y 85]. La sal de diazonio es inestable a temperaturas mayores a 10°C y reacciona con el agua del medio ambiente, por lo que es necesario sintetizarla minutos antes de la funcionalización y mantenerla a temperaturas menores a 10°C .

La preparación de la sal de diazonio se realizó por diazotación del ácido 4-aminobencenosulfónico (ácido sulfanílico) [19] usando HCl y NaNO_2 (Tabla 5). Con este fin se añadió 6,5 g de ácido sulfanílico p.a. a 37,5 mL ácido clorhídrico 1M en un balón de 200 mL, la mezcla se mantuvo en constante agitación a una temperatura menor a 10°C a la que se denominó temperatura de funcionalización (TF). Paralelamente, se enfrió 47,5 mL de una solución acuosa 1M de nitrito de sodio a la TF la cual fue adicionada lentamente a la mezcla anterior. La mezcla resultante se dejó reaccionar en constante agitación por un periodo de 50 min, al término del cual fue filtrada al vacío manteniendo la TF, y el producto así obtenido fue lavado con 3 L de agua helada hasta obtener un sólido pastoso blanco.

Para realizar la funcionalización del carbón activado se utilizó los reactivos indicados en la Tabla 6, siguiendo el procedimiento descrito a continuación: Se mezcló 1,0 g CA con 100 mL de una solución acuosa de etanol al 50% en volumen manteniendo agitación constante a la TF. Inmediatamente se trasvasó 6 g de Sal de diazonio sobre la mezcla anterior para luego agregar 100 mL de ácido hipofosforoso p.a. a la TF en dos partes, los primeros 50 mL al inicio de la reacción agitando luego por 30 min, al finalizar este tiempo se agregó los 50 mL restantes dejando en agitación por 30 min adicionales.

Posteriormente, se filtró al vacío y el sólido recuperado (CAF) se lavó con agua destilada controlando el pH de la solución filtrada, hasta registrar un pH igual a 3; finalmente el CAF se secó en una estufa a 80°C por un periodo de 24 h.

Un esquema de la reacción de funcionalización se presenta en la Figura 11, donde se aprecia el radical arilo sulfónico enlazado por un enlace C-C sobre la superficie del carbón activado.

En la Figura 12 se observa el sistema de aislamiento requerido para la síntesis de la sal de diazonio y la posterior funcionalización controlando la temperatura cada 15 min.

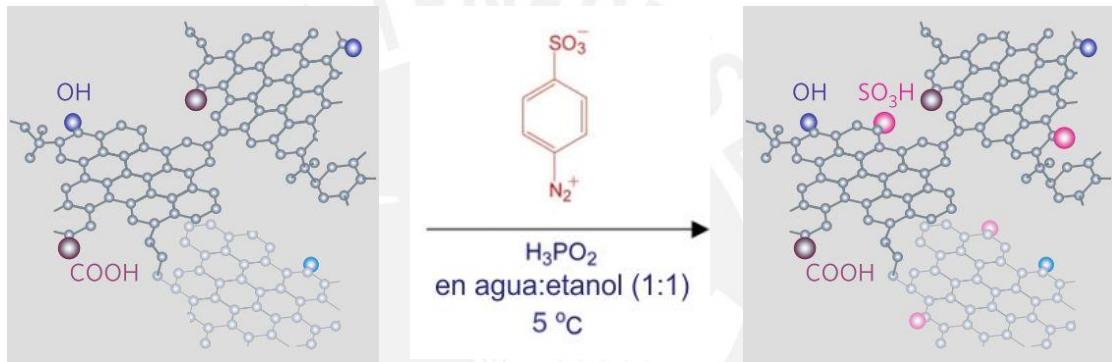


Figura 11. Esquema de funcionalización de un carbón activado por el método de reducción química, adaptado de Liu y col [83] y Masakuza y col [86].



Figura 12. Sistema de aislamiento para la preparación de la sal de diazonio y carbón funcionalizado.

Tabla 5. Compuestos usados para la preparación de sal de diazonio.

Compuesto	Fórmula	CAS	Apariencia	Características
Ácido sulfanílico	$C_6H_7NO_3S$	121-57-3	Sólido blanco	Irritante
Ácido clorhídrico	HCl	7647-01-0	Líquido incoloro	Corrosivo
Nitrito de sodio	$NaNO_2$	7632-00-0	Sólido blanco	Comburente

Tabla 6. Compuestos usados para la funcionalización del carbón activado.

Compuesto	Fórmula	CAS	Apariencia	Características
Sal de diazonio	$SO_3Ar-N_2^+Cl$	--	Sólido blanco	Reactivo
Ácido hipofosforoso	H_3PO_2	--	Líquido incoloro	Corrosivo
Etanol	C_2H_5OH	64-17-5	Líquido incoloro	Inflamable
Acetona	C_3H_6O	67-64-1	Líquido incoloro	Inflamable e irritante
Agua	H_2O	--	Líquido incoloro	--

IV.3. Preparación del armazón metal orgánico (MOF-235)

El armazón metal orgánico utilizado en este trabajo de investigación es el MOF-235, el cual se preparó teniendo como referencia el trabajo de Haque y col. [70]. Se empleó la síntesis solvotérmica utilizando cloruro férrico hexahidratado como fuente de metal de aporte, ácido tereftálico como ligando orgánico y N,N-dimetilformamida (DMF) como solvente (Tabla 7).

El procedimiento fue el siguiente: se introdujo 0,2 g de ácido tereftálico en 60 mL de dimetilformamida (DMF), y se agitó por 10 min hasta obtener una solución homogénea, luego se agregó 0,2 g de cloruro férrico bajo agitación hasta disolver todo el sólido. Posteriormente, se tomó una alícuota de 30 mL de esta solución, la cual fue colocada en un tubo Schlenk y se agregó dicha a mezcla 30 mL de etanol; la mezcla final se mantuvo en agitación constante por 24 h a una temperatura de 80°C. Finalizado este tiempo el sólido fue separado por centrifugación y lavado con una mezcla etanol:DMF en relación 1:1 por triplicado. El secado se realizó en una estufa a 150°C por 12 h con el objetivo de eliminar el solvente de la superficie del sólido [70].

En la Figura 13 se muestra el sistema de preparación del MOF-235, donde se usó silicona líquida para mantener los tubos de reacción a la temperatura de reacción, y un agitador

magnético para garantizar el buen mezclado de los componentes, el control de temperatura se realizó manualmente cada 15 min con un termómetro.

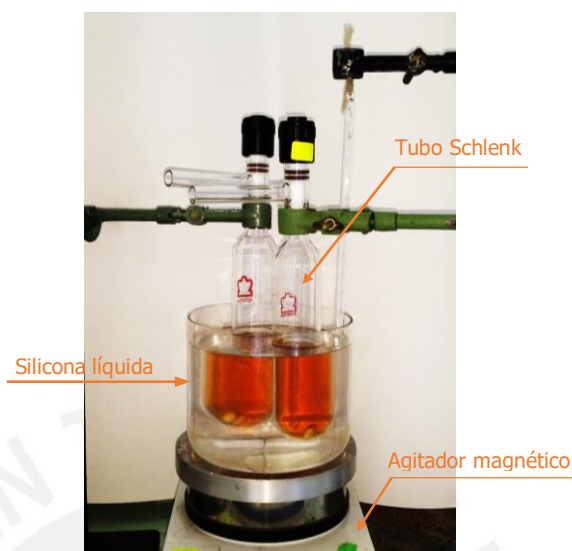


Figura 13. Sistema de preparación del armazón metal orgánico MOF-235.

Tabla 7. Compuestos usados para la preparación del MOF-235.

Compuesto	Fórmula	CAS	Apariencia	Características
Ácido tereftálico	$C_8H_6O_4$	100-21-0	Polvo cristalino blanco	Irritante
N,N-Dimetilformamida	C_3H_7NO	68-12-2	Líquido incoloro	Explosivo
Cloruro de hierro (III) hexahidratado	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	10025-77-1	Cristales amarillos o pardos	Corrosivo
Etanol	C_2H_5OH	64-17-5	Líquido incoloro	Inflamable

IV.4. Preparación del material compuesto (composite) CAF-MOF

Para determinar el mejor método de incorporación del MOF-235 a la superficie del CAF se ensayaron dos métodos, el de incorporación mediante rotaevaporación y de síntesis directa sobre el CAF, los que serán descritos a continuación.

IV.4.1. Incorporación mediante rotaevaporación

Siguiendo la metodología indicada anteriormente, se preparó de manera independiente tanto el CAF como el MOF-235. Luego se preparó una suspensión de MOF-235 en 20 mL de una solución etanol:DMF en relación 1:1, para ser dispersada por ultrasonido por un periodo de 10 min. La dispersión anterior fue mezclada con CAF a 50°C por 4h, culminado este tiempo se extrajo el solvente haciendo vacío a 90°C y 100 mbar.

IV.4.2. Síntesis directa sobre el CAF

El método de síntesis directa consiste en mezclar los reactivos de la preparación del MOF junto con el CAF en un tubo Schlenk. Con este fin se preparó la solución de síntesis del MOF-235 reduciendo las proporciones de los sólidos a la mitad de manera que se forme 0,1 g de MOF-235, y se adicionó 1,0 g CAF-1,5. Las condiciones del procedimiento se mantuvieron iguales a las establecidas anteriormente para la síntesis del MOF-235, de esta manera se logró preparar un material compuesto con una proporción CAF:MOF de 10:1.

La nomenclatura usada para los materiales compuestos es: CAF-X-MOF donde CAF es el carbón activado funcionalizado, X representa el grado de impregnación y MOF indica el MOF-235 sintetizado.

La Figura 14 muestra el sistema de preparación de los materiales compuestos, donde fue necesario el uso de los tubos Schlenk, un baño de silicona líquida para mantener la temperatura adecuada de reacción y un sistema de agitación con control de temperatura.

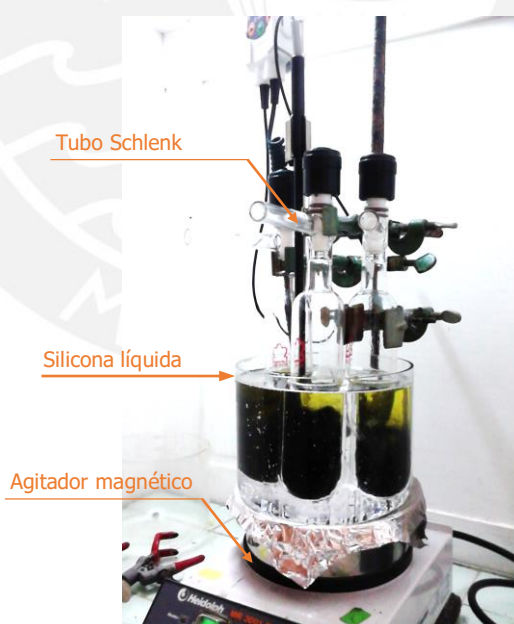


Figura 14. Sistema de preparación del material compuesto CAF-X-MOF.

IV.5. Caracterización

IV.5.1. Análisis textural

Para el análisis textural del material donde se obtuvo el área superficial específica y la distribución de poro, se usó la técnica de adsorción - desorción de $N_{2(g)}$ a 77 K. Por esta técnica se determinó la isoterma de adsorción graficando el volumen adsorbido de N_2 versus la presión relativa (P/P_0), a partir de ella se calculó el área superficial específica usando el modelo de Brunauer-Emmett-Teller (método B.E.T.) a presiones relativas que varían entre 0,01 a 0,30 (Ecuación 25). El área microporosa se determinó usando el método de t-plot, por el cual se evaluó y graficó el espesor estadístico de la capa adsorbida vs el volumen adsorbido (Ecuación 26). El equipo usado fue un Gemini VII 2390 modelo V1.02 ubicado en el Laboratorio de Investigación en Fisicoquímica en la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería.

$$\frac{P}{V_a(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad \text{Ecuación 25}$$

$$t = \left(\frac{13.99}{0.034 - \log\left(\frac{P}{P_0}\right)}\right)^{0.5} \quad \text{Ecuación 26}$$

Donde, $V_a(\text{cm}^3 \text{ STP})$ es el volumen adsorbido en condiciones normales, P (atm) es la presión del análisis, P_0 (atm) es la presión de saturación, C es la constante BET, $V_m(\text{cm}^3 \text{ STP})$ es el volumen de la monocapa y t es el espesor estadístico de la monocapa.

IV.5.2. Análisis de los grupos funcionales

El análisis de los grupos funcionales superficiales se realizó mediante la técnica de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) en un espectrofotómetro Perkin Elmer Spectrum 100 FTIR en un rango espectral de 4000 a 400 cm^{-1} . Las muestras de material adsorbente fueron pulverizadas y mezclada con $KBr_{(s)}$ en un mortero de ágata, resultando una mezcla al 1% en peso de material adsorbente. La mezcla fue comprimida en una prensa hasta obtener una pastilla fina, la cual posteriormente fue colocada en el espectrofotómetro y analizada en un rango espectral de 4000 a 400 cm^{-1} .

IV.5.3. Análisis morfológico

Para el análisis morfológico se usó un microscopio electrónico de barrido FEI Quanta 600 FEG con un voltaje de 15Kv ubicado en el laboratorio de materiales de la Pontificia universidad Católica del Perú. Las micrografías (SEM) fueron tomadas con una magnificación de 7X a 100 000X, las micrografías fueron tomadas bajo dos modos de detección; electrones secundarios (SE) y electrones retrodispersados (BSE), los cuales permitieron obtener tres clases de micrografías, micrografía de electrones secundarios, retrodispersados y mixto. Adicionalmente el microscopio cuenta con un accesorio que permitió determinar la composición elemental de las muestras mediante espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX).

IV.5.4. Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico consiste en registrar la pérdida de peso de una muestra durante el incremento de la temperatura bajo una atmósfera inerte de N₂. Para efectuar dicho análisis se pesó 20 mg de la muestra en polvo la cual fue colocada en una cápsula de platino y sometida a una velocidad de calentamiento de 10 °C.min⁻¹ desde la temperatura ambiente hasta 900°C, a esta temperatura final se mantuvo por 60 min. Todo el experimento se realizó con un flujo de N₂ de 100 mL.min⁻¹. Los análisis TGA se realizaron en el equipo TA Instruments modelo SDT-Q600, ubicado en la Escuela Técnica Superior de Ingeniería y Diseño Industrial de la Universidad Politécnica de Madrid, España.

IV.5.5. Difracción de Rayos X (DRX)

El análisis por difracción de rayos X del MOF-235 se realizó en colaboración con el Instituto IMSERC, Northwestern University de Illinois, EE.UU. Se utilizó un difractómetro Bruker, modelo D2 PHASER 2nd Gen con radiaciones de Cr, Co y Cu. El rango angular de análisis (2θ) utilizado fue entre 0° a 40°.

Los difractogramas de rayos X de los carbones activados y de los composites se realizaron utilizando un difractómetro Siemens Krystalloflex D5000, ubicado en el Departamento de Química Industrial y Polímeros de la Universidad Politécnica de Madrid, España. Los análisis se realizaron utilizando un tubo de Cu de longitud de onda CuK_α igual a 1,5406 Å. Las muestras fueron analizadas en un rango angular de 5° ≤ 2θ ≤ 80°

con una velocidad de $0,02 \text{ } ^\circ.\text{s}^{-1}$. El equipo trabaja con un generador de rayos X de 40 kV y la intensidad de salida del tubo es de 40 mA, utilizando un contador de centelleo como detector.

IV.5.6. Análisis de la acidez superficial

Para el análisis de la acidez superficial se usó el método de titulación Boehm, el cual se basa en la neutralización de los grupos ácidos superficiales presentes en el carbón activado y en el carbón activado funcionalizado. En la práctica la titulación Boehm está limitada principalmente a la determinación de tres grupos funcionales oxigenados (carboxílicos, fenólicos y lactónicos) usando tres bases con diferentes pK_a ($NaOH$, Na_2CO_3 y $NaHCO_3$) [87 y 88]. En la Tabla 8 se presenta la relación de bases empleadas para este análisis. A partir de la diferencia en la concentración de cada base, antes y después de estar en contacto con el carbón activado, se determinó la cantidad de grupos funcionales.

Tabla 8. Relación de bases utilizadas para la titulación Boehm.

Base	Formula	Grupo funcional	pK_a
Hidróxido de sodio	$NaOH$	Carboxílico	$-COOH$
Base fuerte		Fenólico	$-Ar - OH$ 15,74
		Lactónico	$-COO$
Carbonato de sodio	Na_2CO_3	Carboxílico	$-COOH$ 10,35
Base intermedia		Lactónico	$-COO$
Bicarbonato de sodio	$NaHCO_3$	Carboxílico	$-COOH$ 6,33
Base débil			

Previo al análisis se realizó la estandarización de las bases; para el $NaOH$ se usó una solución de ftalato de potasio ($C_8H_5O_4K$) 0,01 N, la cual fue titulada con el potenciómetro por la base, luego esta solución se utilizó para valorar el HCl y finalmente esta se utilizó para estandarizar las dos bases restantes (Na_2CO_3 y $NaHCO_3$).

El procedimiento consiste en mezclar 20 mg de adsorbente con 20 mL de la solución base correspondiente al 0,05 N, la mezcla se mantuvo en constante agitación durante 24 h, empleando para ello un agitador orbital modelo Innova 2000 platform shaker. Finalizando este tiempo, la mezcla fue filtrada y se recuperó el líquido del cual se tomó

tres alícuotas de 5 mL para ser tituladas con una solución estandarizada de HCl al 0,05N usando un potenciómetro WTW modelo PH730 conectado a un electrodo de KCl WTW pH-Electrode Sentix 81 con el que se monitoreó el cambio de pH al ir agregando poco a poco la solución de HCl usando una micropipeta automática.

IV.5.7. Determinación del punto de carga cero (PZC)

El punto de carga cero (PZC) fue determinado mediante el método de titulación potenciométrica reportado por Babic y col. [89]. Para el análisis se pesó 10 mg de material adsorbente, el cual se mezcló con 10 mL de solución de KNO_3 0,1 N a diferentes valores de pH en el rango de 2 a 10; los pH's de las soluciones fueron ajustados con NaOH 0,01 N y HNO_3 0,01 N. El pH inicial se midió con un potenciómetro WTW modelo PH730 conectado a un electrodo de KCl WTW pH-Electrode Sentix 81. Cada mezcla se mantuvo en agitación por 24h, finalizado este tiempo se midió el pH final de la solución utilizando el mismo potenciómetro.

Con los datos obtenidos se graficó los valores de pH final vs pH inicial. El punto de carga cero corresponde al punto en el cual el pH final (en equilibrio) es aproximadamente constante.

IV.6. Estudio de la adsorción de DMA

Para este estudio se requiere obtener las curvas cinéticas e isotermas de adsorción, las primeras permiten determinar el tiempo de equilibrio y la velocidad de adsorción del sistema. Con las isotermas de adsorción se puede establecer el tipo de interacción adsorbato-adsorbente a temperatura constante. Ambos estudios requieren un método de determinación de la concentración de DMA el cual se explicará en la siguiente subsección.

IV.6.1. Determinación de la concentración de DMA

Para determinar la concentración de la dimetilamina (DMA) antes y luego del proceso de adsorción fue necesario realizar una derivatización con ninhidrina en medio básico para formar un compuesto que permita identificarlo mediante espectroscopía UV-VIS [90], el mecanismo de formación del compuesto se presenta en la Figura 15, donde se observa un ataque nucleofílico del nitrógeno presente en la DMA en dirección al grupo OH^-

saliente de la ninhidrina, seguidamente ocurre una reacción de condensación con desprendimiento de hidrógeno el cual formará agua con el OH^- del medio. Las medidas de absorbancia del complejo resultante de la derivatización se realizaron en un espectrofotómetro de radiación UV-VIS Perkin Elmer modelo Quanta 900 y se verificó que la absorbancia a 323 nm es proporcional a la concentración de DMA en la solución; sin embargo, un análisis previo en el rango de 100 a 1000 ppm permitió demostrar que esta proporcionalidad solo se cumple a concentraciones bajas menores a 500 ppm.

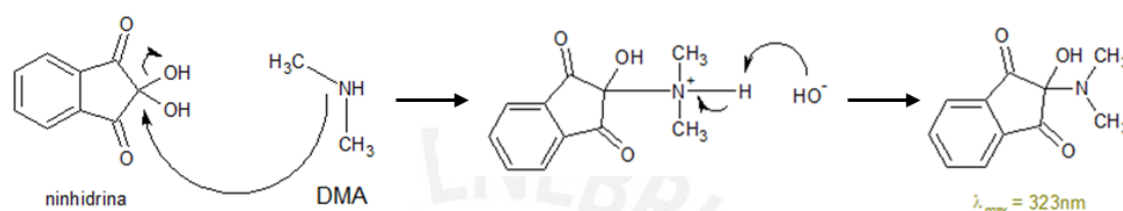


Figura 15. Mecanismo de reacción de la DMA con ninhidrina en medio básico.

Tabla 9. Compuestos usados para la derivatización de DMA.

Compuesto	Fórmula	CAS	Apariencia	Características
Ninhidrina	$\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_4$	485-47-2	Sólido cristalino amarillo pálido	Irritante
Carbonato de sodio	Na_2CO_3	15630-89-4	Sólido blanco	Corrosivo
Bicarbonato de sodio	NaHCO_3	144-55-8	Sólido blanco	--
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	67-64-1	Líquido incoloro	Inflamable e irritante
Agua	H_2O	--	Líquido incoloro	--

Para el análisis previo se prepararon soluciones de DMA en el rango de 100 a 1000 ppm, a partir de una solución estándar comercial de dimetilamina de 4000 ppm por diluciones sucesivas. Sin embargo, luego se observó en la gráfica de absorbancia a 323 nm versus concentración de DMA resultante que el método antes descrito pierde efectividad a concentraciones altas, mayores de 600 ppm, ya que por encima de este valor no se observan cambios significativos en la absorbancia con un incremento de la concentración. Por esta razón fue necesario preparar una nueva serie de soluciones de DMA en el rango de 50 a 500 ppm.

Con los reactivos de la Tabla 9 se preparó una solución buffer $\text{Na}_2\text{CO}_3 / \text{NaHCO}_3$ 0,2 M y una solución etanólica de ninhidrina al 0,2 % en volumen. Para cada una de las

soluciones de DMA en el rango de 50 a 500 ppm, se extrajo 1 mL de solución de la misma y se mezcló con 1 mL de solución buffer y 1 mL de la solución de ninhidrina en un vial hermético de 10 mL, manteniendo una ligera agitación en cada adición. A continuación, la mezcla se puso en baño maría a la temperatura de ebullición del agua por 10 min luego se dejó enfriar por 30 min y finalmente se agregó 1 mL de una solución de etanol:agua en relación volumétrica de 3:2. La solución resultante fue agitada manualmente para luego medir su absorbancia en el espectrofotómetro UV-VIS en el rango de 400 a 280 nm.

Para la medición en UV visible se usó un blanco formado por una mezcla de: 1 mL de solución buffer, 1 mL de agua destilada, 1 mL de etanol y 1 mL de solución etanol agua en relación en volumen 3:2.

IV.6.2. Cinética de adsorción

Las pruebas de cinética de adsorción se realizaron en un sistema por lotes, para ello se pesó 15 mg de adsorbente (CA, CAF y CAF-MOF) en viales de 20 mL, luego se agregó 10 mL de una solución de 500 ppm de DMA, esta mezcla se mantuvo en agitación a distintos tiempos desde 5 a 240 min en un agitador orbital Innova 2000 platform shaker. Al finalizar el tiempo previsto para un vial determinado se separó el sólido del líquido por decantación y se tomó tres alícuotas del líquido, y con estas se procedió a formar el compuesto, según el procedimiento descrito en la sección IV.6.1. La cantidad removida de DMA en un tiempo determinado se expresa a través de la capacidad de adsorción en función del tiempo (q_t) indicada por la Ecuación 1. Las curvas cinéticas se obtuvieron graficando q_t versus el tiempo de contacto. Posteriormente, dichos resultados fueron correlacionados con los modelos cinéticos descritos en la sección III.5.1.

IV.6.3. Isotherma de adsorción

De los ensayos cinéticos previos se estableció que el sistema llega al equilibrio en aproximadamente 240 min, este tiempo fue usado para determinar las isotermas de adsorción. Para ello se preparó soluciones iniciales con distintas concentraciones de DMA desde 50 a 600 ppm; por otro lado, se pesó 15 mg de un adsorbente en viales de 20 mL y en cada uno de ellos se adicionó 10 mL de una solución de DMA con diferente concentración inicial. La mezcla fue mantenida en agitación constante en un agitador orbital Innova 2000 platform shaker por un tiempo de 240 min; finalizado este tiempo

de contacto se separó el sólido por decantación y se tomó tres alícuotas de la solución y con estas se procedió a formar el compuesto según el procedimiento de la sección IV.6.1 para determinar la concentración de DMA. Este mismo procedimiento se realizó para determinar las isotermas de las series CA, CAF y CAF-MOF. La cantidad removida de DMA por el adsorbente en el equilibrio se expresa a través de la capacidad de adsorción en el equilibrio (q_e) mediante la Ecuación 9 ya descrita anteriormente.

La isoterma de adsorción se obtuvo graficando la capacidad de adsorción de la DMA (q_e) versus la concentración de la DMA en el equilibrio (C_e). Posteriormente los resultados experimentales se correlacionaron con los modelos de isotermas ya descritos en la sección III.5.2.



V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

V.1. Preparación y rendimiento del carbón activado con presencia y ausencia de funcionalización.

Los carbones activados fueron preparados siguiendo la metodología descrita en la sección IV.1 variando el grado de impregnación entre 0,75 y 1,5 $\text{g}_{\text{H}_3\text{PO}_4}/\text{g}_{\text{precursor}}$ con el objetivo de tener carbones activados con diferente química superficial. En la Tabla 10 se muestran las cantidades iniciales y finales, así como el rendimiento del carbón obtenido; este último valor estuvo por debajo del 50%, se ha encontrado rendimientos similares en trabajos anteriores reportados por Pezoti y col. [33] y Obregón [32]. No se observó una relación directa entre el grado de impregnación y el rendimiento, aunque si se observó una tendencia de disminución del mismo a mayores grados de impregnación.

Tabla 10. Resultados de la preparación del carbón activado.

Muestra	Grado de impregnación	Material Precursor (g)	Carbón activado (g)	Rendimiento (%)
CA-0,75	0,75	25,08	11,90	47,40
CA-1,25	1,25	25,00	10,20	40,80
CA-1,50	1,50	25,50	10,80	42,35

Todas las muestras de carbón activado fueron funcionalizadas según el procedimiento indicado en la sección IV.2. La Tabla 11 presenta la masa de carbón con presencia y ausencia de funcionalización y un rendimiento en peso mayor al 90%, donde la pérdida del 10% se debió principalmente a un desgaste mecánico inherente al proceso de agitación.

Tabla 11. Resultados de la preparación del carbón activado funcionalizado.

Muestra	Peso inicial de carbón activado (g)	Peso final del carbón activado funcionalizado (g)	Rendimiento (%)
CAF-0,75	1,03 g	0,96	93,20
CAF-1,25	0,98 g	0,92	93,90
CAF-1,50	1,02 g	0,95	93,10

V.2. Preparación del armazón metal orgánico

El armazón metal orgánico (MOF-235) fue preparado por triplicado siguiendo el procedimiento descrito en la sección IV.3. En la Tabla 12 se indica las cantidades empleadas de cada uno de los reactivos, como se puede observar en cada síntesis se obtuvo aproximadamente 0,2 g de producto, cantidad insuficiente para las pruebas de caracterización y de adsorción, esta es la razón por la cual se tuvo que repetir la síntesis del MOF-235 varias veces. En todos los casos se verificó que el MOF obtenido fuera el mismo mediante pruebas de caracterización.

Tabla 12. Preparación del MOF-235.

Muestra	Masa de $C_8H_6O_4$ (g)	Masa de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (g)	Volumen DMF (mL)	Volumen C_2H_5OH (mL)	Masa obtenida de MOF-235 (g)
MOF-235-1	0,20	0,20	30,00	30,00	0,21
MOF-235-2	0,21	0,20	30,00	30,00	0,21
MOF-235-3	0,21	0,21	30,00	30,00	0,22

V.3. Preparación del material compuesto (CAF-MOF)

Los materiales compuestos CAF-MOF fueron preparados según los métodos descritos en la sección IV.4. Para la incorporación del MOF mediante rotaevaporación se preparó el armazón metal orgánico y el carbón funcionalizado de manera independiente, luego la mezcla fue introducida al rotaevaporador manteniendo una agitación por 6h. Finalizado dicho tiempo se extrajo el solvente mediante vacío (≈ 100 mbar). En la Tabla 13 se presenta los materiales empleados para la preparación del CAF-MOF, así como el rendimiento obtenido. En todos los casos se utilizó una relación CAF:MOF de 10:1. De los resultados obtenidos por microscopía electrónica de barrido (Anexo 1) se pudo observar que la incorporación del MOF no fue homogénea formándose grandes aglomerados con obstrucción de los poros, además las pruebas de resistencia al agua mostraron resultados negativos, por lo que este método de incorporación fue descartado.

Tabla 13. Materiales empleados en la preparación del CAF-MOF por el método de incorporación mediante rotaevaporación.

Muestra	Masa de CAF (g)	Masa de MOF-235 (g)	Volumen DMF/ C ₂ H ₅ OH (mL)	Masa CAF-MOF (mL)	Rendimiento (%)
CAF-0,75-MOF	1,00	0,10	20	0,94	85,00
CAF-1,25-MOF	1,04	0,10	20	0,93	81,60
CAF-1,5-MOF	1,01	0,10	20	0,94	84,60

Para el cálculo del rendimiento se procedió de la siguiente manera;

$$Rend = \frac{m_{exp\ CAF-MOF}}{m_{CAF} + m_{MOF}} \times 100\% \quad \text{Ecuación 27}$$

Donde, $m_{exp\ CAF-MOF}$ es la masa obtenida experimentalmente del material compuesto y m_{CAF} y m_{MOF} son las masas de partida de carbón activado funcionalizado y MOF-235, respectivamente.

Para el método por incorporación del MOF por síntesis directa la preparación consistió en la síntesis del MOF-235 con la adición del CAF al medio de reacción, de este modo se consiguió la formación del MOF sobre la superficie del carbón activado funcionalizado. Por este método se buscó que los grupos superficiales oxigenados del carbón activado funcionalizado interaccionen con los centros metálicos del MOF formando enlaces de coordinación de manera que se logre una distribución uniforme del MOF sobre la superficie del CAF. En la Tabla 14 se presentan los materiales usados en este método, así como los rendimientos obtenidos. Los resultados morfológicos de los composites mostraron una buena dispersión del MOF sobre la superficie del CAF sin obstrucción de los poros, por lo tanto, se seleccionó este método como el mejor.

Tabla 14. Materiales empleados en la preparación del CAF-MOF por el método de síntesis directa.

Muestra	Masa de CAF (g)	Masa de C ₈ H ₆ O ₄ (g)	Masa de FeCl ₃ .6H ₂ O (g)	Volumen DMF/ C ₂ H ₅ OH (mL)	Masa CAF-MOF		Rendimiento (%)
					exp (g)	teo (g)	
CAF-0,75-MOF	1,00	0,10	0,10	60,00	0,98	1,11	88,51
CAF-1,25-MOF	1,05	0,10	0,12	60,00	1,01	1,18	85,69
CAF-1,5-MOF	1,02	0,11	0,10	60,00	0,96	1,13	85,17

Para el cálculo de rendimiento se procedió de la siguiente manera;

$$Rend = \frac{m_{exp\ CAF-MOF}}{m_{teo\ CAF-MOF}} \times 100\% \quad \text{Ecuación 28}$$

$$m_{teo\ CAF-MOF}(g) = \frac{g\ FeCl_3 \cdot 6H_2O}{\overline{PM}\ FeCl_3 \cdot 6H_2O} \times \frac{1\ mol\ Fe}{1\ mol\ FeCl_3 \cdot 6H_2O} \times \frac{1\ mol\ MOF}{4\ mol\ Fe} \times \frac{\overline{PM}\ MOF}{1\ mol\ MOF} + m_{CAF} \quad \text{Ecuación 29}$$

Donde, $m_{teo\ CAF-MOF}$ y $m_{exp\ CAF-MOF}$ son la masa teórica y la obtenida experimentalmente, respectivamente, $\overline{PM}\ FeCl_3 \cdot 6H_2O$ es el peso molecular del cloruro férrico hexahidratado igual a $270,30\ g \cdot mol^{-1}$ y $\overline{PM}\ MOF$ es el peso molecular de una celda unitaria del MOF-235 igual a $1159\ g \cdot mol^{-1}$ [81].

V.4. Análisis textural

Para determinar las características texturales de los adsorbentes se monitoreó la cantidad de N_2 adsorbido-desorbido en la superficie de la muestra a 77 K siguiendo el procedimiento descrito en la sección IV.5.1 usando para cada ensayo alrededor de 1 g de adsorbente. Se graficó el volumen de nitrógeno adsorbido en condiciones normales versus la presión relativa (P/P_0), obteniéndose como resultado las isotermas de adsorción que se muestra en la Figura 16 y 17

En la Figura 16 se aprecia una diferencia entre las isotermas en función del grado de impregnación, en cada caso se observó que mientras más alto fue el grado de impregnación el material resultante adsorbió mayor cantidad de N_2 adsorbido y por tanto el área superficial del material fue mayor, esta tendencia se mantuvo luego de la funcionalización e incorporación del MOF. Esto se puede atribuir a que con un aumento del ácido fosfórico (agente activante) se genera una mayor cantidad de reacciones de oxidación en el material precursor, lo que genera que más productos gaseosos derivados directa o indirectamente de la descomposición del H_3PO_4 difundan hacia la superficie del carbón. Esto a su vez hace que la porosidad aumente, resultando así una mayor área superficial. En otras palabras, durante el tratamiento térmico el H_3PO_4 se descompone a $T > 250^\circ C$ produciendo P_2O_5 mediante la reacción:



Este proceso produce agua en forma de vapor, la cual da lugar a las reacciones mostradas en las ecuaciones 31 y 32 que conducen a la formación de otras sustancias

gaseosas (CO , H_2). Cuando estas sustancias son expulsadas hacia la superficie exterior del material causan que se generen poros en el mismo.



En las Figura 17.a y b, se puede observar que los carbones CA-0,75; CA-1,25 así como sus modificaciones CAF-0,75; CAF-0,75-MOF; CAF-1,25; y CAF-1,25-MOF presentan una isoterma del tipo I según la clasificación de la IUPAC [32], la cual se caracteriza por poseer una estructura principalmente microporosa. No se observa la formación de un bucle de histéresis por lo que se asumen que los poros son del tipo cilíndrico. La funcionalización hacia los respectivos CAF y posterior incorporación del MOF para formar los CAF-0,75-MOF y CAF-1,25-MOF conlleva una disminución en el volumen del N_2 adsorbido, mucho más acentuada en caso de este último. Esto da lugar a que las isotermas de adsorción de N_2 de ambos materiales (CAF-0,75-MOF y CAF-1,25-MOF) sean prácticamente iguales (esto se aprecia mejor en la Figura 16.c). Además, se observa, en estas mismas isotermas, un cambio de forma hacia menos convexas respecto a aquellas de los carbones activados y de los funcionalizados.

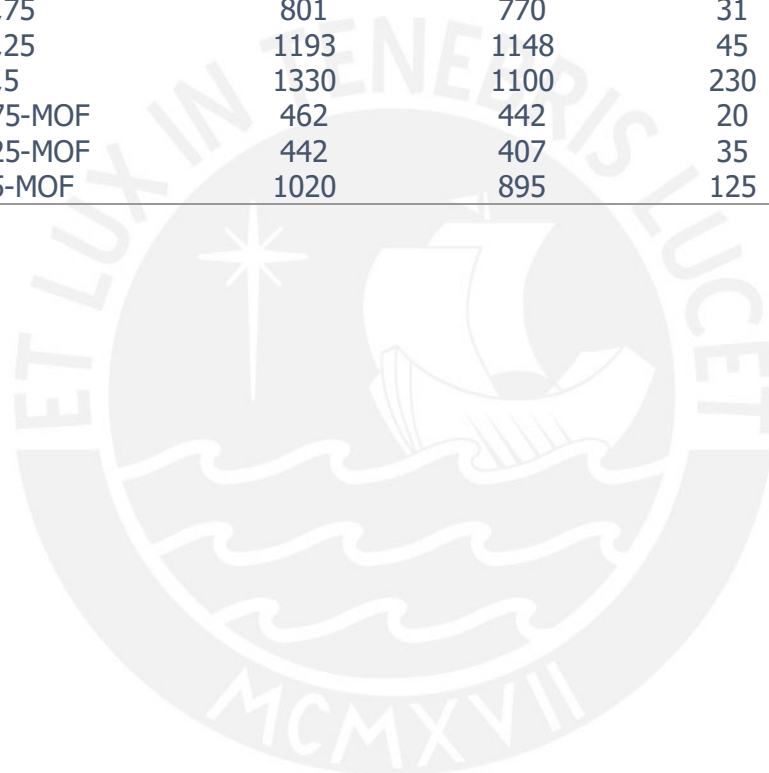
Finalmente, en la Figura 17.c, el CA-1,5 y sus modificaciones CAF-1,5 y CAF-1,5-MOF presentan isotermas del tipo IV característico de materiales micro-mesoporosos, en este caso se observa la formación de un bucle de histéresis del tipo H4 característico de los materiales con forma de rendija muy estrechos, lo cual corrobora la presencia de microporos en el material. En los carbones modificados CAF-1,5 y CAF-1,5-MOF, no se observa cambios sustanciales en el bucle de histéresis por lo que se puede asumir que la forma de los poros no ha cambiado. En lo que respecta al volumen de N_2 adsorbido este disminuye fuertemente con la funcionalización a CAF-1,5 y aún más con la incorporación del MOF.

En la Tabla 15 se muestra los parámetros texturales encontrados: tamaño promedio de poro, área específica total, área microporosa y área mesoporosa. Como se puede observar los carbones activados precursores presentan una alta área superficial (constituido principalmente por microporos) y este valor es mayor cuanto más alto es el grado de impregnación, siendo el orden el siguiente $\text{CA-0,75} < \text{CA-1,25} < \text{CA-1,5}$ esto es concordante con los resultados obtenidos por Obregón [32], quien encontró que el

área superficial principalmente depende el grado de impregnación y del tratamiento térmico.

Tabla 15. Resultado del análisis textural de los materiales adsorbentes.

Muestra	Área específica Método BET	Área microporosa	Área mesoporosa	Diámetro Promedio de poro
	(m ² .g ⁻¹)	(m ² .g ⁻¹)	(m ² .g ⁻¹)	(nm)
CA-0,75	1064	964	100	3.06
CA-1,25	1264	1215	49	3.28
CA-1,5	1784	1576	208	3.20
CAF-0,75	801	770	31	3.03
CAF-1,25	1193	1148	45	3.44
CAF-1,5	1330	1100	230	3.30
CA-0,75-MOF	462	442	20	3.49
CA-1,25-MOF	442	407	35	3.28
CA-1,5-MOF	1020	895	125	3.22



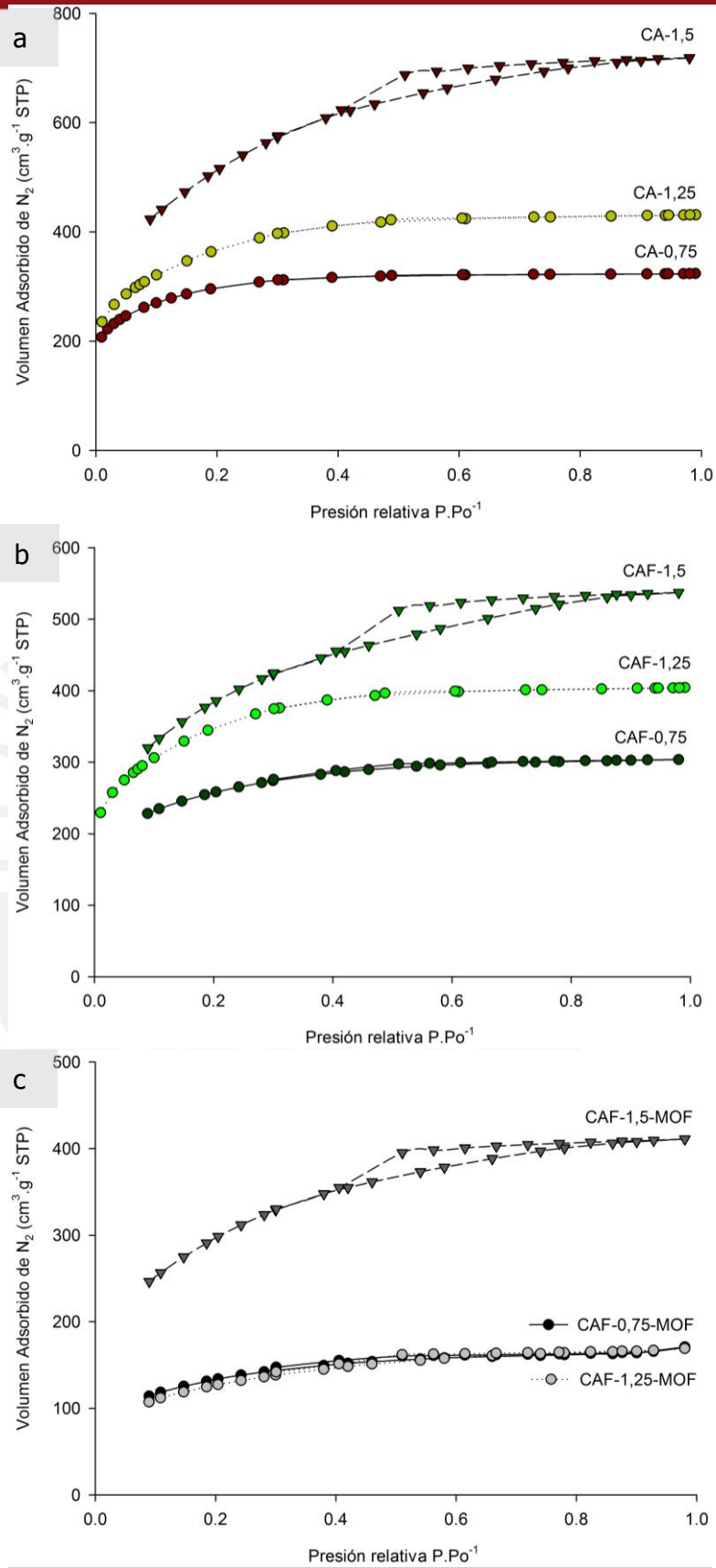


Figura 16. Comparación de las isothermas de sorción de N_2 según el método B.E.T, agrupados de acuerdo la secuencia de preparación del composite a) CA, b) CAF y c) CAF-MOF.

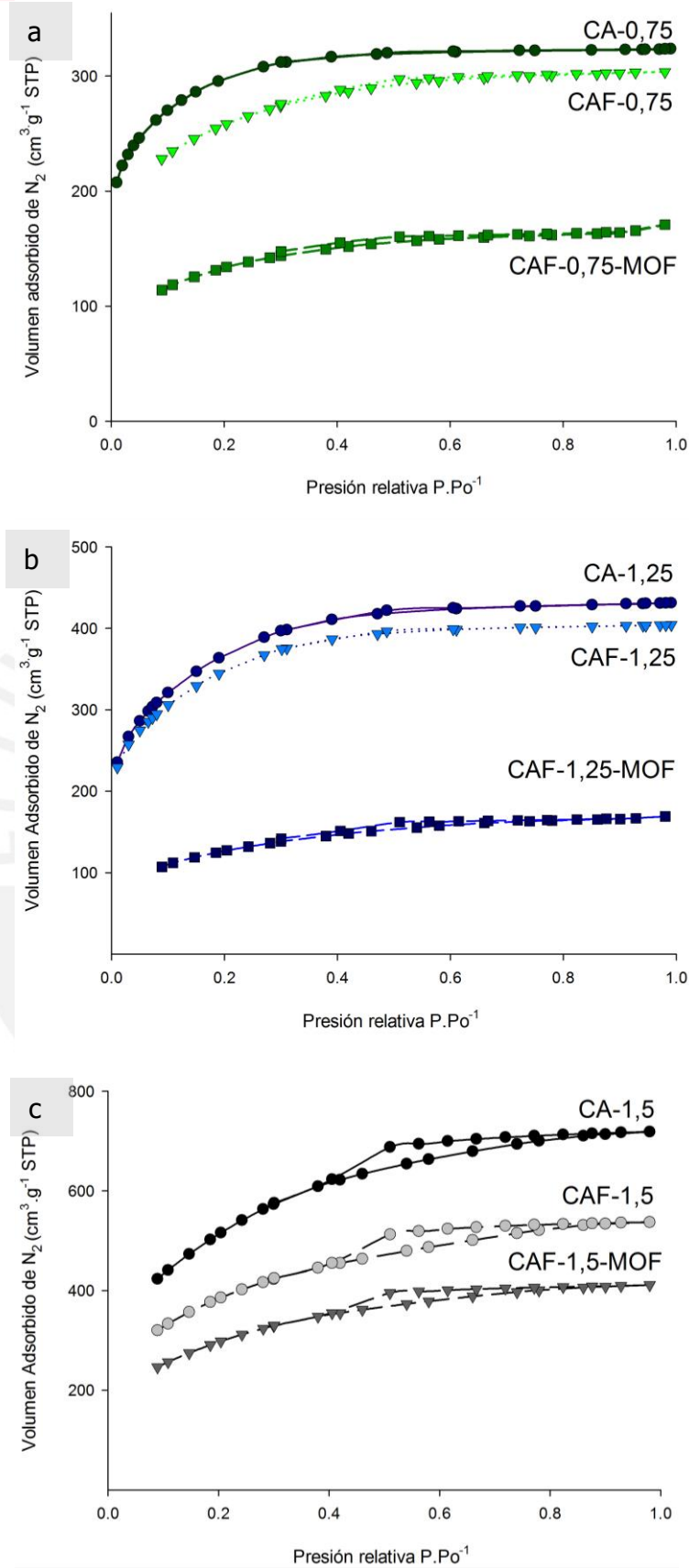


Figura 17. Comparación de las isotermas de sorción de N₂ según el método B.E.T. de cada carbón activado y sus posteriores modificaciones a) serie 0,75; b) serie 1,25 y c) serie 1,5.

Otro aspecto notable en la Tabla 15 es que luego del proceso de funcionalización el área superficial disminuye en cada caso. Esto se explica porque durante el proceso de funcionalización se forman enlaces C-C entre la superficie gráfica del carbón activado y el grupo arilo sulfónico y en consecuencia ocurre un incremento en la densidad de los grupos funcionales ocupando espacios sobre la superficie del carbón activado (Figura 18). Este resultado es similar al obtenido por Liu y col. [18], quienes reportaron que luego del proceso de funcionalización con grupos sulfónicos de un carbón activado, el área superficial se redujo desde $750 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ hasta $602 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, de manera similar Wang y col. [19] reportaron también una disminución del área superficial de sus carbones funcionalizados por un proceso similar al usado por Liu y col., desde $1436 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ hasta $842 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, pero aplicado a un carbón activado ordenado mesoporoso. Estos resultados se ven reforzados por los estudios realizados por Bhatnagar A. y col. [29], Shen W. y col [35] y Rivera-Urtilla J. y col [17], los cuales mostraron que la gran mayoría de los procesos de funcionalización incrementan la densidad de los grupos funcionales y reducen el área superficial.

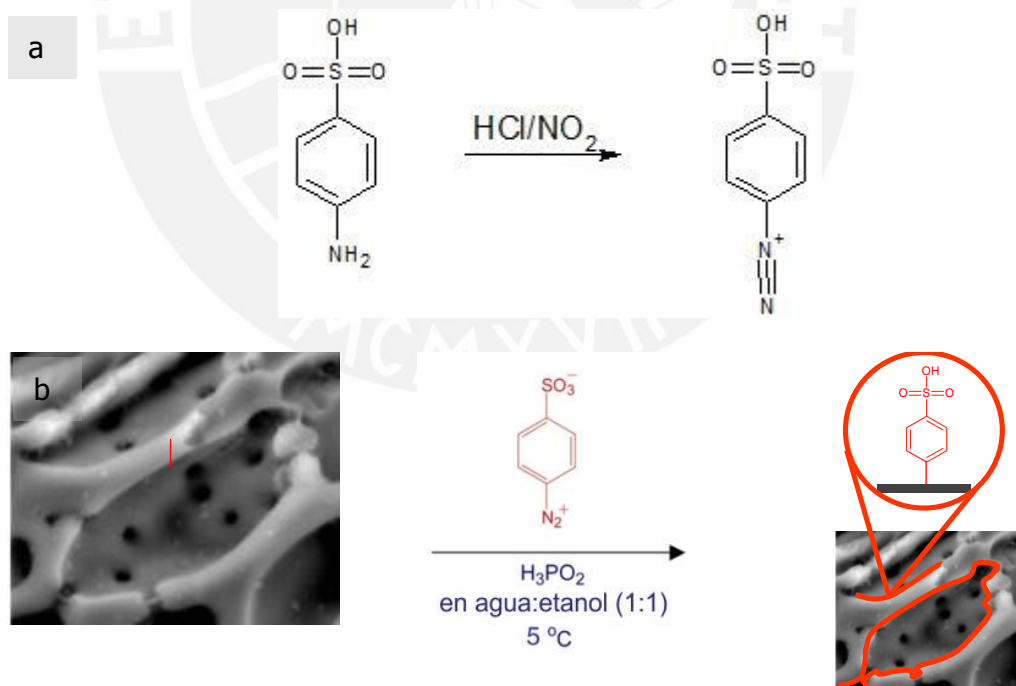


Figura 18. Esquema de la formación del enlace C-C durante el proceso de funcionalización del carbón activado. Adaptado de Liu y col. [85].

Por otro lado, y contra todo pronóstico, la incorporación del MOF-235 sobre la superficie del carbón activado no fue favorable en cuanto al aporte esperado en la porosidad del material; en todos los casos el área superficial ha disminuido considerablemente ($\geq 40\%$), lo que afecta principalmente a la zona microporosa. Esto posiblemente esté asociado a dos causas. La primera causa puede estar relacionada con el proceso de activación del MOF-235 [91 y 92]. En este proceso se espera que se eliminen todas las moléculas de solvente remanente utilizado en la síntesis *in situ* del material compuesto, las que pueden quedar retenidas por fuerzas intermoleculares sobre la superficie de la fase gráfica y del MOF del composite, así como también ocupando poros del armazón metal orgánico. La activación por tratamiento térmico empleada para la separación del solvente pudo comprometer la estabilidad de la red generando un desmoronamiento o debilitamiento de la estructura del MOF. Esto último podría haber generado residuos de MOF que puedan haber obstruido los poros del carbón funcionalizado. La segunda causa estaría relacionada con las condiciones de desgasificación que se aplicó sobre las muestras, después del proceso de activación y antes del análisis B.E.T., con el fin de asegurar una superficie "limpia". Al igual que en carbones activados las condiciones de desgasificación empleadas en los composites CAF-MOF fueron de 120°C por 4h en un ambiente de N_2 , lo que es usual para dichos carbones, más pueden resultar condiciones demasiado suaves para eliminar eventuales restos del solvente DMF que quedaron luego del proceso de activación.

Existen varios procesos de activación de MOF, entre estos se encuentran: a) la activación convencional, la cual implica un tratamiento térmico a condiciones de presión y temperatura que impliquen un acercamiento al punto de ebullición del solvente; b) activación por intercambio de solvente, como su nombre lo indica se refiere a reemplazar el solvente atrapado en la red por uno más volátil o cuya interacción sea lo suficientemente débil para que este se libere por evaporación; c) la activación con CO_2 supercrítico a presiones mayores a 73 atm y una posterior evaporación, por este procedimiento se evita la transición de la fase líquido-gas la cual está asociada a fuerzas capilares que en el momento de eliminar al solvente podrían comprometer la estructura de la red; d) la activación por congelado y secado en frío, la cual usa el concepto de sublimación evitando nuevamente la transición de fase líquido-gas y finalmente, e) la activación química, la cual se basa en utilizar reacciones preferentes del solvente con un agente externo para extraerlo de la red del MOF [92].

Para el caso del presente trabajo de investigación se utilizó la activación convencional mediante el siguiente procedimiento: se agregó 1 g de la muestra de CAF-MOF en un balón junto con 3 mL de mezcla de etanol:DMF en relación de 1:1, y se introdujo en el rotaevaporador por 1h a 100mbar y 90°C hasta el secado completo, luego se secó la muestra por 72h a 120°C. A continuación, y antes del análisis de adsorción de N₂ se procedió a la desgasificación a 120°C por 4h en un flujo de N₂. Este método fue el único que se pudo aplicar debido a que los otros mecanismos requieren una mayor tecnología, la cual no está disponible en los laboratorios de la PUCP. Luego de la aplicación de esta activación posiblemente se haya debilitado la red y en consecuencia haya ocurrido una descomposición parcial de los cristales de MOF, dejando así residuos de ligandos orgánicos y aglomerados de Fe sobre la superficie de carbón activado. Esto podría haber generado la disminución del área superficial específica, tal como se observa en los resultados obtenidos de los composites CAF-MOF que aparecen en la Tabla 15.

En la Figura 19 se muestra la distribución de poro de los carbones activados y de sus respectivos carbones modificados, como se puede observar la mayor cantidad de poros tiene un diámetro $\leq 6\text{nm}$ y el diámetro promedio de poro está entre 3,03 y 3,49 (Tabla 15). La evaluación del volumen adsorbido de N₂ a presiones relativas muy bajas en algunas de las isotermas de sorción de N₂ (Figura 16 y 17) resultó difícil de obtener desde el punto de vista experimental.

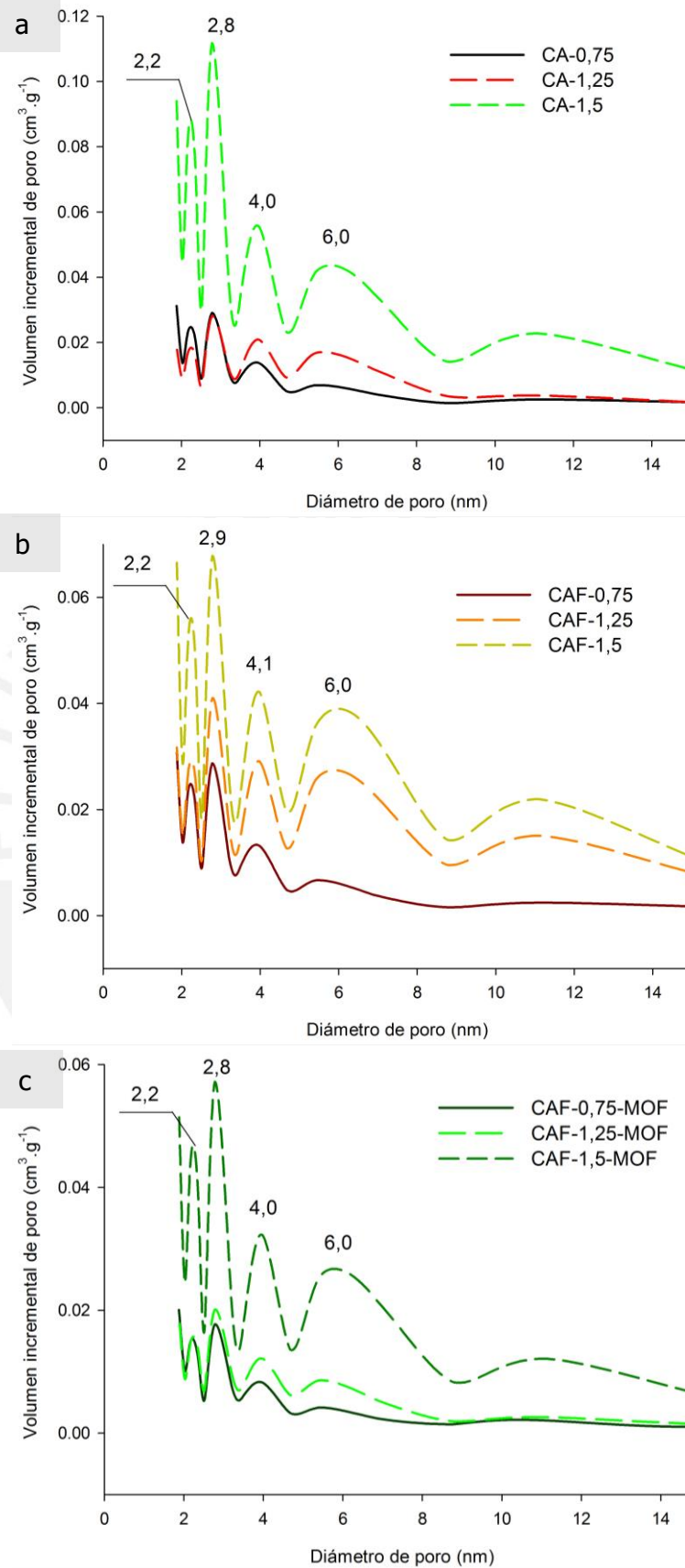


Figura 19. Distribución de poro de las muestras de carbones de las series a) 0,75, b) 1,25 y c) 1,5.

V.5. Determinación de los grupos funcionales

El análisis cualitativo de los grupos funcionales de los materiales adsorbentes se realizó mediante la espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) siguiendo el procedimiento descrito en la sección IV.5.2. En las Figura 20-22 se muestran en forma comparativa los espectros FTIR para las muestras de MOF-235 y las series CA, CAF, CAF-MOF.

En la Figura 20 se puede observar cinco señales asociadas a los grupos funcionales presentes en los carbones activados (CA). La banda más intensa a 3436 cm^{-1} es atribuida al estiramiento del enlace O-H presente en los grupos carboxílicos $-\text{COOH}$ y fenólicos $-\text{OH}$; la posición y la asimetría de esta banda se asocia a la presencia de fuertes enlaces de hidrógeno. La señal en 1630 cm^{-1} corresponde a una vibración de estiramiento del doble enlace $\text{C}=\text{C}$, característica de los anillos aromáticos de carbón activado, mientras que la señal en 1570 cm^{-1} corresponde a la vibración de los enlaces $\text{C}=\text{C}$ antes mencionados conjugados con aquellos $\text{C}=\text{O}$ de los grupos oxigenados. Por último, la señal a 1180 cm^{-1} corresponde a los estiramientos $\text{P}=\text{O}$ en los esteres de fosfato, estiramientos $\text{C}-\text{O}$ en $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ o al enlace $\text{P}=\text{O}(\text{OH})$ presentes en las tres muestras de carbón activado con distinto grado de impregnación. La asignación de las señales encontradas en los espectros FTIR de los carbones activados se presenta en la Tabla 16. Los espectros FTIR en los tres carbones son muy parecidos, no encontrándose gran diferencia que se asocie con el grado de impregnación.

En la Figura 21 se presenta los espectros FTIR de los carbones activados funcionalizados. En la muestra CAF-1,25 la señal a 3436 cm^{-1} es muy pequeña en cambio la señal a 1385 cm^{-1} si es más intensa comparada con los otros carbones funcionalizados. Para estos carbones si se observa levemente las señales a 1385 cm^{-1} y 1163 cm^{-1} atribuidas a la presencia del grupo sulfónico. La señal a 1180 cm^{-1} que es asignada a especies fosforadas se ve parcialmente solapada por la señal a 1163 cm^{-1} . En la Tabla 17 se describe las señales encontradas en los carbones activados funcionalizados.

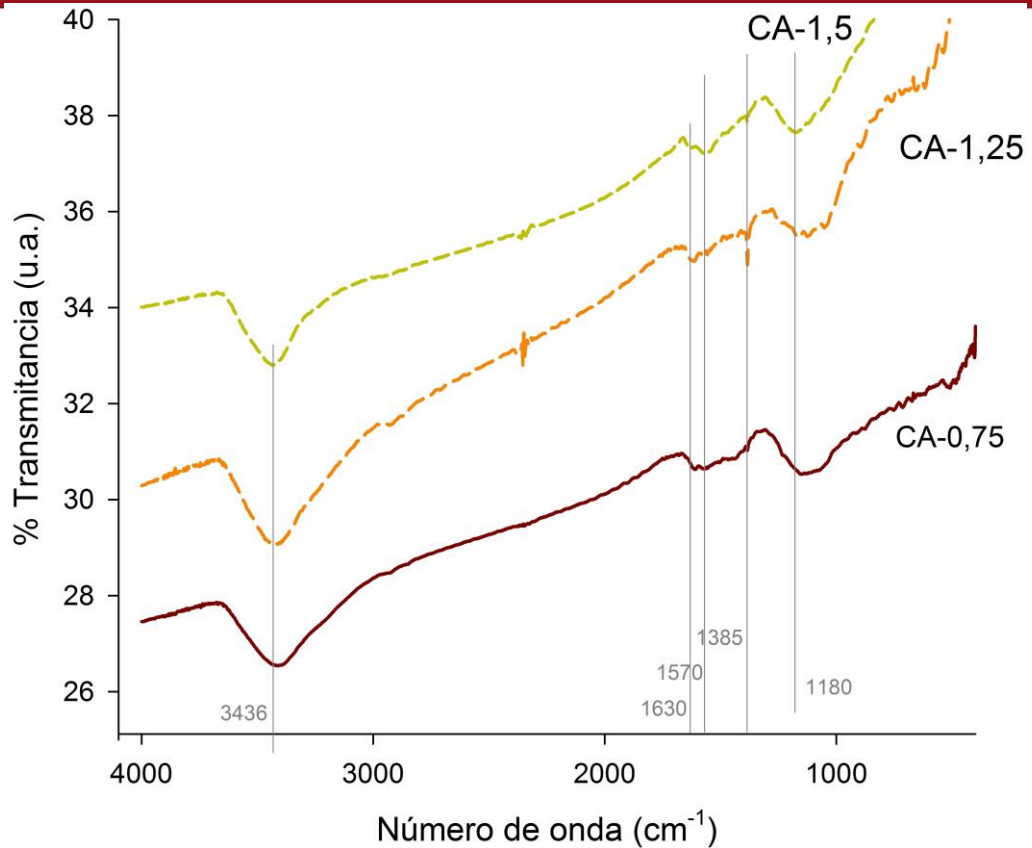


Figura 20. Espectros FTIR comparativos de las muestras de carbón activado CA-0,75; CA-1,25 y CA-1,5.

Tabla 16. Grupos funcionales presentes en las muestras de carbón activado (CA).

Número de onda (cm ⁻¹)	Descripción	Presencia del grupo funcional en el carbón activado		
		CA-0,75	CA-1,25	CA-1,5
3436	Vibración del estiramiento del enlace O-H [32]	Si	Si	Si
1630	Vibraciones estiramiento de enlaces C=C presentes en anillos aromáticos [30]	Si	Si	Si muy débil
1570	Vibración combinada de los grupos conjugados C=O y anillos aromáticos [30]	Si	Si	Si
1385	Vibraciones de flexión del enlace OH de los grupos carboxílicos y fenólicos	Si	Si	Si
1180	Estiramientos P=O en los esteres de fosfato, estiramiento C-O en el P-O-C o al enlace P-O(OH) [32]	Si	Si	Si

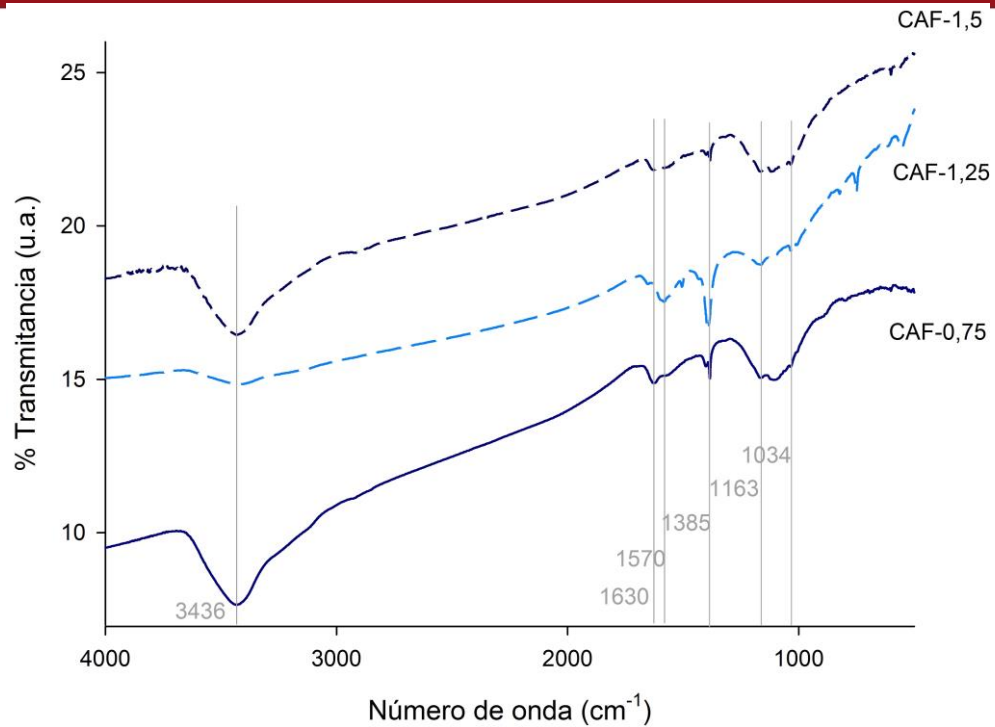


Figura 21. Espectros FTIR comparativos de las muestras de carbón activado funcionalizado CAF-0,75; CAF-1,25 y CAF-1,5.

Tabla 17. Grupos funcionales presentes en las muestras de carbón activado funcionalizado (CAF).

Número de onda (cm ⁻¹)	Descripción	Presencia del grupo funcional en el carbón activado		
		CAF-0,75	CAF-1,25	CAF-1,5
3436	Vibración del estiramiento del enlace O-H [32].	Si	Si débil	Si
1630	Vibraciones estiramiento de enlaces C=C presentes en anillos aromáticos [30]	Si	Si débil	Si
1570	Vibración combinada de los grupos conjugados C=O y anillos aromáticos [30]	Si	Si	Si
1385	Vibraciones de estiramiento asimétrico del grupo sulfónico, y de flexión del enlace OH de los grupos carboxílicos y fenólicos	Si	Si	Si
1180	Estiramientos P=O en los esteres de fosfato, estiramiento C-O en el P-O-C o al enlace P-O(OH) [32]	Si	Si	Si
1163	Vibración de estiramiento simétrico del grupo sulfónico	Si más notorio	Si	Si más notorio

La Figura 22 muestra el espectro FTIR del MOF-235 donde se puede apreciar varias señales coincidentes con los valores reportados por Anbía y col. [68] y Sudik y col. [72]; las asignaciones de las bandas más importantes se reportan en la Tabla 18. Este resultado permitió corroborar la efectividad del método de preparación, ya que se preparó este compuesto más de una vez y en cada síntesis se hizo el ensayo por espectroscopía FTIR, resultando todos los espectros similares a la Figura 22.

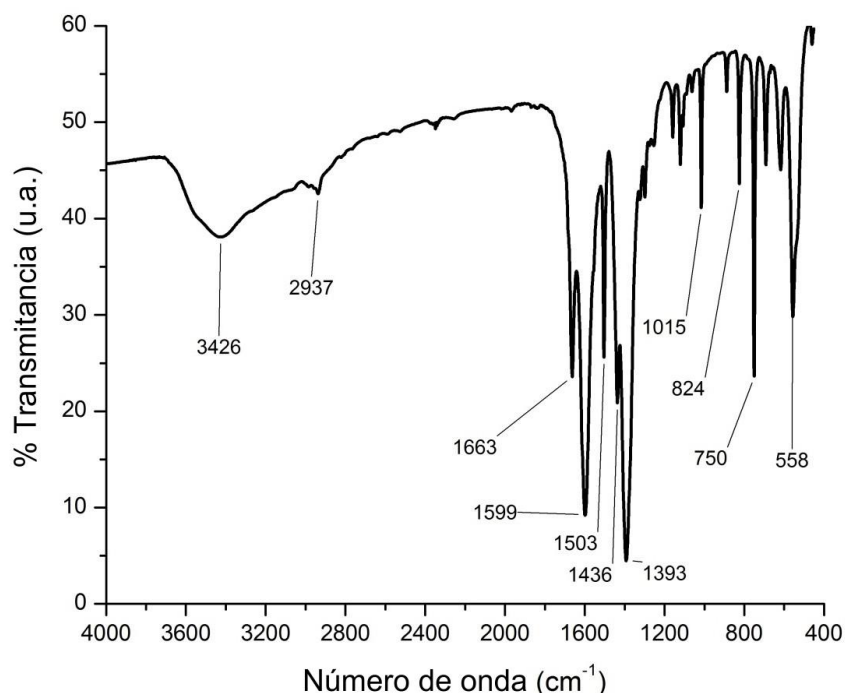


Figura 22. Espectro FTIR del MOF-235 [81].

Tabla 18. Grupos funcionales identificados en la muestra de MOF-235 [81].

Número de onda (cm ⁻¹)	Descripción
3426 y	Vibración del estiramiento de los enlaces O-H
2937	Vibraciones de estiramiento de los enlaces C-H
1663, 1436 y 1553	Vibraciones de estiramiento de los enlaces doble C=C
1599	Vibración del estiramiento asimétrico de los grupos COO ⁻ del tereftalato
1393	Vibración del estiramiento simétrico de los grupos COO ⁻ del tereftalato

En la Figura 23 se muestra en forma comparativa los espectros FTIR de los composites obtenidos siguiendo el procedimiento descrito en la sección IV.4.2. De esta manera se evaluó en forma cualitativa la incorporación del MOF en el carbón activado funcionalizado. Como se observa en la Figura 22, las señales más representativas del MOF-235 aparecen a 1663, 1599, 1503, 1436, 1393 y a 750 cm⁻¹ las cuales también se

aprecian en las muestras de CAF-0,75-MOF y CAF-1,5-MOF (Figura 23). Por el contrario, dichas señales no aparecen claramente en las muestras de CAF-1,25-MOF por lo que se presume que el MOF-235 no se ha incorporado de forma efectiva en esta muestra.

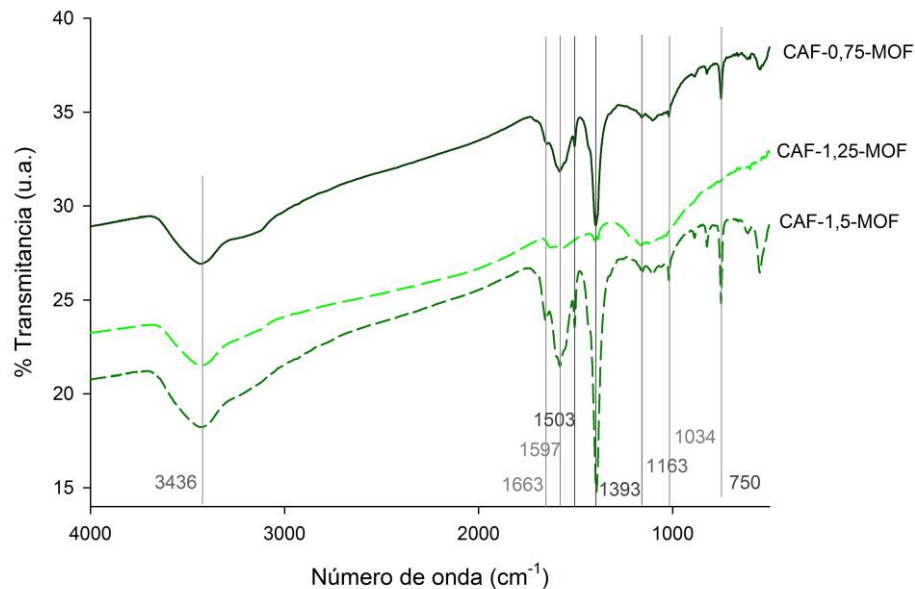


Figura 23. Espectros FTIR comparativos de los materiales compuestos CAF-0,75-MOF, CAF-1,25-MOF y CAF-1,5-MOF.

Tabla 19. Grupos funcionales presentes en los composites (CAF-MOF).

Número de onda (cm ⁻¹)	Descripción	Presencia del grupo funcional en el carbón activado		
		CAF-0,75-MOF	CAF-1,25-MOF	CAF-1,5-MOF
3436	Vibración del estiramiento del enlace O-H [32]	Si	Si	Si
1663 y 1503	Vibraciones de estiramiento del enlace doble C=C [72]	Sí	Si	Sí
1599	Vibración del estiramiento asimétrico de los grupos COO ⁻ del tereftalato [72]	Sí más notorio	Sí	Sí más notorio
1393	Vibración del estiramiento simétrico de los grupos COO ⁻ del tereftalato [72] superpuesta con el asimétrico del grupo sulfónico.	Sí más notorio	Sí	Sí más notorio
1180	Estiramientos P=O en los esteres de fosfato, estiramiento C-O en el P-O-C o al enlace P-O(OH) [32]	Si débil	Si débil	Si débil
1163	Vibración de estiramiento simétrico del grupo sulfónico	Si	Si	Sí más notorio

Como se puede apreciar en la Tabla 17, las señales correspondientes a la vibración de estiramiento de los enlace C=C aromáticos (1630 cm^{-1}) del sistema gráfico de los carbones activados, así como dicha vibración combinada con aquella de los grupos C=O conjugado (1570 cm^{-1}) se encuentran encubiertas por las intensas señales que corresponden al estiramiento del enlace C=C aromático, y al estiramiento asimétrico del grupo COO^- , ambas presentes en el MOF-235, ver Tabla 19. Por otro lado, una señal característica de los grupos sulfónicos en los CAF a 1385 cm^{-1} , se encuentra encubierta por aquella muy intensa a 1393 cm^{-1} , correspondiente al estiramiento simétrico de los grupos carboxilatos (COO^-) presentes en el MOF. Por último, se mantiene la señal a 1180 cm^{-1} correspondiente al estiramiento del enlace P=O de los compuestos fosforados asociados a la activación química del carbón activado.

V.6. Análisis morfológico

Se realizó el análisis morfológico de los adsorbentes CA, CAF y CAF-MOF siguiendo el procedimiento indicado en la sección IV.5.3. En las Figura 24-25 se muestran las micrografías SEM de los carbones activados con distinto grado de impregnación, los carbones activados funcionalizados y los materiales compuestos, respectivamente; en cada caso se consideró colocar dos micrografías de diferentes aumentos en cada material.

Las micrografías SEM de la serie CA (Figura 24) indica que estos materiales son muy porosos debido a la activación realizada con ácido fosfórico. En todos los casos la estructura porosa está conformada por poros pequeños, entre 4 y $17\text{ }\mu\text{m}$ de diámetro, y poros alargados de mayor tamaño entre 30 y $150\text{ }\mu\text{m}$ de diámetro. No se aprecian cambios sustanciales en la morfología de los mismos que pueda asociarse al grado de impregnación, exceptuando la muestra CA-0,75 que presenta fragmentos pequeños de carbón disperso, alrededor de la entrada de los poros.

En la Figura 25 se presenta las micrografías SEM de la serie CAF, todos los materiales muestran una estructura porosa con poros pequeños entre 4 y $8\text{ }\mu\text{m}$, dentro de cavidades más grandes y alargadas entre 93 y $142\text{ }\mu\text{m}$ de longitud, lo que parece indicar que la funcionalización de los grupos sulfónicos ($-\text{SO}_3\text{H}$) no parece haber afectado la estructura porosa del precursor. Cabe indicar que la composición de la semilla de aguaje consta de la cáscara y la pulpa, en la micrografía de la muestra CAF-1,5 se puede distinguir

fácilmente esta composición; puesto que se observa zonas muy porosas, las que están relacionadas con la facilidad de difusión del ácido fosfórico a través de la pulpa y su posterior formación de poros en el tratamiento térmico, y una zona menos porosa que se asocia a la cáscara remanente que quedó luego de la preparación de los carbones.

En la Figura 26 se muestra las micrografías SEM de los materiales compuestos, serie CAF-MOF, todas ellas fueron preparadas con una relación en masa CAF:MOF de 10:1. En pruebas preliminares mostradas en el Anexo 1, el análisis morfológico permitió distinguir la efectividad de los métodos de incorporación del MOF. La micrografía SEM de la muestra CAF-0,75-MOF muestra la presencia de pequeñas partículas alrededor de los poros pequeños, que se atribuye al MOF incorporado al carbón funcionalizado (Figura 26.a); con un aumento de 10000X, se distingue que el MOF tiene forma hexagonal y se encuentra bastante disperso. De forma similar, en la micrografía SEM del composite CAF-1,5-MOF se aprecia pequeñas partículas aglomeradas alrededor y dentro de los poros pequeños del carbón funcionalizado sin obstruirlo (Figura 26.c). Con un aumento de 12000X también se puede apreciar en dicho material la forma hexagonal de las partículas de MOF-235 incorporadas al carbón activado de manera muy dispersa. Además, los carbones activados funcionalizados por su parte presentan los canales libres para el proceso de adsorción. Por el contrario, en la micrografía SEM del composite CAF-1,25-MOF se observa que el carbón está bastante fragmentado con presencia de aglomeraciones de pequeñas partículas, alrededor y dentro de los poros pequeños (Figura 26.b). Con un aumento de 3000X se observa que las partículas no tienen una forma cristalina regular y que la cantidad de ellas encontradas dentro de los poros no llega a obstruirlos, lo que parece indicar que la incorporación del MOF-235 sobre el carbón funcionalizado no ha sido efectiva, lo que corrobora el resultado anómalo que se observó en el espectro FTIR de este composite.

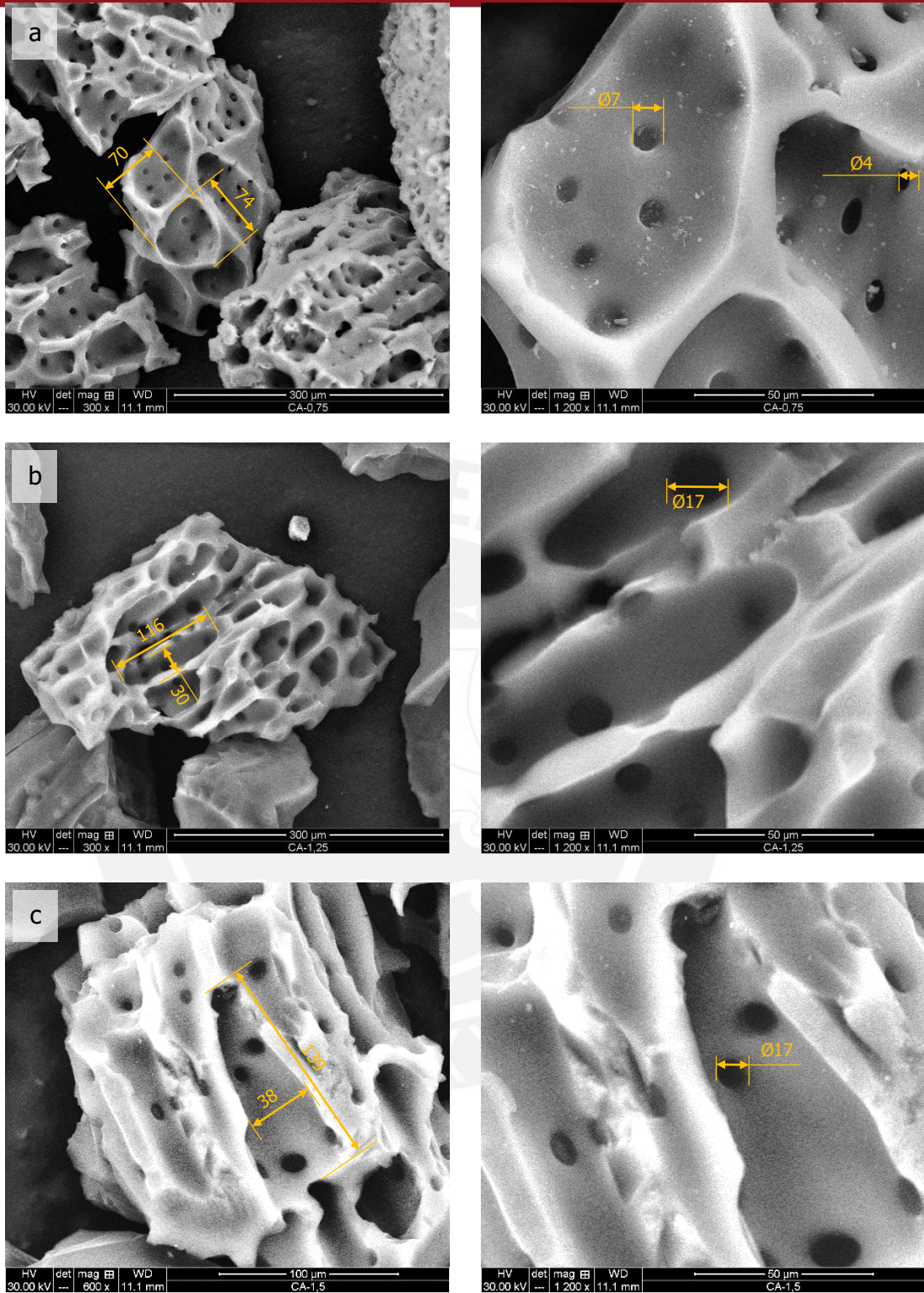


Figura 24. Micrografía SEM de los carbones activados a) CA-0,75, b) CA-1,25 y c) CA-1,5 cada muestra se presenta con dos aumentos, bajos aumentos (izquierda) y altos aumentos (derecha).

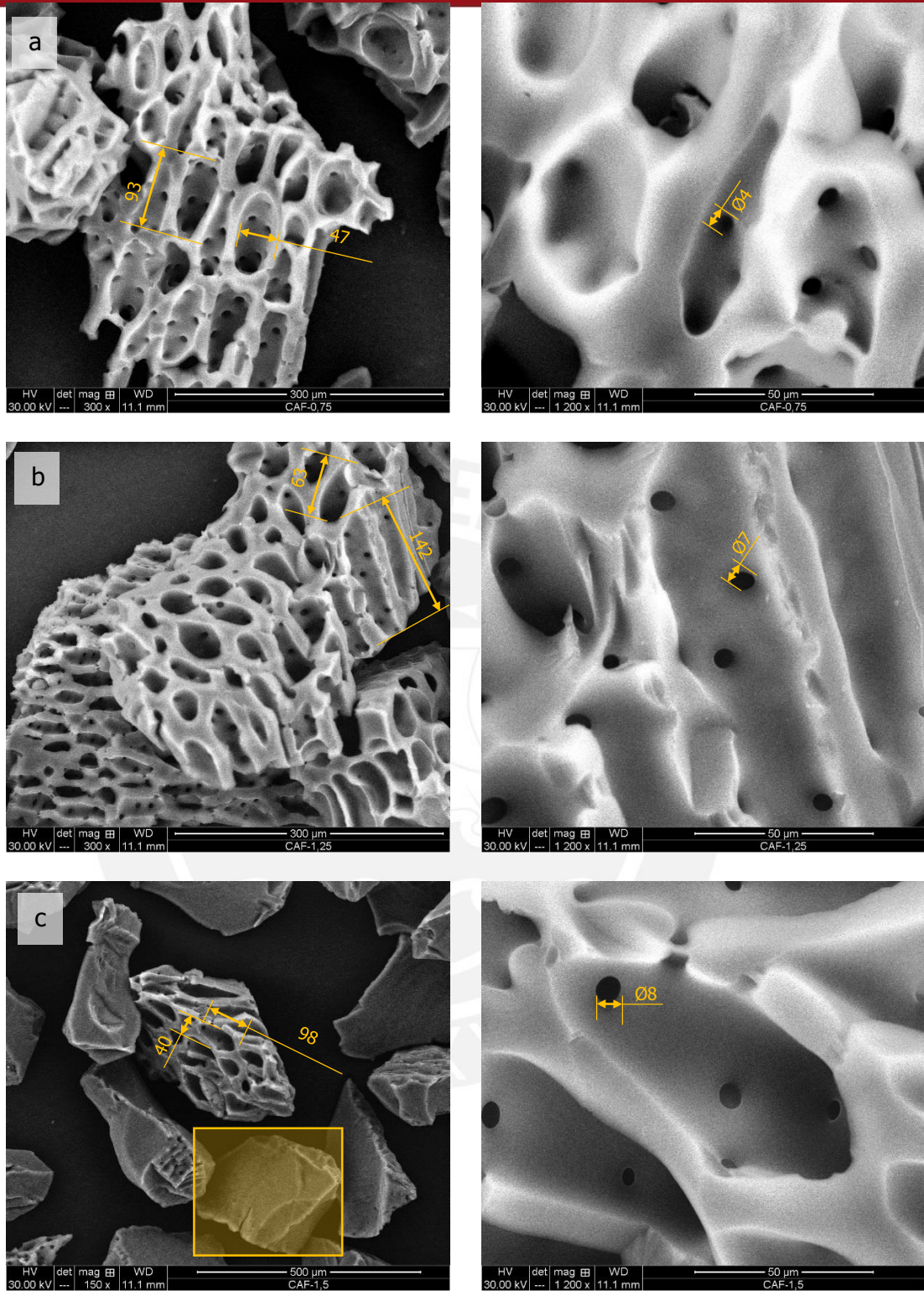


Figura 25. Micrografías SEM de los carbones activados funcionalizados a) CAF-0,75 b) CAF-1,25 y c) CAF-1,5, cada muestra se presenta con dos aumentos, bajos aumentos (izquierda) y altos aumentos (derecha).

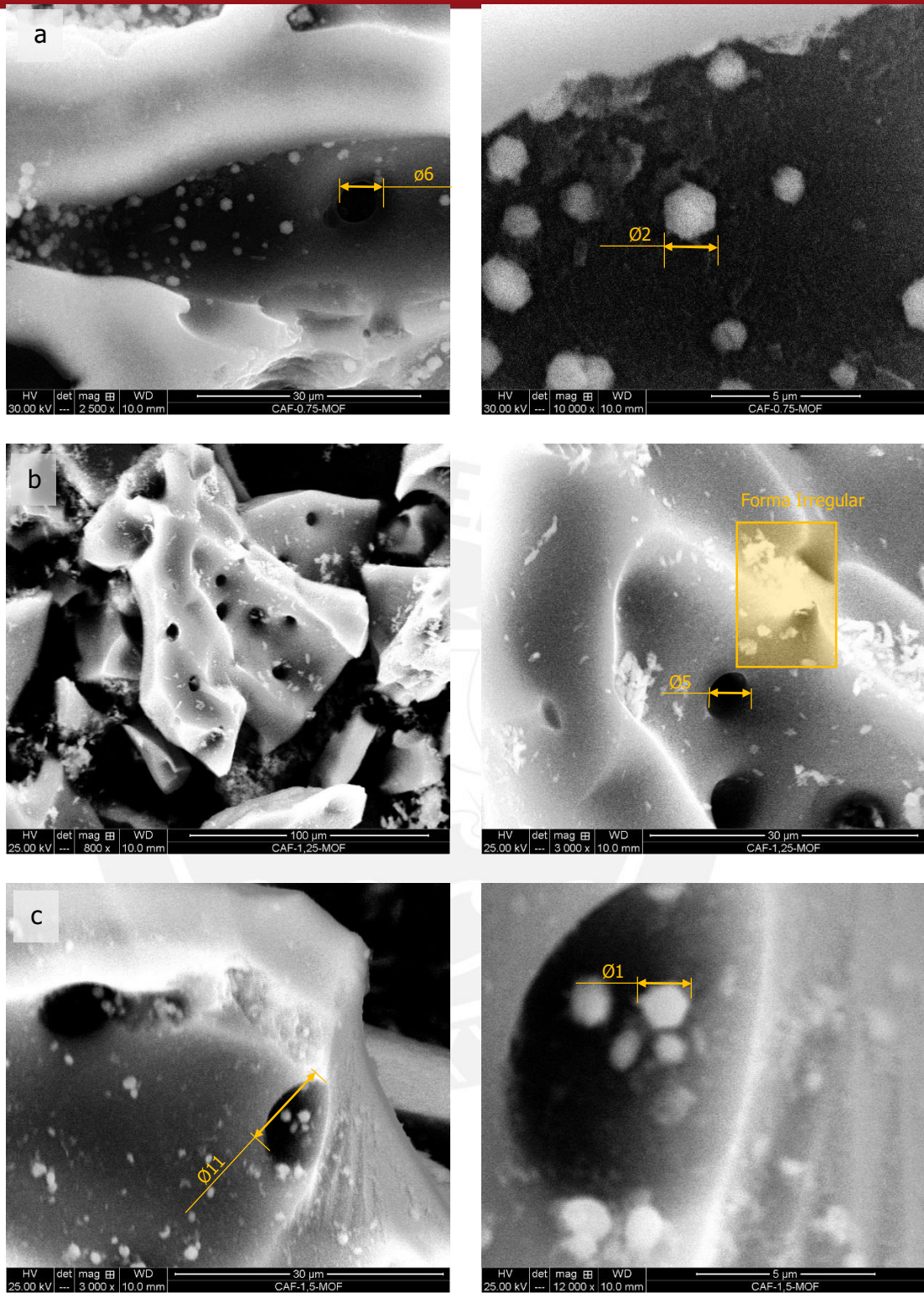


Figura 26. Micrografía SEM de los materiales compuestos a) CAF-0,75-MOF, b) CAF-1,25-MOF, c) CAF-1,5-MOF cada muestra se presenta con dos aumentos, bajos aumentos (izquierda) y altos aumentos (derecha).

Adicionalmente se realizó el análisis de la composición química en todos los materiales adsorbentes empleando la espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX) (Tabla 20). En el caso de los carbones activados se obtuvo altos porcentajes de carbono, por encima de 82,0%, como era de esperarse, seguido de un porcentaje de oxígeno entre 10,39 y 13,05% y un porcentaje de fósforo comprendido entre 2,97 y 4,72%, asociado a la activación química. El contenido de fósforo es variable, la muestra CA-1,25 presenta el valor más bajo de fósforo comparado con los otros carbones, lo que indica que la activación en esta muestra ha sido deficiente. Asimismo, para los CAF y para los CAF-MOF se encontró pequeños porcentajes de azufre, entre 0,05% y 3,60%, los cuales darían muestra de la efectividad del proceso de funcionalización. Al incorporar el (MOF) se aprecia que el contenido de azufre disminuye en los respectivos composites (CAF-MOF), exceptuando la muestra CAF-1,25-MOF, nuevamente este comportamiento indica anomalías en la preparación de este material. Finalmente, para los CAF-MOF se observa la presencia de pequeños porcentajes de Fe, entre 0,16 y 1,13%, este metal forma parte de la estructura del MOF y demostraría su presencia en el composite. Sudik y col. [72] reportaron que la fórmula química del MOF-235 es:



Se observa que dimetilformamida (DMF) forma parte de la estructura, del complejo catiónico trimérico de Fe (III), el cual se asocia al complejo aniónico $(FeCl_4)^{-1}$ que le confiere un carácter neutro al MOF-235. Según estos investigadores el DMF cumple la función del estabilizar el MOF-235, finalmente, el Cl no forma parte de la lista de elementos detectados por análisis EDX posiblemente a su bajo % en masa en el material compuesto. Un modelo computacional de la estructura cristalina del armazón se muestra en la Figura 27.

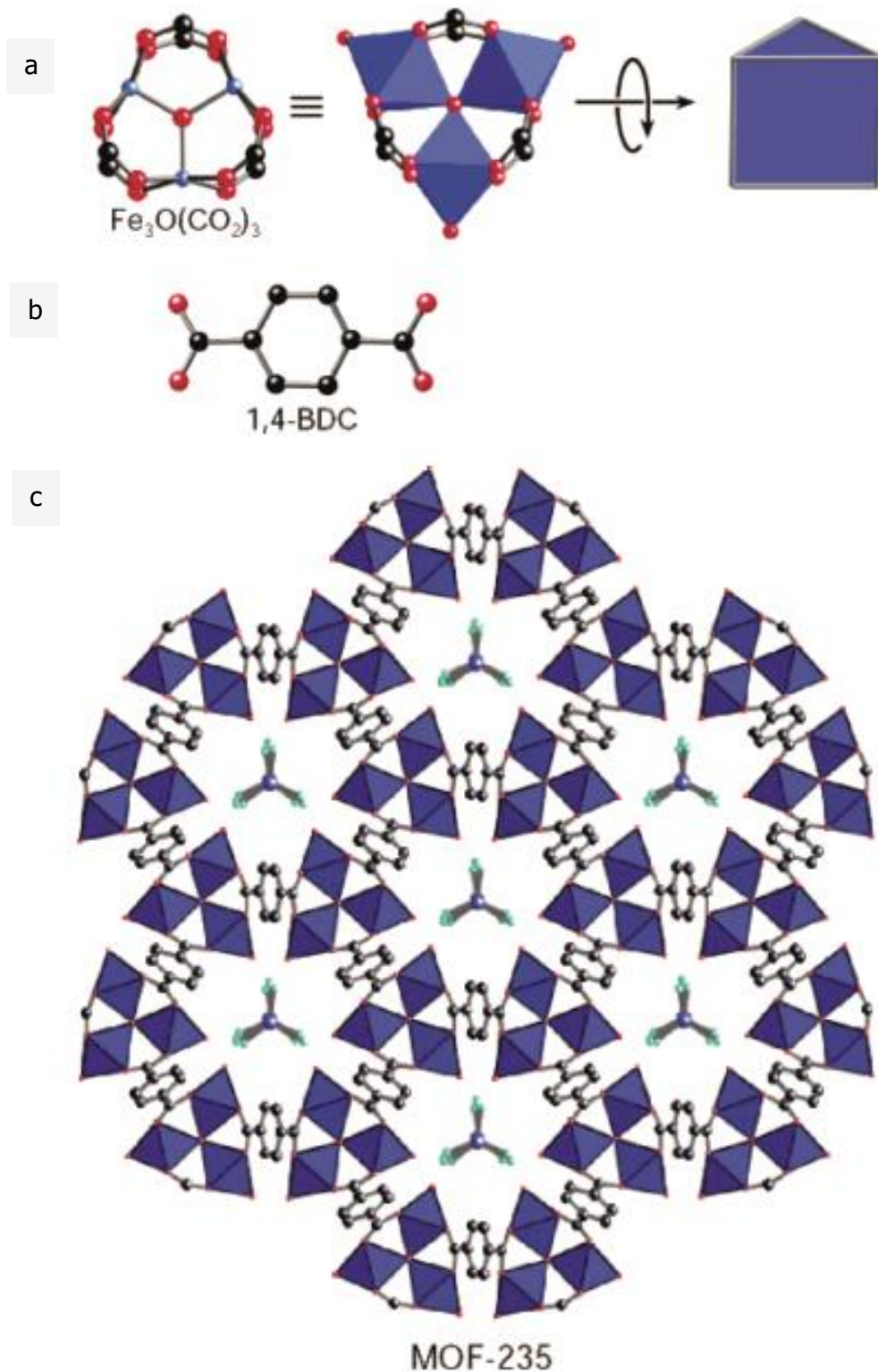


Figura 27. Modelo estructural del MOF-235: a) representa al carboxilato de óxido de hierro, b) 1,4 bencenodicarboxilato y c) estructura cristalina (donde Fe=esfera azul, C= esfera negra y O= esfera roja, Cl=celeste).

Tabla 20. Composición química por el método EDX para los materiales adsorbentes.

Elemento	Material adsorbente (*)		
	CA-0,75	CAF-0,75	CAF-0,75-MOF
Carbono	82,62	80,04	83,63
Oxígeno	12,67	11,77	10,32
Fosforo	4,72	7,62	5,80
Azufre	0	0,57	0,05
Hierro	0	0	0,16
	CA-1,25	CAF-1,25	CAF-1,25-MOF
Carbono	86,64	78,69	72,96
Oxígeno	10,39	15,56	16,55
Fosforo	2,97	5,32	2,62
Azufre	0	0,43	1,14
Hierro	0	0	1,13
	CA-1,50	CAF-1,50	CAF-1,50-MOF
Carbono	83,11	76,15	76,99
Oxígeno	13,05	15,22	16,71
Fosforo	3,15	5,03	5,36
Azufre	0	3,60	0,20
Hierro	0	0	0,74

* Todos los resultados de composición química se dan en % en masa.

V.7. Análisis Termogravimétrico

El análisis TGA de los carbones activados se realizó según el procedimiento descrito en la sección IV.5.4. En la Figura 28 y Tabla 21 se presentan en forma comparativa los análisis TGA de los carbones CA-0,75 y CA-1,5. Ambos termogramas presentan el mismo perfil, pero se diferencian en los porcentajes de pérdida de peso. Se presentan tres etapas, la primera en el rango entre 25 a 102°C, donde el CA-0,75 pierde 25,2% de peso mientras que el CA-1,5 pierde 16,1% de peso; dicha pérdida está asociada al agua fisisorbida sobre la superficie de los carbones activados. A continuación, en el rango entre 102 y 700°C se presenta una ligera pérdida de masa, aproximadamente 6% en ambos materiales, la cual se asigna a la descomposición de los grupos superficiales oxigenados [93]. Dentro de este rango se observa cierta estabilidad térmica en ambos carbones; la temperatura de activación de los carbones (600°C) se encuentra dentro de este rango. Por encima de los 700°C ambos materiales experimentan una fuerte pérdida de peso, aproximadamente 15%, la cual podría asociarse a distintos procesos como: reacciones de condensación, descomposición de la estructura matriz del carbón activado y pérdida de los grupos funcionales presentes en los poros internos, entre otros. No se pudo realizar el análisis TGA para el carbón activado CA-1,25 por problemas técnicos.

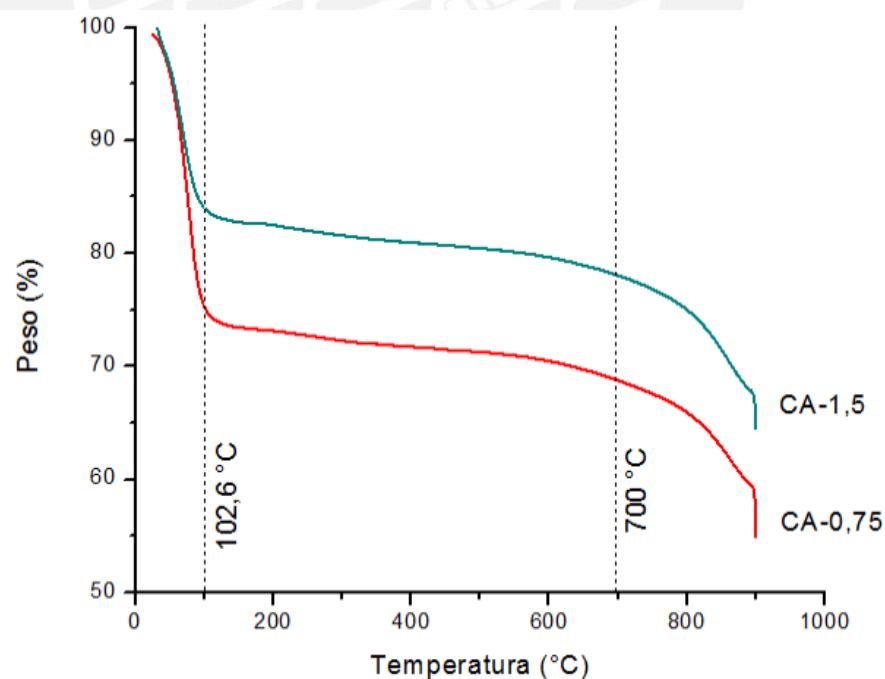


Figura 28. Análisis termogravimétrico de los carbones activados CA-0,75 y CA-1,5.

Tabla 21. Rango de temperaturas y porcentaje de pérdida de peso obtenidos del análisis TGA para los carbones activados.

Etapa	Intervalo de temperatura de análisis (°C)	Porcentaje de pérdida de peso (%)		Asignación
		CA-0,75	CA-1,5	
1	25-102	25,2	16,1	Agua fisisorbida
2	102-700	6,3	5,8	Descomposición de los grupos funcionales oxigenados
3	700-900	15,0	15,0	Condensación y descomposición de la matriz

En la Figura 29 y Tabla 22 se presentan en forma comparativa en ambos casos los termogramas de los carbones funcionalizados donde se han diferenciado cinco etapas. La primera pérdida de peso ocurre en el rango de 25 a 102°C, donde se observa una pérdida de 6,8% para el CAF-0,75, de 13,9% para el CAF-1,25 y de 3,3%; para el CAF-1,5; esta pérdida está asociada al agua fisisorbida en la superficie del carbón activado funcionalizado. La segunda pérdida ocurre en el rango entre 102 a 300°C con 2,3%, 2,4% y 3,5% para los carbones funcionalizados CAF-0,75, CAF-1,25 y CAF-1,5 respectivamente, y se asocia a la etapa inicial de descomposición de los grupos funcionales oxigenados. En el termograma de la muestra de CAF-0,75 se observa que, a diferencia de las muestras con mayor grado de impregnación, dicha pérdida de peso es continua y se prolonga hasta la tercera etapa y parte de la cuarta, llegando hasta aproximadamente los 500°C; luego el termograma presenta un cambio de pendiente que se asocia a la característica fuerte pérdida de peso en carbones activados que tiene lugar a partir de los 700°C y atribuida en todos los casos a las reacciones de condensación, descomposición de la matriz del carbón, entre otros.

Los termogramas de las muestras CAF-1,25 y CAF-1,5 siguen un perfil más parecido entre ambas, la pérdida de peso en la segunda etapa es continua, pero en la tercera etapa se produce un cambio en la pendiente del termograma, el que puede estar asociado a la descomposición de algunos grupos funcionales superficiales de poca resistencia térmica como es el caso del grupo sulfónico ($-\text{SO}_3\text{H}$) [18]. La descomposición de otros grupos superficiales del carbón parece ocurrir en la cuarta etapa entre 400 y 700°C donde la pérdida de peso es mayor (5,9% para la muestra de CAF-1,25 y 5,5% para la muestra CAF-1,5). En la última etapa entre 700 y 900°C se produce la mayor pérdida de peso de ambos materiales y se atribuye a las reacciones de condensación y descomposición indicadas anteriormente.

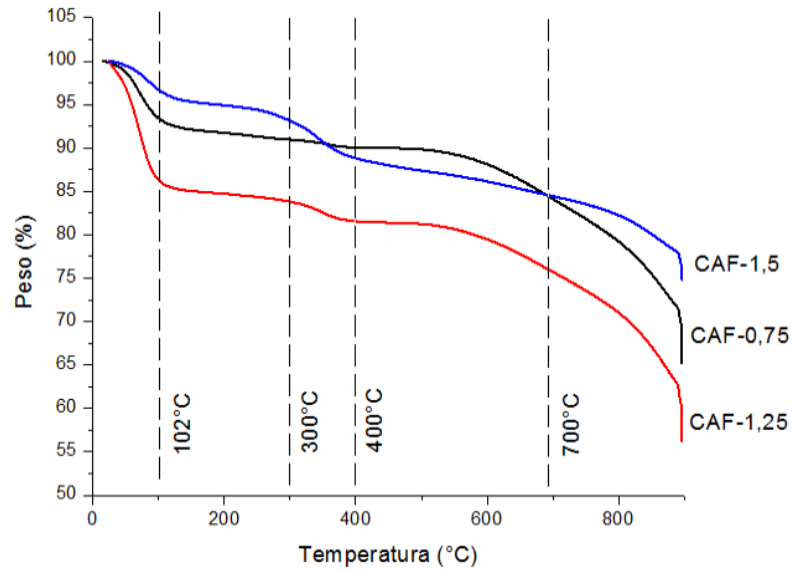


Figura 29. Análisis termogravimétrico de los carbones funcionalizados CAF-0,75; CAF-1,25 y CAF-1,5.

Tabla 22. Rangos de temperaturas y porcentaje de pérdida de peso obtenida del análisis TGA para los carbones activados funcionalizados.

Etapa	Intervalo de temperatura de análisis (°C)	Porcentaje de pérdida de peso (%)			Asignación
		CAF-0,75	CAF-1,25	CAF-1,5	
1	25-102	6,8	13,9	3,3	Perdida del agua fisisorbida
2	102-300	2,3	2,4	3,5	Inicio de la descomposición de los grupos funcionales
3	300-400	1,0	2,2	3,3	Descomposición del grupo sulfónico
4	400-700	5,8	5,9	5,5	Fin de la descomposición de los grupos funcionales oxigenados e inicio de las reacciones de condensación y descomposición parcial de la matriz
5	700-900	20,0	19,0	10,0	Reacciones de condensación y descomposición parcial de la matriz

En el termograma del MOF-235 (Figura 30 y Tabla 23) se puede observar que existen cuatro rangos de temperaturas de pérdida de peso. Teniendo en cuenta la fórmula global del MOF-235:



se puede asociar la primera pérdida de peso de 1,74%, que culmina alrededor de 100°C, a la eliminación de la molécula de agua de hidratación (teórico 1,55%). En la siguiente etapa, entre 200 y 380°C existe una pérdida de peso de 22,06%, la cual esta asociada con la eliminación de tres moles de DMF que forman parte de la estructura del MOF

(teórico 22%) [72]. La pérdida de peso entre 380 y 500°C se atribuye al inicio de la descomposición del MOF-235, la cual continúa hasta la cuarta etapa entre 500 y 600°C, pero no se llega a completar a dicha temperatura final de análisis.

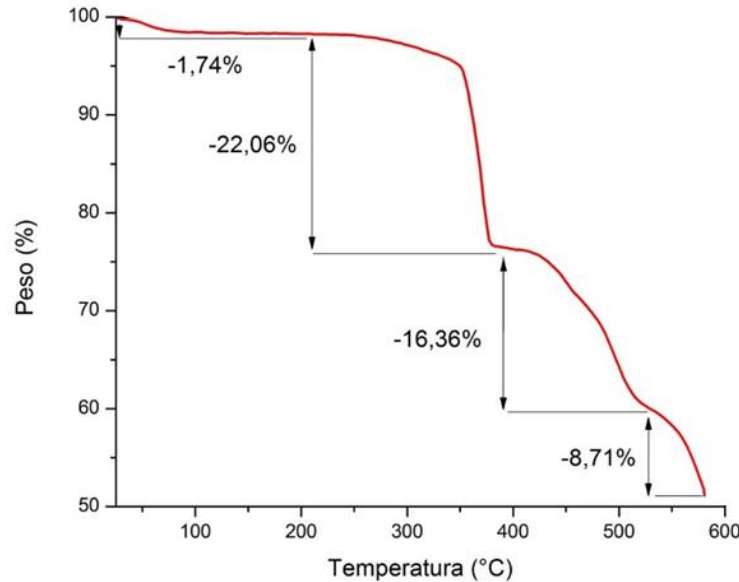


Figura 30. Análisis termogravimétrico del MOF-235.

Tabla 23. Registro de pérdida de peso del análisis TGA para el MOF-235.

Etapa	Intervalo de temperatura de análisis (°C)	Porcentaje de pérdida de peso (%) del MOF-235	Asignación
1	25-200	1,7	Pérdida de la molécula de agua de hidratación del MOF
2	200-380	22,1	Pérdida de 3 moles de DMF/celda de MOF asociada a la estructura del MOF
3	380-500	16,4	Inicio de la descomposición del MOF-235
4	500-600	8,71	Descomposición del MOF-235

En la Figura 31, se muestra en forma comparativa los termogramas del carbón CA-0,75 y sus correspondientes carbones modificados (CAF-0,75 y CAF-0,75-MOF), donde se puede apreciar claramente que para los tres adsorbentes existe un primer rango de pérdida de masa entre 25 y 102°C correspondiente al agua fisisorbida y en el caso particular del CAF-0,75-MOF esta pérdida incluiría al agua de hidratación asociada al MOF. Las pérdidas de peso que ocurren en las siguientes etapas para cada uno de estos materiales adsorbentes y las correspondientes asignaciones se presentan en la Tabla 24. La diferencia más saltante entre los termogramas del carbón activado con y sin funcionalización y aquél del material compuesto CAF-0,75-MOF, es que después de la primera pérdida de peso (25-102°C), la curva del composite en contraste con las otras

decae fuertemente entre 102 y 500°C. En este rango se observan para el composite tres cambios en la pendiente de la gráfica, el primero se inicia aproximadamente a 150°C y podría relacionarse con la volatilización del solvente DMF remanente ($P_{eb}=153^{\circ}\text{C}$). Esto guardaría relación con lo discutido en la sección V.4 de un proceso de activación para remoción del solvente no suficientemente efectivo. El segundo rango concuerda exactamente con el rango de pérdida de las tres moles de DMF que forman parte de la estructura del MOF-235, mientras que, el tercero que ocurre entre 400 y 500°C aproximadamente, coincide con aquel del inicio de la descomposición del MOF-235.

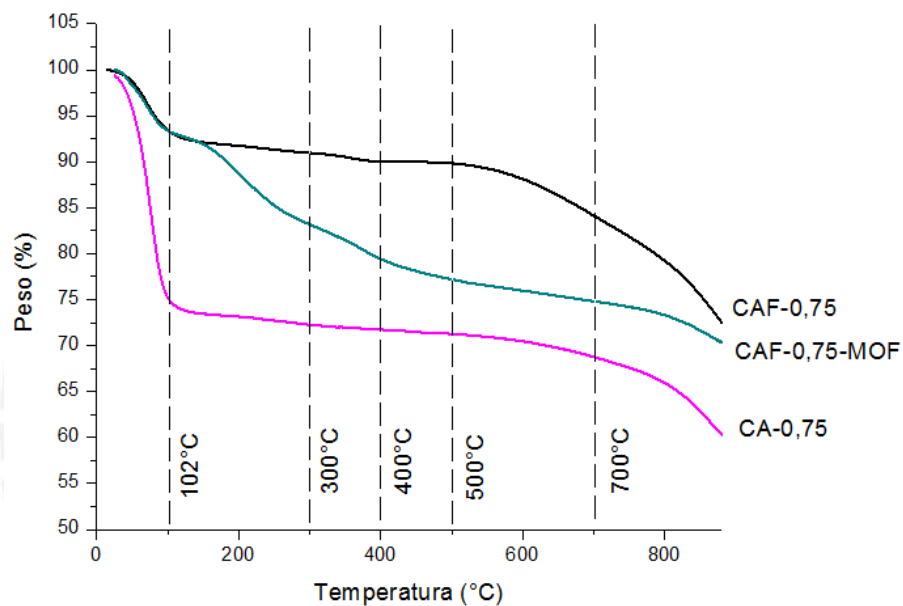


Figura 31. Análisis termogravimétrico los adsorbentes CA-0,75; CAF-0,75 y CAF-0,75-MOF.

MCMXVII

Tabla 24. Rangos de temperatura y porcentajes de pérdida de peso obtenidos del análisis TGA para los carbones CA-0,75; CAF-0,75 y CAF-0,75-MOF.

Muestra	Etapa	Intervalo de temperatura de análisis (°C)	Porcentaje de pérdida de peso (%)	Asignación
CA-0,75	1	25-102	25,0	Pérdida del agua fisisorbida
	2	102-700	6,2	Descomposición de los grupos oxigenados
	3	700-900	15,0	Descomposición parcial de la matriz y condensación
CAF-0,75	1	25-102	6,7	Perdida del agua fisisorbida
	2	102-400	3,3	Inicio de la descomposición de grupos oxigenados incluyendo al grupo sulfónico.
	3	400-700	5,8	Continuación de la descomposición de los grupos oxigenados
	4	700-900	20,0	Descomposición y condensación de la matriz
CAF-0,75-MOF	1	25-102	6,7	Pérdida del agua fisisorbida del CAF y del agua de hidratación del MOF
	2	102-400	13,3	Pérdida de 3 moles de DMF/celda del MOF y eliminación del grupo sulfónico. Eventual pérdida del solvente remamente.
	3	400-700	4,6	Descomposición del MOF-235 y con el inicio de la condensación y descomposición del carbón activado.
	4	700-900	5,0	Prosigue la descomposición del composite.

Los análisis termogravimétricos permiten confirmar que tanto el proceso de funcionalización como el de incorporación del MOF-235 sobre el CA-0,75 tuvieron lugar.

V.8. Análisis por difracción de Rayos X (DRX)

Mediante la técnica DRX se determinó la cristalinidad de los materiales adsorbentes y del armazón metal orgánico (MOF-235), el análisis se realizó siguiendo el procedimiento indicado en la sección IV.5.5. Los difractogramas DRX obtenidos para los carbones activados se muestran en la Figura 32 donde se puede apreciar que todos corresponden a una estructura amorfa, concordante con lo esperado para un carbón activado [94]; en ellos se observan dos señales anchas, los cuales fueron identificadas usando la base de datos del Centro Internacional de Datos de Difracción (ICDD-2007). El de menor intensidad ubicado alrededor de los 44° se asigna al plano gráfico d_{100} mientras que el de mayor de intensidad ubicado alrededor de los 24° se le asigna al plano gráfico d_{002} , ambas señales son similares a los picos que presenta la estructura del grafito [95].

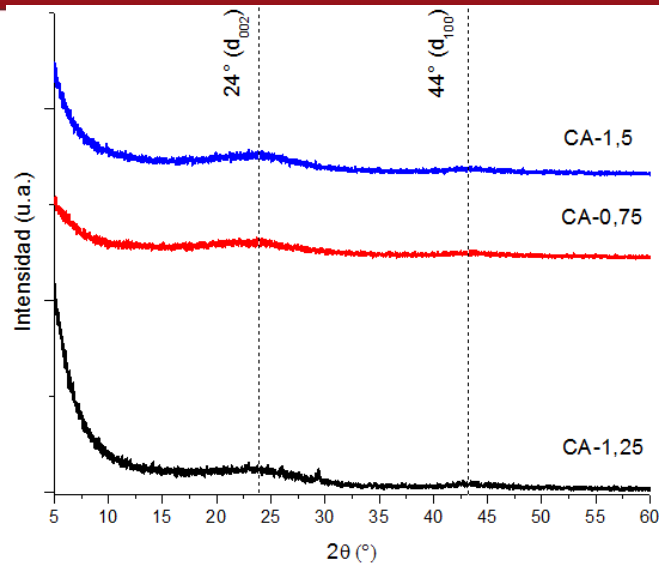


Figura 32. Difractograma de rayos X del carbón activado en sus distintos grados de impregnación CA-0,75, CA-1,25 y CA-1,5.

De manera similar, los carbones funcionalizados (CAF-0,75, CAF-1,25 y CAF-1,5) presentan en sus respectivos DRX dos señales anchas a 44° y 24° (Figura 33), es decir, las mismas que fueron encontradas en el carbón activado precursor. Con este resultado es posible indicar que el proceso de funcionalización no ha variado la estructura del carbón activado precursor, es decir sigue manteniendo sus capas gráficas orientadas aleatoriamente antes y después del proceso de funcionalización, este resultado ha sido encontrado anteriormente en otros procesos de funcionalización utilizando carbón activado reportados por Xiao y col. [18] y Onda y col. [94].

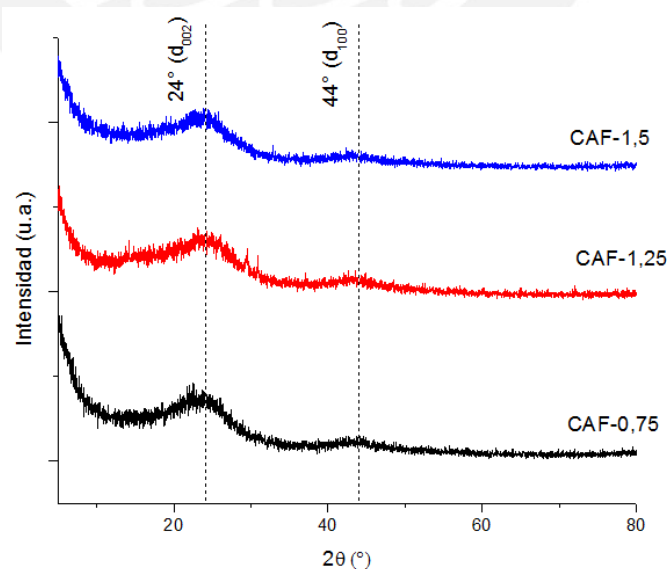


Figura 33. Difractogramas de rayos X de la serie CAF-0,75; CAF-1,25 y CAF-1,5.

Por otro lado, la Figura 34 muestra en forma comparativa los difractogramas de los materiales compuestos (CAF-0,75-MOF; CAF-1,25-MOF y CAF-1,5-MOF) donde se puede apreciar los dos picos anchos a 24° y 44° encontrados en los difractogramas antes mostrados de los CA y los CAF y que corresponden a la fase gráfica amorfa de dichos carbones activados. Además es posible observar la presencia adicional de dos picos agudos, pero de baja intensidad a $9,08^\circ$ y $10,20^\circ$ los cuales se pueden asociar con una señal cercana a $10,0^\circ$; presente en MOF-235, según los resultados encontrados por Beltrán y col. [81] y Sudik y col. [72] de manera independiente. El difractograma de MOF-235 se muestra en la Figura 35 donde se puede observar la presencia de cuatro picos de mayor intensidad a 10° , 13° , 19° y 22° , siendo el de mayor intensidad el que se encuentra cerca a 10° , entonces considerando que la relación en masa de carbón activado funcionalizado y del material compuesto (CAF:MOF) fue de 10:1, se explica que la estructura amorfa del carbón predomine y por lo tanto sólo se pueda observar en el DRX las señales más intensas del MOF-235.

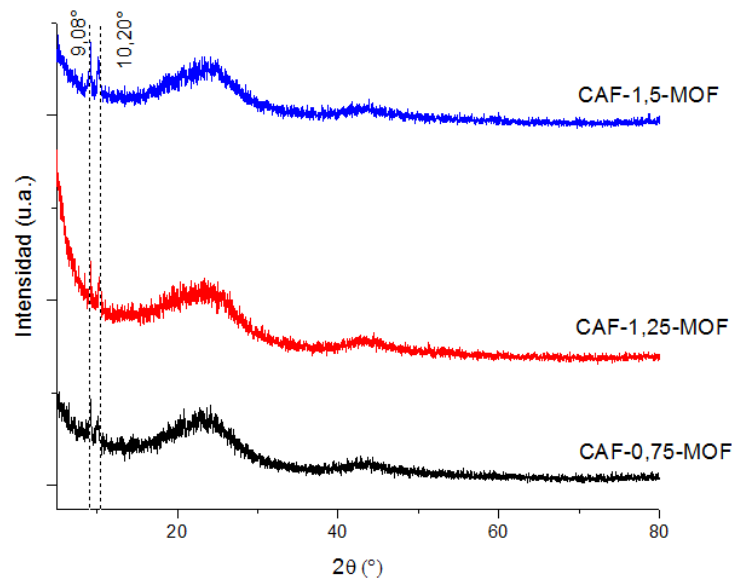


Figura 34. Difractogramas de rayos X de los materiales compuestos CAF-0,75-MOF; CAF-1,25-MOF y CAF-1,5-MOF.

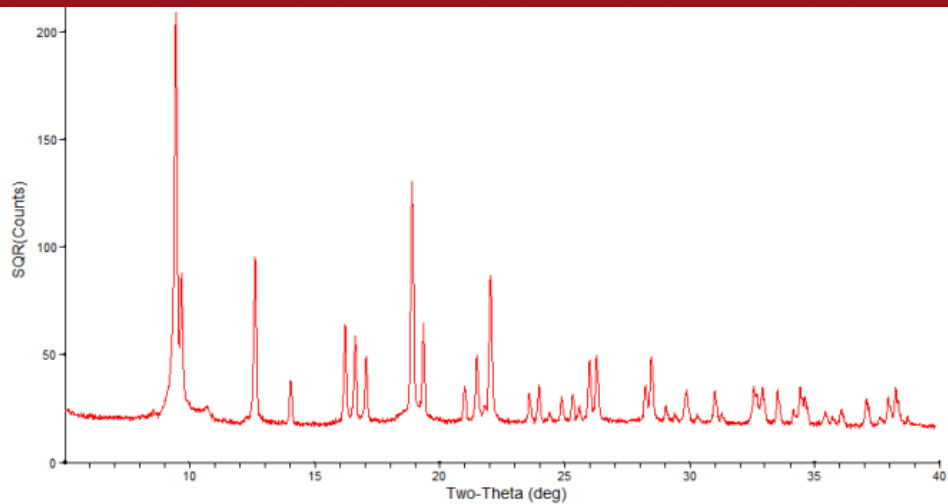


Figura 35. Difractograma del compuesto metal-orgánico MOF-235 reportado por Beltrán y col. [81].

V.9. Acidez superficial

Los diversos grupos ácidos se determinaron por titulación Boehm con el supuesto de que NaOH neutraliza los grupos carboxílicos, lactónicos y fenólicos, el Na_2CO_3 neutraliza a los grupos carboxílicos y lactónicos y NaHCO_3 neutraliza al grupo carboxílico. Para el análisis se procedió de acuerdo a la metodología indicada en la sección IV.5.6; dichos análisis permitieron determinar y cuantificar los grupos funcionales ácidos predominantes en la superficie de los carbones activados (CA-0,75, CA-1,25 y CA-1,5) y carbones activados funcionalizados (CAF-0,75, CAF-1,25 y CAF-1,5). Este análisis no se pudo realizar en los composites ya que la técnica está limitada a determinar sólo los grupos funcionales mencionados anteriormente.

En la Tabla 25 se presentan los resultados de la acidez de los grupos funcionales, no se observa una tendencia creciente o decreciente de la acidez superficial total respecto al grado de impregnación; cabe indicar que los adsorbentes con mayor acidez son el CA-0,75 y CAF-0,75, respectivamente, debido al grupo carboxilo principalmente.

Tabla 25. Cantidad de grupos funcionales en $\text{mmH}^+/\text{g}_{\text{adsorbente}}$ en las muestras de carbón activado y carbón activado funcionalizado.

	CA-0,75	CA-1,25	CA-1,5	CAF-0,75	CAF-1,25	CAF-1,5
Carboxilo	10,93	0,28	1,05	12,89	1,22	1,39
Lactona	-- σ	0,02	0,65	-- σ	0,58	0,01
Fenol	-- σ	1,80	1,10	-- σ	1,30	2,10
TOTAL	11,40	2,10	2,80	12,89	3,10	3,50

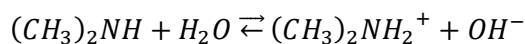
σ : No se pudo determinar la cantidad de grupos lactónicos y fenólicos.

En todos los casos se observa un incremento en la acidez superficial debido al proceso de funcionalización; sin embargo, esto no debe interpretarse como que la cantidad de los grupos carboxílicos, lactónicos y fenólicos haya necesariamente aumentado, sino más bien se debería principalmente a la incorporación del grupo sulfónico. Este último no es cuantificable por separado por el método de titulación Boehm, ya que al ser un ácido fuerte puede ser neutralizado por cualquiera de las tres bases usadas, incluso la más débil que es capaz de neutralizar al carboxilo.

V.10. Punto de carga cero (PZC)

El punto de carga cero (PZC) de los carbones activados con presencia o ausencia de funcionalización se determinó siguiendo la metodología descrita en la sección IV.5.7. Los datos experimentales fueron el pH inicial y el pH final luego de un tiempo de contacto de 24h. La Figura 36 representa los valores experimentales obtenidos con los carbones activados y carbones activados funcionalizados, donde el PZC es el valor donde el pH final se mantiene aproximadamente constante, tendencia que en cierta forma se observa en el tramo central de la curva. Aquí se evidencia el efecto de la funcionalización, pues se observa que el valor PZC tiende a disminuir a valores más ácidos en los carbones funcionalizados con respecto a sus correspondientes carbones activados precursores, promoviendo su capacidad de adsorción (Figura 36).

Considerando que la DMA es una base de Brönsted que en solución acuosa está parcialmente protonada a la especie $(CH_3)_2NH_2^+$ (como se muestra en la Ecuación 33), la disminución del PCZ luego del proceso de funcionalización incrementa las posibilidades de atracción de los cationes hacia la superficie del adsorbato.



Ecuación 33

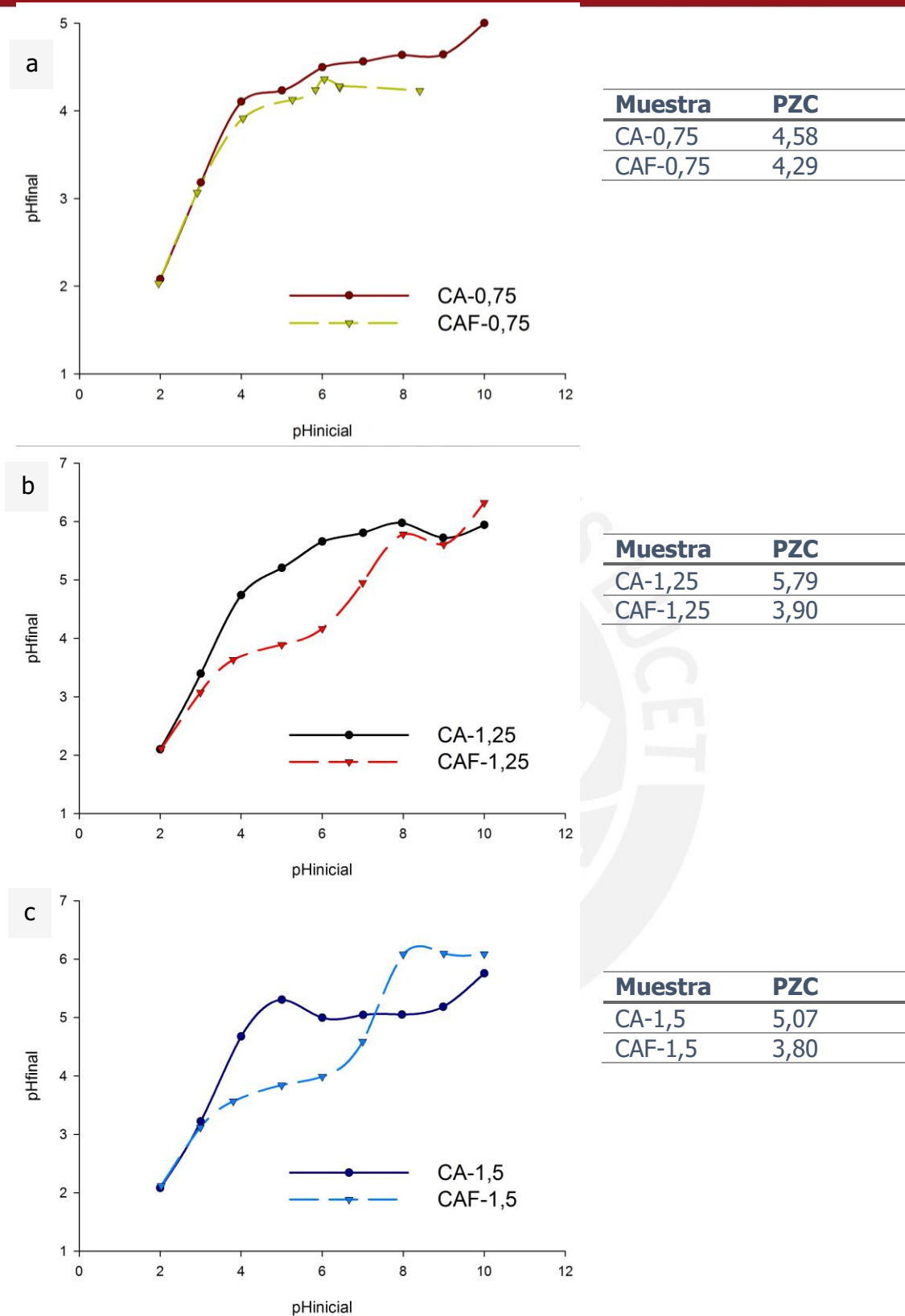


Figura 36. Comparación del punto de carga cero por grado de impregnación a) CA-0,75 con CAF-0,75 b) CA-1,25 con CAF-1,25 y c) CA-1,5 con CAF-1,5.

V.11. Determinación de la concentración de DMA

Para determinar la concentración de DMA se utilizó una derivatización con ninhidrina en medio básico siguiendo el procedimiento indicado en la sección IV.6.1, el resultado se muestra en las Figura 37-38.

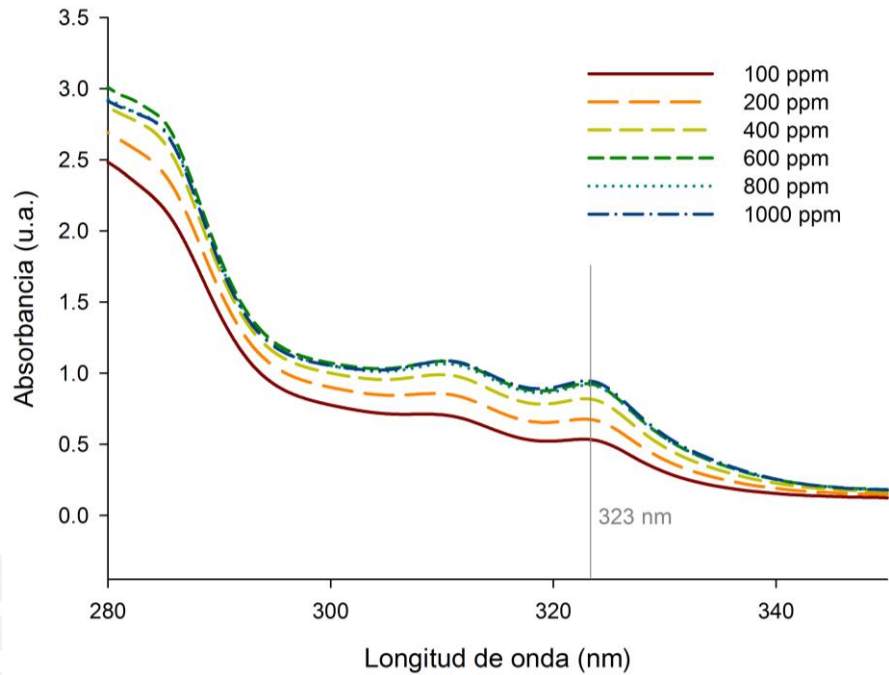


Figura 37. Espectro de absorbanca UV-VIS de las muestras derivadas de DMA a distintas concentraciones.

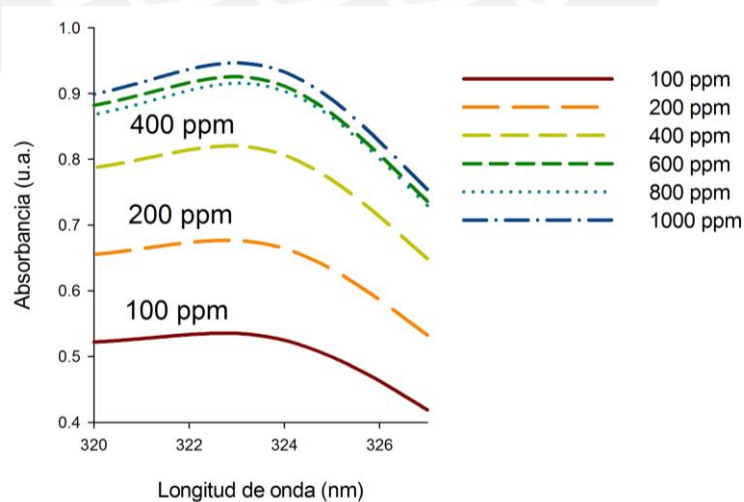


Figura 38. Amplificación del espectro de absorbanca a 323 nm del derivado de DMA a distintas concentraciones.

Como se puede observar en la Figura 38, los valores de absorbanca a 323 nm son proporcionales a la concentración de DMA principalmente a bajas concentraciones. Esta correspondencia permitió obtener una curva de calibración mostrada en el Anexo 3. La

misma presenta una pendiente alta mientras menor sea concentración de DMA la que disminuye a altas concentraciones, es decir, existe una tendencia de la curva de calibración a ser cada vez más horizontal a mayores concentraciones, lo que indica que el método es más exacto mientras menor sea la concentración de DMA, de manera que se eligió trabajar entre 50 y 500 ppm.

El método permitió establecer una ecuación de correspondencia entre la absorbancia a 323 nm y la concentración de una solución de DMA, sin embargo, los parámetros de ésta ecuación dependen principalmente de la concentración de ninhidrina, pH de la solución buffer, así como de la destreza en la preparación de las soluciones, por lo que fue necesario realizar una curva de calibración en cada día de ensayo.

Este método fue empleado para determinar la concentración de DMA tanto en las soluciones iniciales como en las soluciones remanentes luego del proceso de adsorción en los ensayos cinéticos y de isotermas.

V.12. Cinética de adsorción

Para evaluar la capacidad de adsorción de los adsorbentes con respecto al tiempo se siguió el procedimiento indicado en la sección IV.6.2. En la Figura 40 se presenta las curvas cinéticas obtenidas para todos los adsorbentes preparados en este trabajo. En las Tabla 26-28 se presentan los resultados cinéticos en función del tiempo.

Como se observa todas las curvas cinéticas son cóncavas, y tienden a alcanzar un valor límite. En el caso de los carbones activados (Figura 40.a), tienden a alcanzar un equilibrio a los 120 min; además, las capacidades de adsorción son altas en los primeros 15 min, especialmente en la muestra CA-1,5, lo que indica una fuerte interacción adsorbato-adsorbente y una rápida difusión de la DMA en la superficie del carbón activado. Adicionalmente, se aprecia que la capacidad de adsorción fue mayor en los carbones con mayor grado de impregnación, mostrando el siguiente orden:

$$CA-1,5 > CA-1,25 > CA-0,75$$

Esta misma tendencia se observó también en los carbones funcionalizados (Figura 40.b), y en los composites (Figura 40.c). Sin embargo, la diferencia es relativamente pequeña en el caso de los de menor grado de impregnación (serie 1,25 y serie 0,75). En la Figura 41 se muestra en forma comparativa la cinética de adsorción de un carbón y sus correspondientes carbones modificados, graficados por separados según el grado de impregnación. Cabe indicar que en los carbones CAF-1,25 y CAF-1,5 se observa una fuerte interacción adsorbato-adsorbente en los primeros 15 min de ensayo.

Se observó en todos los casos que la capacidad de adsorción de DMA se incrementó considerablemente en los carbones funcionalizados (de 2 a 3 veces), debido a la presencia del grupo sulfónico incorporado ($-SO_3H$). Sin embargo, cuando se adiciona el MOF-235 para formar el material compuesto, la capacidad de adsorción disminuye considerablemente llegando a niveles de adsorción similar al carbón activado precursor, lo que indica que la incorporación del MOF ha presentado un efecto desfavorable en la adsorción de DMA y esto posiblemente se deba a varias causas. En primer lugar, estaría el hecho que no se ha aplicado un adecuado proceso de activación, posiblemente las condiciones de activación térmica condujeron a que algunas de las estructuras cristalinas del MOF se fraccionen formando residuos que obstruyeron los sitios activos, tal como se comentó en la sección V.4. Asociado a esto, estaría el hecho que la impregnación del armazón metal orgánico sobre el carbón funcionalizado causó una disminución del área superficial específica del composite (Tabla 15), lo cual causa una menor disponibilidad de los sitios activos para el proceso de adsorción. Otra causa posible sería que el solvente remanente (DMF) usado en la síntesis del composite haya quedado retenido en los poros del MOF y en la superficie del composite (CAF-MOF). Durante el proceso de adsorción, este DMF remanente puede haber pasado desde el material adsorbente hacia la solución acuosa que contenía DMA, por efecto de transferencia de masa. Por último, en la etapa siguiente de derivatización se produjo la hidrólisis del DMF lo que ocasionó que gran parte del DMF se convirtiera a DMA, esto debido a las condiciones de análisis (medio básico a pH 11 y temperatura $96^{\circ}C$) de esta manera la concentración aparente de la solución residual de DMA se incrementó y en consecuencia la diferencia entre la concentración inicial y final fue menor. El posible mecanismo de hidrólisis del DMF se muestra en la Figura 39.

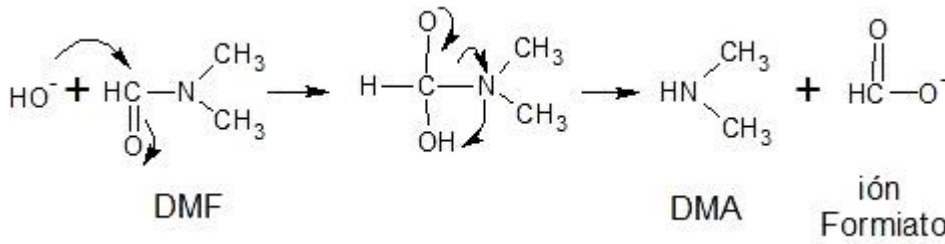


Figura 39. Mecanismo de formación de DMA en medio básico.

Este proceso de hidrolisis también ocurre a mayor escala en la producción de cueros sintéticos de poliuretano en el que se utiliza el DMF como materia prima, y en el cual se ha detectado apreciables cantidades DMA en las torres de destilación del proceso lo que finalmente se ve reflejado en sus efluentes [15].

Tabla 26. Datos experimentales de cinética de adsorción del carbón activado en sus distintos grados de impregnación.

t(min)	Capacidad de adsorción q_t (mg.g ⁻¹)		
	CA-0,75	CA-1,25	CA-1,5
0	0,00	0,00	0,00
5	17,73	31,15	54,85
15	29,20	--	78,18
30	37,09	39,26	99,81
60	--	41,37	--
120	--	--	95,27
180	--	46,57	--
240	39,73	--	102,02

Tabla 27. Datos experimentales de cinética de adsorción para el carbón activado funcionalizado en sus distintos grados de impregnación.

t(min)	Capacidad de adsorción q_t (mg.g ⁻¹)		
	CAF-0,75	CAF-1,25	CAF-1,5
0	0,00	0,00	0,00
5	10,00	100,16	27,04
15	26,42	117,32	150,00
30	53,50	129,85	194,36
60	80,14	142,71	245,86
120	97,66	--	--
180	--	145,88	272,65
240	97,65	--	--

Tabla 28. Datos experimentales de cinética de adsorción del material compuesto en sus distintos grados de impregnación.

t(min)	Capacidad de adsorción q_t (mg.g ⁻¹)		
	CAF-0,75-MOF	CAF-1,25-MOF	CAF-1,5-MOF
0	0,00	0.00	0.00
5	10,77	18.88	18.01
15	18,35	25.57	60.24
30	33.50	38.68	64.53
60	45.46	42.71	70.78
120	--	45.88	83.89
240	43.65	--	85.55



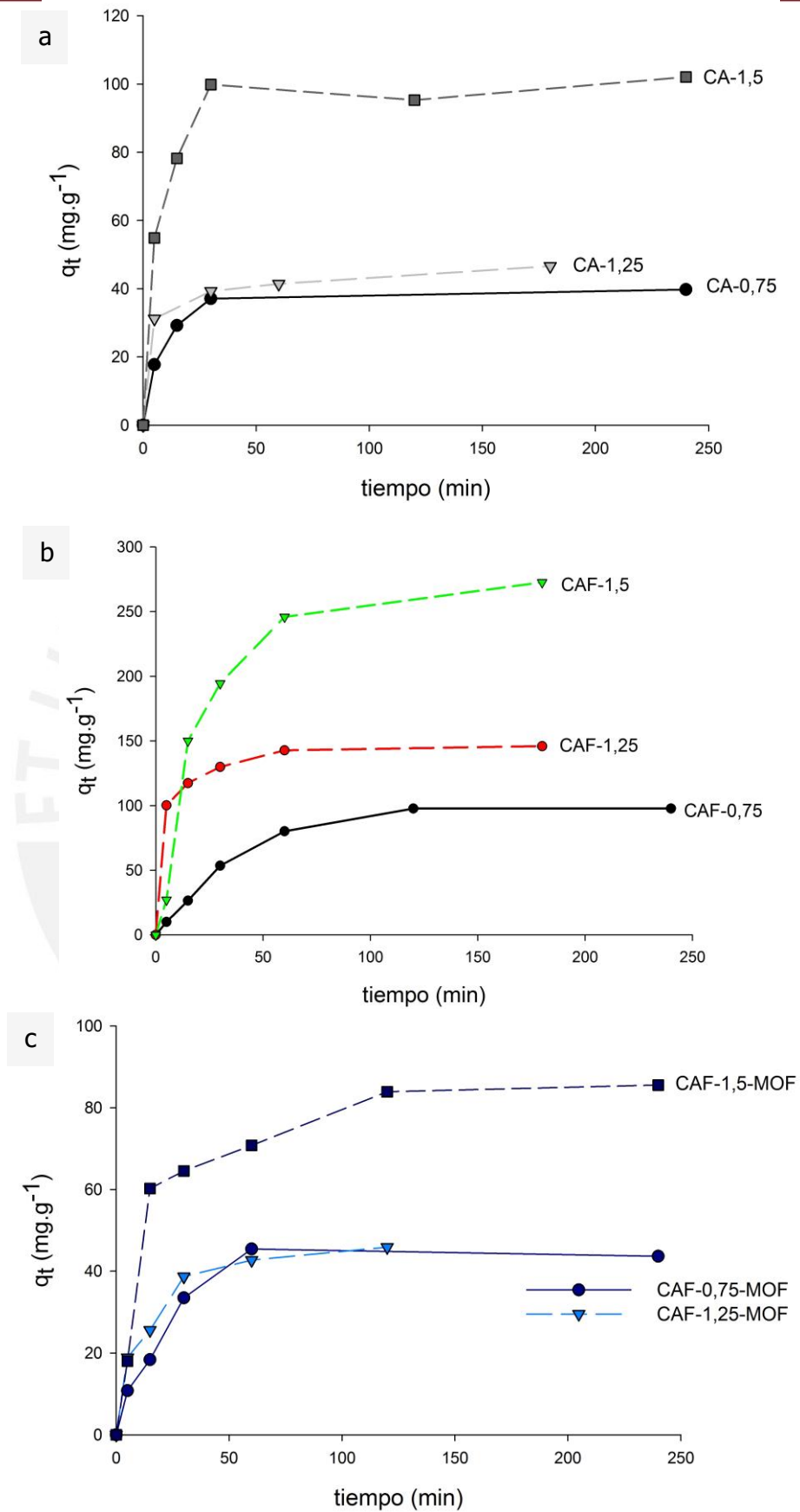


Figura 40. Cinéticas de adsorción de, a) carbón activado, b) carbón activado funcionalizado y c) composite, condiciones de ensayo: $C_i=500$ ppm DMA, relación masa de adsorbente : volumen de solución=15 mg:10 mL DMA.

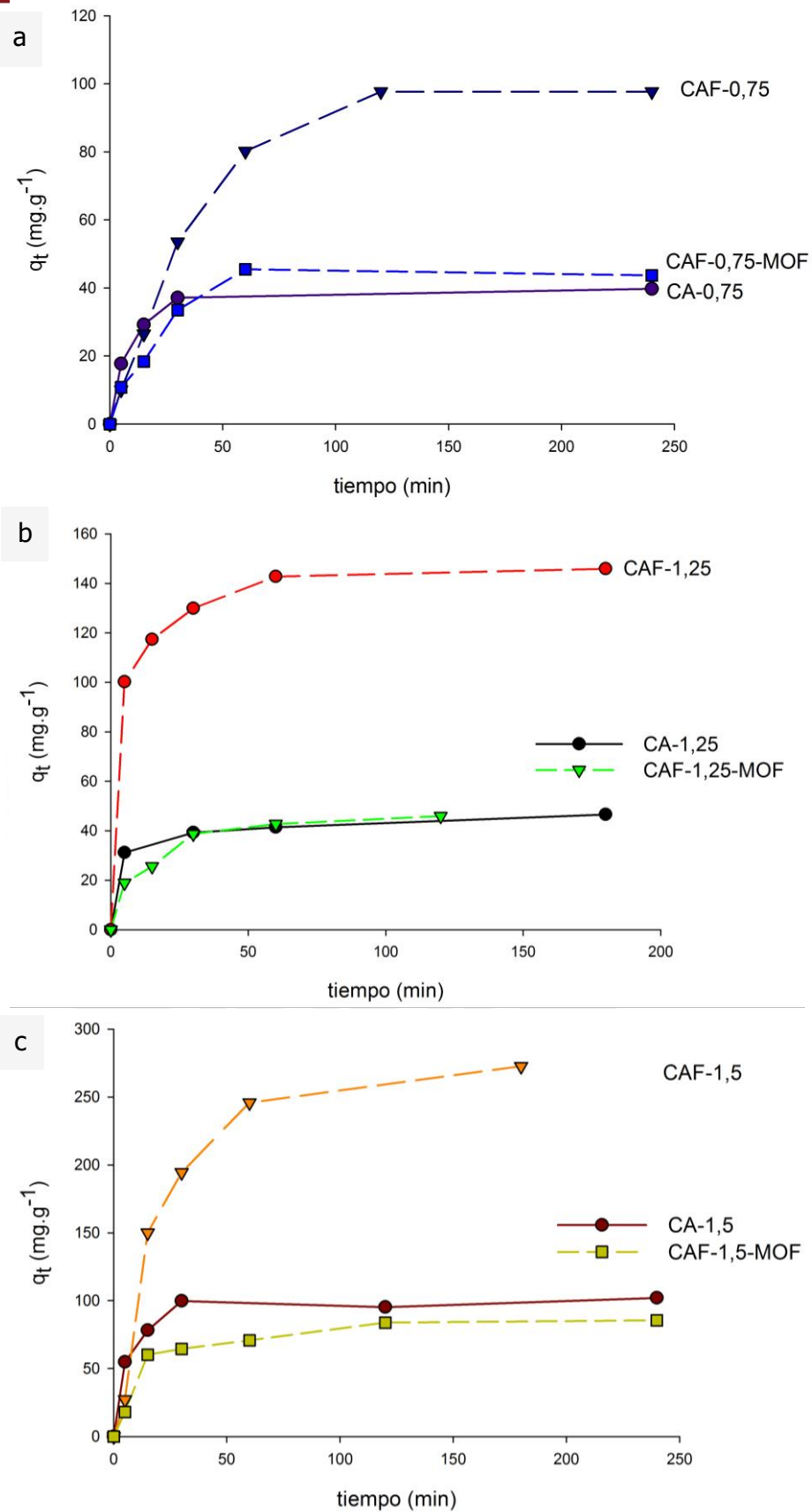


Figura 41. Cinética comparativa de la adsorción del carbón activado y sus correspondientes modificaciones a) serie CA-0,75 b) serie CA-1,25 y c) serie CA-1,5 condiciones de ensayo: $C_i=500$ ppm DMA, relación masa de adsorbente:volumen de solución=15 mg:10 mL DMA

V.12.1. Modelamiento de datos experimentales de las cinéticas de adsorción

Los valores experimentales presentados en las Tablas 26-28 fueron correlacionados con los modelos cinéticos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden, Elovich y el modelo de difusividad intraparticular, los resultados se encuentran reportados en las Tabla 29-30 donde se observa los parámetros cinéticos obtenidos de cada modelo, así como el valor de correlación (R^2) y chi cuadrado (X^2), siendo el R^2 cercano a 1 y los valores de menor magnitud de chi cuadrado los que indican la buena correlación entre los resultados experimentales y el mejor modelo.

Tabla 29. Resultados del modelamiento de datos experimentales según las ecuaciones de Pseudo primer orden y Pseudo segundo orden.

Muestra	Pseudo primer orden			
	q_e cal.	k_1	R^2	X^2
CA-0,75	37,62	8,82E-02	0,996	0,89
CA-1,25	24,22	4,11E-02	0,835	59,65
CA-1,5	105,27	1,24E-01	0,976	2,46
CAF-0,75	102,78	2,90E-02	0,995	2,93
CAF-1,25	86,80	5,67E-02	0,940	129,07
CAF-1,5	262,72	3,90E-02	0,985	16,68
CAF-0,75-MOF	45,12	4,50E-02	0,977	1,30
CAF-1,25-MOF	37,04	4,36E-02	0,958	12,25
CAF-1,5-MOF	63,12	3,11E-02	0,961	31,03
Muestra	Pseudo segundo orden			
	q_e cal.	k_2	R^2	X^2
CA-0,75	40,33	6,77E-03	0,9994	1,68
CA-1,25	47,06	5,70E-03	0,9980	1,02
CA-1,5	102,02	3,63E-03	0,9987	2,60
CAF-0,75	112,15	2,97E-04	0,9593	6,72
CAF-1,25	147,62	2,79E-03	0,9995	1,09
CAF-1,5	306,00	1,62E-04	0,9408	23,61
CAF-0,75-MOF	45,81	2,11E-03	0,9908	5,05
CAF-1,25-MOF	48,05	3,02E-03	0,9914	1,74
CAF-1,5-MOF	89,05	1,21E-03	0,9954	6,29

Para la mayoría de los carbones activados y sus correspondientes carbones modificados, el modelo que presentó los mayores coeficientes de correlación (R^2) y los menores valores de chi cuadrado (X^2) fue el modelo de pseudo segundo orden; de acuerdo a este modelo se puede elucidar que la adsorción de DMA depende de la disponibilidad de los sitios de adsorción.

Tabla 30. Parámetros cinéticos y coeficientes de correlación obtenidos con los modelos de Elovich y Difusividad Intraparticular.

Muestra	Elovich					
	$(1/b)\ln(ab)$	$1/b$	a	b	R^2	X^2
CA-0,75	13,08	5,41	19,78	0,08	0,798	2,04
CA-1,25	24,37	4,26	29,02	0,04	0,997	0,01
CA-1,5	46,39	11,02	58,82	0,02	0,756	4,79
CAF-0,75	-33,72	25,71	-15,73	-0,03	0,952	5,87
CAF-1,25	81,33	13,48	96,00	0,01	0,941	0,61
CAF-1,5	-55,40	68,62	-16,05	-0,02	0,929	23,17
CAF-0,75-MOF	-2,92	9,62	-0,11	-0,34	0,832	4,68
CAF-1,25-MOF	3,89	9,17	41,13	0,26	0,948	0,83
CAF-1,5-MOF	3,77	16,31	284,94	0,27	0,870	9,11

Muestra	Difusividad intraparticular						
	k_{p1}	k_{p2}	k_{p3}	R_{p1}^2	R_{p2}^2	R_{p3}^2	X^2
CA-0,75	7,93	5,98	0,26	1,00	0,99	1,00	0,05
CA-1,25	13,93	2,50	0,92	1,00	1,00	1,00	7,19E-06
CA-1,5	24,53	13,87	0,19	1,00	0,94	0,21	209,61
CAF-0,75	4,47	12,94	2,11	1,00	1,00	0,66	1,05
CAF-1,25	44,79	7,51	0,56	1,00	0,99	1,00	0,07
CAF-1,5	12,10	37,02	4,72	1,00	0,91	1,00	11,83
CAF-0,75-MOF	--	5,90	--	0,99	1,00	--	0,93
CAF-1,25-MOF	8,44	4,34	0,99	1,00	1,00	1,00	0,00
CAF-1,5-MOF	--	5,11	2,28	1,00	0,76	--	19,52

Se observa además que, la constante k_2 del modelo de pseudo segundo orden disminuye conforme aumenta el grado de impregnación en los carbones activados con modificación y sin ella; esto indica que, según el modelo, el proceso de adsorción será más lento en la serie 1,5 con relación al resto (Tabla 29).

El modelo de difusividad intraparticular mostrado gráficamente por q_t vs $t^{0,5}$, presenta tres posibles etapas en el proceso de adsorción de DMA (Anexo 4). Estas corresponden a: etapa I, que se relaciona con la adsorción de DMA en la capa límite o interfase sólido-líquido; etapa II, que se asocia a la difusión intraparticular y etapa III, que muestra el efecto de la adsorción de DMA a través de la superficie porosa del sólido. Al analizar los valores obtenidos en la Tabla 30, la pendiente de cada etapa (k_{p1} , k_{p2} y k_{p3}) nos da información de la velocidad de adsorción. El alto valor que presenta la constante en la primera etapa indica que la transferencia de masa es muy rápida y por tanto no es una etapa limitante, en general la constante en la etapa II, tiene un valor más alto que la tercera, con lo que se puede establecer que la última etapa (asociada con la difusión a través de los microporos) es la controlante.

Generalizando, el mejor modelo que predice los resultados cinéticos experimentales del carbón activado, carbón activado funcionalizado y material compuesto, es el modelo de pseudo segundo orden, esto indica que el proceso de adsorción a través del tiempo depende principalmente de la disponibilidad de los sitios de adsorción, los cuales aumentan luego del proceso de funcionalización. Sin embargo, no es posible determinar si se trata de una quimisorción o fisorción debido sería necesario hacer pruebas cinéticas cambiando algunos parámetros como pH, tamaño de partícula, concentración inicial y temperatura para elucidar este comportamiento [96].

V.13. Isothermas de adsorción

Las isothermas de los materiales adsorbentes se muestran en las Figura 42-43, para ello se procedió según lo descrito en la sección IV.6.3, los ensayos se realizaron en un rango de concentración inicial de DMA de 50 a 600 ppm trabajando con 15 mg de adsorbente y 10 mL de solución. Todos los ensayos fueron realizados a temperatura ambiente y con un tiempo de contacto de 4h para cada punto de la isoterma, valor que fue determinado por los ensayos cinéticos previos. Los resultados experimentales se muestran las Tabla 31-33.

En todas las isothermas se observa una tendencia creciente de la capacidad de adsorción respecto de la concentración de equilibrio, aunque particularmente muestran distinto comportamiento a altas concentraciones de adsorbato. De acuerdo a la clasificación de Giles [80], las isothermas de CA-0,75 y CAF-0,75-MOF muestran un comportamiento del tipo S, donde la adsorción aumenta cuando existe una mayor concentración de adsorbato y a altas concentraciones la curva tiene a estabilizarse, mientras que el CAF-0,75 con una mayor capacidad de adsorción se comporta como una isoterma del tipo L, por la tendencia casi lineal a concentraciones bajas y el aumento de q_e a concentraciones altas (Figura 42.a). Asimismo, las isothermas de los carbones CA-1,25; CAF-1,25-MOF y CAF-1,25 también muestran un comportamiento del tipo L, siendo esta última muestra la análogamente al CAF-0,75 presenta mayor capacidad de adsorción (Figura 42.b). Finalmente, el CAF-1,5 y CAF-1,5-MOF muestran un comportamiento del tipo S, con tendencia a estabilizarse a concentraciones altas, mientras que el CA-1,5 se asemeja a una isoterma del tipo L, siendo nuevamente el carbón funcionalizado CAF-1,5 el que presenta mayor capacidad de adsorción en este grupo (Figura 42.c).

En concordancia con los resultados antes discutidos en los ensayos cinéticos (Figura 41), se observa que el proceso de funcionalización con grupo sulfónico incrementó la capacidad de adsorción del carbón activado precursor. De manera contraria, el proceso de incorporación del MOF-235 tuvo un efecto desfavorable ya que se redujo la capacidad de adsorción incluso a valores más bajos que el mismo carbón activado. En el caso de los carbones activados (Figura 43.a), el orden encontrado en base a la capacidad de adsorción en el equilibrio fue:

$$CA-1,25 > CA-0,75 > CA-1,5$$

Este orden no guarda relación con el grado de impregnación, tampoco con la acidez, ni con el área superficial. En el caso de los carbones funcionalizados, la isoterma del CAF-0,75 tiene una tendencia creciente sin mostrar estabilización mientras que el resto de los carbones funcionalizados mostró el siguiente orden:

$$CAF-1,5 > CAF-1,25$$

Finalmente, para los composites el orden encontrado fue:

$$CAF-1,25-MOF > CAF-0,75-MOF \approx CAF-1,5-MOF.$$

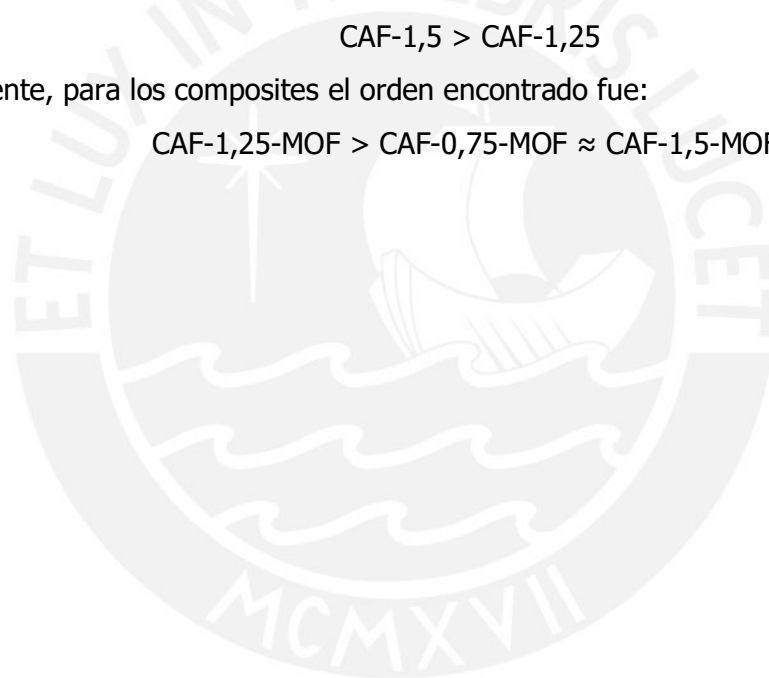


Tabla 31. Capacidad de adsorción de los carbones activados a distintas concentraciones en equilibrio.

CA-0,75		CA-1,25		CA-1,5	
C_e (ppm)	q_e (mg.g ⁻¹)	C_e (ppm)	q_e (mg.g ⁻¹)	C_e (ppm)	q_e (mg.g ⁻¹)
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
69,17	10,67	71,56	26,21	56,83	21,89
94,84	19,15	140,12	45,46	150,34	25,47
177,15	36,20	302,27	45,02	359,37	32,45
322,56	40,86	448,11	51,68	475,31	35,99
451,48	42,88	597,08	51,13	630,27	34,98

Tabla 32. Capacidad de adsorción de los carbones activados funcionalizados a distintas concentraciones en equilibrio.

CAF-0,75		CAF-1,25		CAF-1,5	
C_e (ppm)	q_e (mg.g ⁻¹)	C_e (ppm)	q_e (mg.g ⁻¹)	C_e (ppm)	q_e (mg.g ⁻¹)
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
13,48	9,99	27,51	0,64	85,56	21,74
101,92	45,14	109,43	40,13	113,89	64,53
237,41	64,83	265,83	57,84	219,67	78,56
375,69	91,56	480,96	60,55	359,71	80,77
--	--	741,16	69,29	551,98	90,99
--	--	--	--	743,53	85,07

Tabla 33. Capacidad de adsorción para los composites a distintas concentraciones en equilibrio.

CAF-0,75-MOF		CAF-1,25-MOF		CAF-1,5-MOF	
C_e (ppm)	q_e (mg.g ⁻¹)	C_e (ppm)	q_e (mg.g ⁻¹)	C_e (ppm)	q_e (mg.g ⁻¹)
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
57,61	8,10	71,56	26,21	85,56	8,89
92,84	19,15	120,12	34,07	123,89	16,36
157,15	24,20	290,53	38,31	216,62	25,45
328,56	26,74	358,02	42,66	369,71	25,15
461,87	25,77	606,85	42,17	520,67	26,66

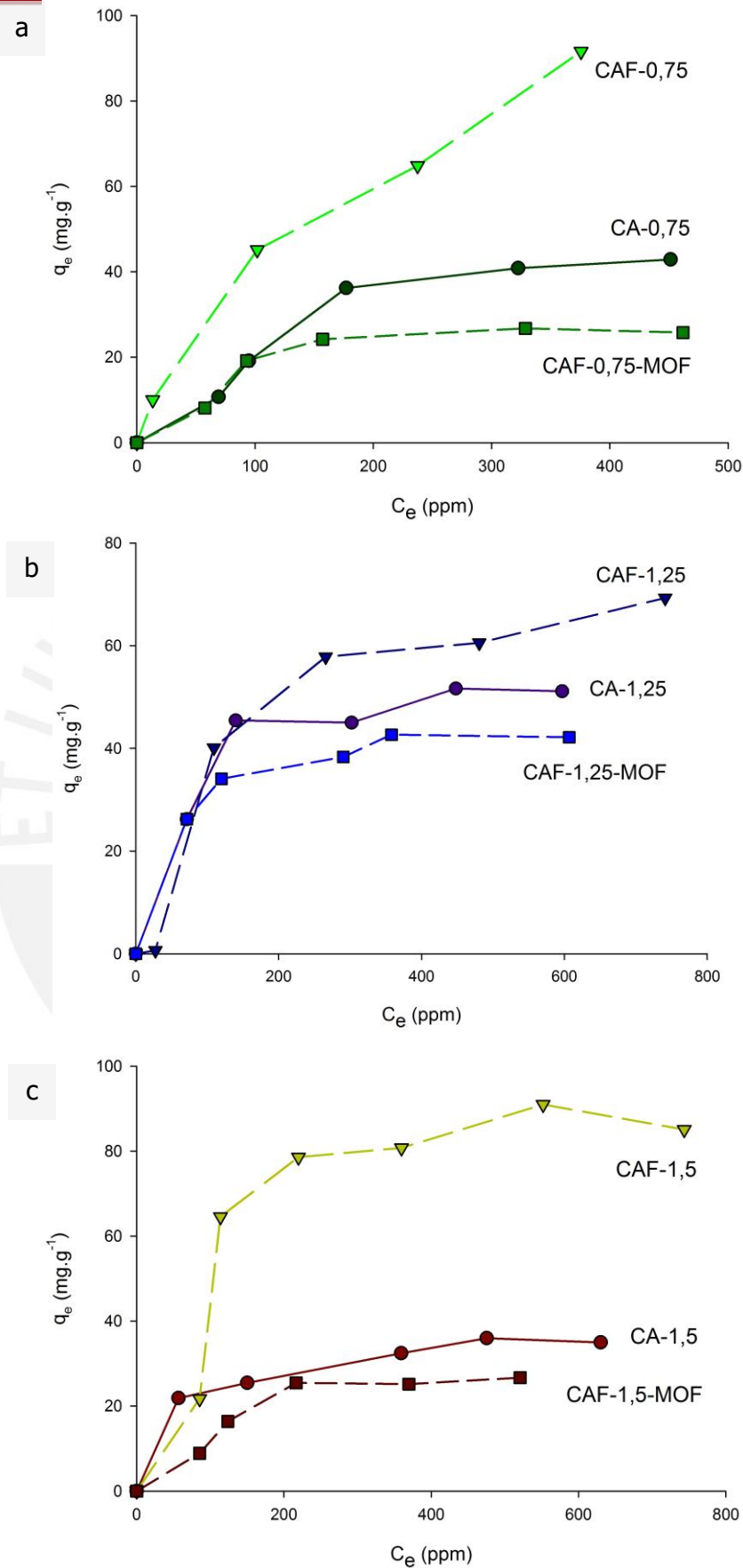


Figura 42. Isothermas de adsorción a 25°C del carbón activado y sus correspondientes modificaciones a) serie CA-0,75 b) serie CA-1,25 y c) serie CA-1,5.

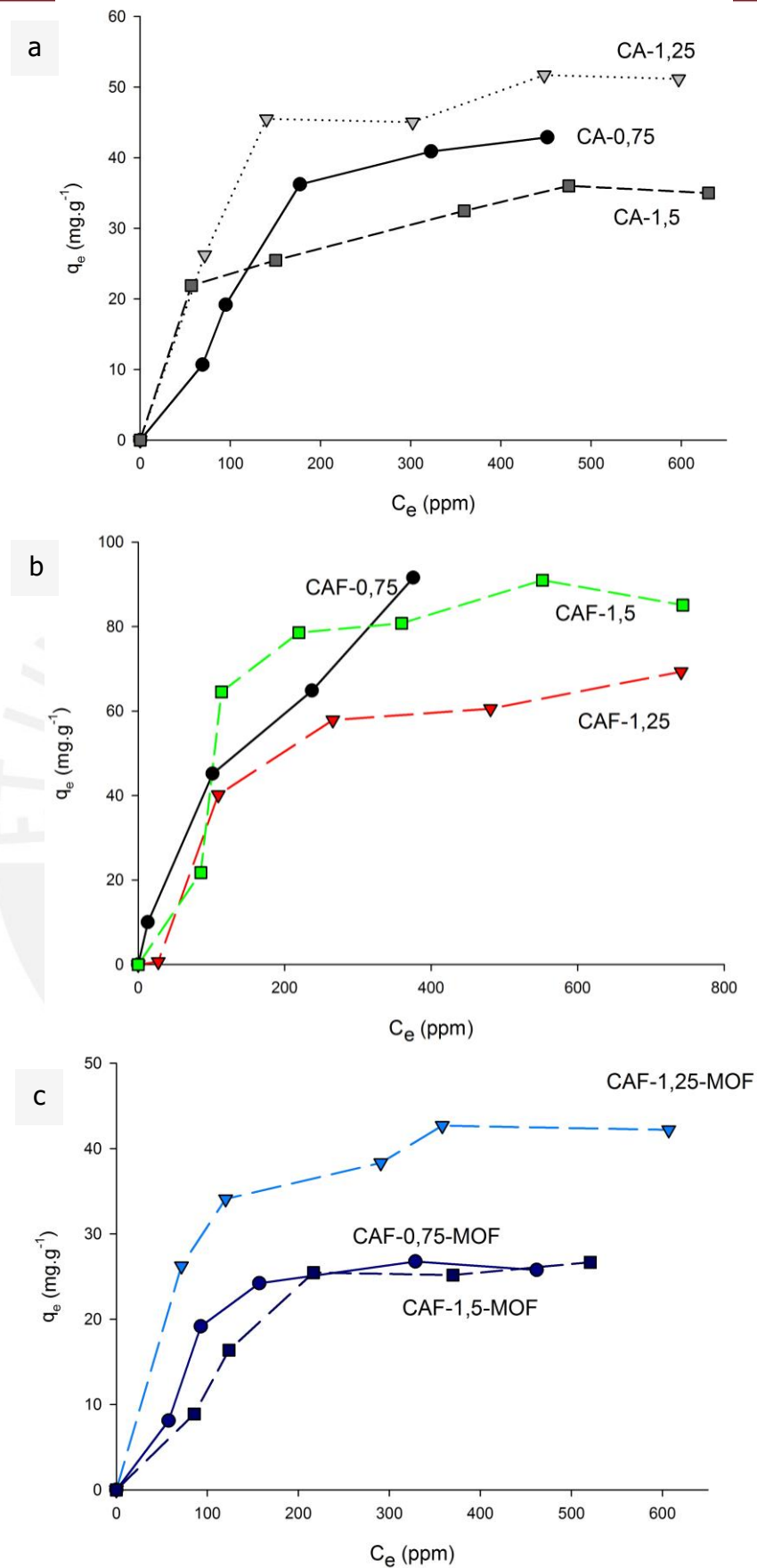


Figura 43. Isothermas de adsorción a 25°C agrupadas según el tipo de material a) carbón activado, b) carbón activado funcionalizado y c) composite.

V.13.1. Modelamiento de los datos experimentales de las isotermas de adsorción

Los valores experimentales presentados en las Tabla 31-33 fueron correlacionados utilizando los modelos de isotermas de Freundlich, Langmuir, Elovich, Temkin, Dubinin-Radushkevich y Redlich-Peterson; los resultados se muestran en la Tabla 34-36 en las cuales se presentan los parámetros de cada modelo, así como el valor de correlación (R^2) y chi cuadrado (X^2), siendo el R^2 cercano a 1 y los valores de menor magnitud de chi cuadrado los que indican la mejor correlación entre los resultados experimentales y el modelo.

Tabla 34. Constantes y modelos de correlación de los modelos a 25 °C según Freundlich y Langmuir.

ISOTERMA DE FREUNDLICH						
Muestras	R^2	X^2	1/n	log K_f	n	$K_f \text{mg.g}^{-1} (\text{L.mg}^{-1})^{1/n}$
CA-0,75	0,860	0,22	0,70	-0,16	1,42	0,69
CA-1,25	0,765	0,08	0,28	0,96	3,55	9,11
CA-1,5	0,966	0,01	0,22	0,95	4,60	8,95
CAF-0,75	0,992	19,94	0,66	0,27	1,52	1,87
CAF-1,25	0,785	9,65	1,36	-1,76	0,74	0,02
CAF-1,5	0,592	34,34	0,48	0,64	2,07	4,35
CAF-0,75-MOF	0,833	0,98	5,36	0,02	0,19	1,04
CAF-1,25-MOF	0,881	5,49	0,22	1,04	4,57	11,08
CAF-1,5-MOF	0,781	0,21	0,55	-0,01	1,80	0,97

ISOTERMA DE LANGMUIR							
Muestras	R^2	X^2	1/ $q_m \cdot b$	1/ q_e	$q_e (\text{mg.g}^{-1})$	$K_L (\text{L.g}^{-1})$	b
CA-0,75	0,913	0,23	5,53	4,50E-03	222,31	0,18	8,13E-04
CA-1,25	0,896	0,05	1,46	1,60E-02	62,57	0,68	1,09E-02
CA-1,5	0,894	0,02	1,10	2,77E-02	36,10	0,91	2,53E-02
CAF-0,75	0,999	38,93	1,22	9,32E-03	107,28	0,82	7,61E-03
CAF-1,25	0,960	9,53	46,15	-1,57E-01	-6,36	0,02	-3,41E-03
CAF-1,5	0,688	34,27	2,71	4,22E-03	237,02	0,37	1,55E-03
CAF-0,75-MOF	0,833	0,98	5,36	1,61E-02	62,06	0,19	3,01E-03
CAF-1,25-MOF	0,966	7,63	1,17	2,11E-02	47,37	0,86	1,81E-02
CAF-1,5-MOF	0,879	0,18	7,38	1,52E-02	65,65	0,14	2,06E-03

De manera general se puede decir que el modelo de Redlich-Peterson predice mejor los resultados para los carbones activados dado que los CA-1,25 y CA-1,5 tienen un R^2 igual o mayor que 0,99, un X^2 igual a 0,045 y 0,211 y un β igual a 1 y 0,92, respectivamente, (Tabla 36), lo que indicaría que estos carbones tienen una distribución homogénea de

energía con sitios de adsorción equivalentes similar a la isoterma de Langmuir [81, 97] Por otro lado, y de manera particular el CA-0,75 tiene un mejor ajuste usando el modelo de Dubinin-Raduskhevich con un R^2 igual 0,996 y un X^2 igual a 0,01 (Tabla 36), lo cual indicaría que este carbón presenta una superficie heterogénea con una distribución gaussiana de su energía de adsorción [97].

Tabla 35. Constantes y coeficientes de correlación a 25°C según los modelos Elovich y Temkin.

ISOTERMA DE ELOVICH						
Isoterma	R^2	χ^2	$-1/q_m$	$\ln(K_E q_m)$	q_m (mg.g ⁻¹)	K_E (L.mg ⁻¹)
CA-0,75	0,267	0,35	-1,18E-02	-1,54	85	2,51E-03
CA-1,25	0,609	1,08	-4,82E-02	0,39	21	7,08E-02
CA-1,5	0,927	0,18	-1,20E-01	1,49	8	5,33E-01
CAF-0,75	0,946	590,45	-1,44E-02	-0,19	69	1,19E-02
CAF-1,25	0,375	97,79	2,35E-02	-3,22	-43	-9,38E-04
CAF-1,5	0,111	1233,59	-7,41E-03	-0,88	135	3,06E-03
CAF-0,75-MOF	0,255	2,45	-3,47E-02	-1,44	29	8,21E-03
CAF-1,25-MOF	0,835	32,89	-9,09E-02	1,52	11	4,15E-01
CAF-1,5-MOF	0,301	0,51	-2,84E-02	-1,83	35	4,54E-03
ISOTERMA DE TEMKIN						
Isoterma	R^2	χ^2	RT/b	$(RT/b)\ln K_T$	b	K_T (L.g ⁻¹)
CA-0,75	0,9275	0,10	17,34	-59,72	140,54	3,19E-02
CA-1,25	0,8011	0,06	10,66	-14,56	228,66	2,55E-01
CA-1,5	0,9516	0,01	6,14	-3,70	396,69	5,48E-01
CAF-0,75	0,9430	23,89	22,65	-52,56	107,63	9,82E-02
CAF-1,25	0,9583	8,64	20,42	-62,02	119,37	4,79E-02
CAF-1,5	0,7048	31,92	24,68	-67,05	98,76	6,61E-02
CAF-0,75-MOF	0,7784	0,41	7,85	-19,37	310,36	8,49E-02
CAF-1,25-MOF	0,9025	5,06	7,50	-19,37	325,12	7,55E-02
CAF-1,5-MOF	0,8374	0,13	9,42	-30,00	258,82	4,13E-02

Para el caso de los carbones funcionalizados se encontró una mejor correlación con el modelo de Langmuir; así el CAF-1,25 muestra un R^2 igual 0,960 y un X^2 igual a 9,53 mientras que el CAF-0,75 presenta un R^2 igual 0,999 y un X^2 igual a 38,93 (Tabla 34); esto parece indicar que la adsorción ocurre sobre la superficie con una distribución energéticamente homogénea [83 y 97] Por otro lado, el CAF-1,5 no se ajusta muy bien a ningún modelo, sin embargo se puede indicar que tiene una aceptable correlación con el modelo de Dubinin-Radushkevich con un R^2 igual a 0,885 y un X^2 igual a 32,79 (Tabla 36), no obstante estos valores indicarían que este material poseería una distribución

gaussiana de su energía de adsorción y que además se trataría de un material con superficie heterogénea [97].

Tabla 36. Constantes y coeficientes de correlación a 25 °C según los modelos de Dubinin-Radushkevich y Redlich-Peterson).

ISOTERMA DE DUBININ-RADUSHKEVICH							
Isoterma	R ²	X ²	-B _{DR}	ln q _s	B _{DR}	q _s (mg.g ⁻¹)	E(J/mol)
CA-0,75	0,996	0,01	-1,18E-03	3,78	1,18E-03	43,94	20,59
CA-1,25	0,961	0,01	-5,73E-04	3,93	5,73E-04	51,01	29,55
CA-1,5	0,727	0,05	-2,38E-04	3,49	2,38E-04	32,81	45,81
CAF-0,75	0,920	5,01E+36	-6,20E-05	4,18	6,20E-05	65,55	89,81
CAF-1,25	0,998	1,16E+06	-6,04E-04	4,12	6,04E-04	61,40	28,76
CAF-1,5	0,885	32,79	-1,59E-03	4,54	1,59E-03	94,11	17,74
CAF-0,75-MOF	0,987	7,01	-6,85E-04	3,33	6,85E-04	27,98	27,02
CAF-1,25-MOF	0,961	16,28	-4,12E-04	3,73	4,12E-04	41,51	34,85
CAF-1,5-MOF	0,989	0,01	-1,42E-03	3,34	1,42E-03	28,12	18,75

ISOTERMA DE REDLICH-PETERSON							
Isoterma	R ²	X ²	α ^β /K _{RP}	β	α (L.mg ⁻¹) ^β	K _{RP} (L.g ⁻¹)	1/K _{RP}
CA-0,75	0,771	0,155	0,013	1,000	3,12E-03	0,24	4,10
CA-1,25	0,990	0,045	0,017	1,000	1,53E-02	0,88	1,14
CA-1,5	0,994	0,211	0,044	0,920	3,32E-02	0,98	1,02
CAF-0,75	0,980	10,650	0,116	0,570	3,39E-02	1,25	0,80
CAF-1,25	0,526	1,956	--	0,001	1,15E-03	0,00	--
CAF-1,5	0,860	35,130	0,009	1,000	5,71E-03	0,64	1,56
CAF-0,75-MOF	0,918	0,499	0,030	1,000	9,59E-03	0,32	3,13
CAF-1,25-MOF	0,997	5,379	0,022	1,000	2,16E-02	0,99	1,01
CAF-1,5-MOF	0,886	0,139	0,026	1,000	5,15E-03	0,20	5,09

Finalmente, para los materiales compuestos (CAF-MOF) se ha observado una buena correlación con el modelo de Dubinin-Radushkevich; así el CAF-0,75-MOF tiene un R² igual a 0,98 y un X² igual a 7,01, mientras que el CAF-1,5-MOF presenta un R² igual a 0,989 y un X² igual a 0,01 (Tabla 36), lo que indicaría que estos materiales tendrían una superficie heterogénea con una distribución gaussiana de su energía de adsorción. De forma particular el CAF-1,25-MOF presenta una buena correlación con el modelo de Redlich-Peterson con un R² igual a 0,997, un X² igual a 5,379 y un β igual a 1, lo que indicaría que este material tendría una distribución homogénea similar a la isoterma de Langmuir.

VI. CONCLUSIONES

- ✓ A partir de la semilla de aguaje se logró preparar carbones por activación química con ácido fosfórico con grados de impregnación de 0,75; 1,25 y 1,5 $\text{g}_{\text{H}_3\text{PO}_4}/\text{g}_{\text{precursor}}$.
- ✓ El proceso de funcionalización con grupos sulfónicos ($-\text{SO}_3\text{H}$) aumenta la acidez superficial de los carbones activados precursores, pero redujo el área superficial del material.
- ✓ La incorporación de los grupos sulfónicos se evidenció por los análisis térmicos, FTIR, acidez superficial y punto de carga cero.
- ✓ Se realizó la síntesis solvotérmica del armazón metal orgánico MOF-235 a partir del ácido tereftálico como ligando orgánico y cloruro férrico hexahidratado, siendo el hierro el metal de aporte.
- ✓ Las pruebas de caracterización por DRX, FTIR y TGA permitieron corroborar que se logró obtener el MOF-235. El análisis DRX mostró los picos característicos de este. El espectro FTIR permitió identificar las bandas de absorción del MOF y compararlas con la referencia. El análisis TGA presentó similares pérdidas de peso en los rangos de temperatura característicos reportados para el MOF.
- ✓ La síntesis de los composites (CAF-MOF) se realizó por dos métodos: (1) incorporación del MOF por rotaevaporación y (2) síntesis directa del MOF sobre el CAF, siendo el segundo método el más favorable para lograr una mayor estabilidad y grado de dispersión del MOF sobre la superficie del CAF.
- ✓ Los materiales compuestos se caracterizaron por FTIR donde se identificaron las bandas de absorción características del carbón activado, del grupo sulfónico y del armazón metal orgánico.
- ✓ El análisis TGA del composite mostró tres importantes pérdidas de peso en el rango entre 102 a 500°C, la primera entre 102 a 250°C atribuida a la volatilización del solvente DMF remanente; entre 250 a 400°C asociada a la pérdida del DMF que forma parte de la estructura del MOF y finalmente entre 400 a 500°C asociada al inicio de la descomposición del MOF y de los grupos funcionales del carbón activado funcionalizado.
- ✓ Los carbones activados presentaron áreas superficiales mayores a $1000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ constituidas principalmente por microporos. Se encontró una relación directa entre el área superficial y el grado de impregnación asociado al aporte del ácido fosfórico en el incremento de la porosidad del carbón activado.

- ✓ Todos los carbones activados funcionalizados presentaron una reducción del área superficial en relación a sus carbones precursores, esta disminución está asociada al incremento de la densidad de los grupos funcionales principalmente por la adición del grupo sulfónico ($-\text{SO}_3\text{H}$).
- ✓ En el caso de los composites el área superficial se reduce mucho más debido a dos posibles causas. La primera está en relación al proceso de activación del composite, en el cual se pudo haber generado un desmoronamiento del MOF-235, cuyas fracciones hayan ocupado sitios activos. La segunda podría estar asociada a las condiciones de desgasificación que fueron las mismas para el carbón activado pero insuficientes para eliminar el solvente DMF fisisorbido.
- ✓ Se acondicionó una metodología de detección de la concentración de DMA en fase acuosa por UV visible a una longitud de onda igual a 323 nm, empleando ninhidrina en medio básico.
- ✓ Los ensayos cinéticos mostraron un apreciable incremento de la capacidad de adsorción en los carbones activados y funcionalizados con un mayor grado de impregnación, en el siguiente orden:

$$\text{CA-1,5} > \text{CA-1,25} > \text{CA-0,75}$$

$$\text{CAF-1,5} > \text{CAF-1,25} > \text{CAF-0,75}$$

Al comparar un carbón activado y sus respectivas modificaciones se obtuvo el siguiente orden:

$$\text{CAF-1,5} > \text{CA-1,5} \approx \text{CAF-1,5-MOF}$$

Por tanto, la incorporación del MOF no resultó favorable para la adsorción de DMA, debido a dos causas, la primera relacionada a las condiciones de activación que condujeron también a una reducción apreciable del área superficial. La segunda asociada a la reacción de hidrólisis del DMF remanente producida durante la derivatización de DMA. Lo que condujo a tener capacidades de adsorción muy bajas.

- ✓ En general, el modelo que mejor correlaciona los resultados cinéticos experimentales es el de pseudo segundo orden, esto indica que el proceso de adsorción depende principalmente de la disponibilidad de los centros activos de adsorción.

- ✓ El análisis de las isotermas de adsorción permitió establecer que la capacidad de adsorción en el equilibrio sigue el mismo orden que el obtenido en el estudio cinético. Así para un carbón activado y sus respectivos carbones modificados, el orden obtenido fue:

$$\text{CAF-1,5} > \text{CA-1,5} \approx \text{CAF-1,5-MOF}$$

- ✓ En forma general los resultados experimentales de las isotermas de los carbones activados se correlacionaron mejor con el modelo de Redlich-Peterson con un β cercano a uno en la mayoría de los casos, lo que se asemeja a una isoterma de Langmuir. Las isotermas de los carbones funcionalizados presentaron un mayor ajuste con el modelo de Langmuir, lo que también indicaría que la adsorción se produce sobre una superficie energéticamente homogénea. Finalmente, las isotermas de los composites se correlacionaron mejor con el modelo de Dubinin-Radushkevich, de acuerdo a este modelo la adsorción se lleva a cabo en una superficie heterogénea con una distribución gaussiana en su energía de adsorción.
- ✓ Si bien con los composites no se logró incrementar la capacidad de adsorción de DMA como se esperaba, cabe mencionar que todos los carbones y principalmente los carbones activados funcionalizados presentan capacidades de adsorción mayores a los límites máximos de exposición para DMA.

VII. . RECOMENDACIONES

- ✓ Realizar pruebas de adsorción de los carbones funcionalizados con otras aminas como metilamina o trimetilamina, para comparar la capacidad de adsorción de los carbones con diferentes adsorbatos.
- ✓ Investigar otros métodos de determinación de aminas para tener una mejor reproducibilidad y exactitud en los ensayos cinéticos y de isothermas de adsorción.
- ✓ Hacer ensayos de desorción de la DMA, para evaluar la estructura y el comportamiento de la capacidad de adsorción de los materiales estudiados después de un primer uso, y de esta manera evaluar su posible reutilización.
- ✓ Realizar otros ensayos para determinar de la cantidad del grupo sulfónico ($-SO_3H$) siguiendo un procedimiento similar al realizado por Wang y col. [98]
- ✓ Mejorar el método de preparación del composite, con especial cuidado en la etapa de activación, en la cual se elimina el solvente retenido en la superficie del material compuesto. Estudiar la estabilidad y resistencia del MOF-235 a diferentes pH y temperatura.
- ✓ Estudiar el comportamiento del carbón funcionalizado para otros usos como, por ejemplo, en la forma de un catalizador heterogéneo para la producción de biodiesel a partir la esterificación de ácidos grasos orgánicos como el ácido oleico.

VIII. . REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA

- [1] Chmi, H., Kaschek, M., Blocher, C., Noronha, M., & Mavrov, V. (2002). Concepts for the treatment of spent process water in the food and beverage industries. *Desalination*, 152, 307–314. [http://doi.org/10.1016/S0011-9164\(02\)01078-0](http://doi.org/10.1016/S0011-9164(02)01078-0)
- [2] Shu, H. T., Li, D., Scala, a a, & Ma, Y. H. (1997). Adsorption of small organic pollutants from aqueous streams by aluminosilicate- based microporous materials. *Sep. Purif. Technol.*, 11, 27–36. [http://doi.org/10.1016/S1383-5866\(96\)01005-2](http://doi.org/10.1016/S1383-5866(96)01005-2)
- [3] Vergnano, M. (2015). The Chemours Company. Retrieved February 2, 2016, from https://www.chemours.com/Methylamines/en_US/uses_apps/ag_chem.html
- [4] Phesatcha, T., Tukkeeree, S., Rohrer, J., & Scientific, T. F. (2013). Determination of Methylamine in Drug Products.
- [5] Helali, S., Puzenat, E., Perol, N., Safi, M. J., & Guillard, C. (2011). Methylamine and dimethylamine photocatalytic degradation - Adsorption isotherms and kinetics. *Applied Catalysis A: General*, 402(1-2), 201–207. <http://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.06.004>
- [6] Baliño-Zuazo, L., & Barranco, A. (2015). A novel liquid chromatography-mass spectrometric method for the simultaneous determination of trimethylamine, dimethylamine and methylamine in fishery products. *Food Chemistry*, 196, 1207–1214. <http://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.09.086>
- [7] Ye, Z., Zhao, J., Huang, H. Y., Ma, F., & Zhang, R. (2013). Decomposition of dimethylamine gas with dielectric barrier discharge. *Journal of Hazardous Materials*, 260, 32–9. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.04.035>
- [8] Aguilar Bailo, A., Aragón Carlón, M. D. P., Argemí Morral, C., Cañedo Rodríguez, D., Carbonell Duesa, M., & Cavallé Oller, N. (2013). Límites de Exposición Profesional para Agentes Químicos en España, 101–157.
- [9] Documentación Toxicológica para el establecimiento del límite de exposición profesional de la dimetilamina. (2010). España. Retrieved from http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/TextosOnline/Valores_Limite/Doc_Toxicologica/FicherosSerie3_42_52/dlp_46.pdf. Revisado en agosto 2015
- [10] Labor Department. (2004). OSHA Occupational Chemical Database. Retrieved from <https://www.osha.gov/chemicaldata/chemResult.html?recNo=184>. Revisado en agosto del 2015
- [11] Mitch, W. a., Sharp, J. O., Trussell, R. R., Valentine, R. L., Alvarez-Cohen, L., & Sedlak, D. L. (2003). -Nitrosodimethylamine (NDMA) as a Drinking Water Contaminant: A Review. *Environmental Engineering Science*, 20(5), 389–404. <http://doi.org/10.1089/109287503768335896>
- [12] Andrzejewski, P., Fijolek, L., & Nawrocki, J. (2012). An influence of hypothetical products of dimethylamine ozonation on N-nitrosodimethylamine formation. *Journal of Hazardous Materials*, 229-230, 340–345. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.06.009>
- [13] Mitch, W. A., & Sedlak, D. L. (2002). Formation of N -Nitrosodimethylamine (NDMA) from Dimethylamine during Chlorination. *Environmental Science & Technology*, 36(4), 588–595. <http://doi.org/10.1021/es010684q>

- [14] Ho, K. L., Chung, Y. C., Lin, Y. H., & Tseng, C. P. (2008). Biofiltration of trimethylamine, dimethylamine, and methylamine by immobilized *Paracoccus* sp. CP2 and *Arthrobacter* sp. CP1. *Chemosphere*, 72(2), 250–256. <http://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.01.044>
- [15] Hu, Q., Meng, Y., Sun, T., Mahmood, Q., Wu, D., Zhu, J., & Lu, G. (2011). Kinetics and equilibrium adsorption studies of dimethylamine (DMA) onto ion-exchange resin. *Journal of Hazardous Materials*, 185(2-3), 677–81. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.09.071>
- [16] Saha, B., Tai, M. H., & Streat, M. (2003). Adsorption of Transition Metals From Aqueous Solution By Modified Activated Carbons, 81(November).
- [17] Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., Gómez-Serrano, V., Alvarez, P. M., Alvim-Ferraz, M. C. M., & Dias, J. M. (2011). Activated carbon modifications to enhance its water treatment applications. An overview. *Journal of Hazardous Materials*, 187(1-3), 1–23. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.033>
- [18] Liu, X. Y., Huang, M., Ma, H. L., Zhang, Z. Q., Gao, J. M., Zhu, Y. L., Guo, X. Y. (2010). Preparation of a carbon-based solid acid catalyst by sulfonating activated carbon in a chemical reduction process. *Molecules*, 15(10), 7188–7196. <http://doi.org/10.3390/molecules15107188>
- [19] Wang, X., Liu, R., Waje, M. M., Chen, Z., Yan, Y., Bozhilov, K. N., & Feng, P. (2007). Sulfonated ordered mesoporous carbon as a stable and highly active protonic acid catalyst. *Chemistry of Materials*, 19(10), 2395–2397. <http://doi.org/Doi10.1021/Cm070278r>
- [20] Li, Q., Chen, S., Zhuang, L., Xu, X., & Li, H. (2012). Preparation of a sulfonated activated carbon fiber catalyst with γ -irradiation-induced grafting method. *Journal of Materials Research*, 27(24), 3083–3089. <http://doi.org/10.1557/jmr.2012.360>
- [21] Zhang, A. Q., Mitchell, S. C., & Smith, R. L. (1995). Dimethylamine in human urine, 233, 81–88.
- [22] Zhang, A. Q., Mitchell, S. C., & Smith, R. L. (1998). Dimethylamine formation in the rat from various related amine precursors. *Food and Chemical Toxicology : An International Journal Published for the British Industrial Biological Research Association*, 36(11), 923–7. [http://doi.org/10.1016/S0278-6915\(98\)00074-X](http://doi.org/10.1016/S0278-6915(98)00074-X)
- [23] Zeisel, S. H., daCosta, K. A., & LaMont, J. T. (1988). Mono-, di- and trimethylamine in human gastric fluid: potential substrates for nitrosodimethylamine formation. *Carcinogenesis*, 9(1), 179–181. <http://doi.org/10.1093/carcin/9.1.179>
- [24] Riesgo químico - accidentes graves - Dimetilamina. (2007). Murcia España.
- [25] USA, O. C. D. O.-. (2006). OSHA Occupational database - Dimetilamina. Retrieved from <https://www.osha.gov/chemicaldata/chemResult.html?recNo=191>
- [26] Morales, F. Decreto supremo N 00258-75-SA (1975). PERU.
- [27] Shafeeyan, M. S., Daud, W. M. A. W., Houshmand, A., & Shamiri, A. (2010). A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 89(2), 143–151. <http://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.07.006>

- [28] YIN, C., AROUA, M., & DAUD, W. (2007). Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions. *Separation and Purification Technology*, 52(3), 403–415. <http://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.06.009>
- [29] Bhatnagar, A., Hogland, W., Marques, M., & Sillanpää, M. (2013). An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. *Chemical Engineering Journal*, 219, 499–511. <http://doi.org/10.1016/j.cej.2012.12.038>
- [30] Puziy, A. M., Poddubnaya, O. I., Martínez-Alonso, A., Suárez-García, F., & Tascón, J. M. D. (2005). Surface chemistry of phosphorus-containing carbons of lignocellulosic origin. *Carbon*, 43(14), 2857–2868. <http://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.06.014>
- [31] Olivares-Marín, M., Fernández-González, C., Macías-García, a., & Gómez-Serrano, V. (2012). Preparation of activated carbon from cherry stones by physical activation in air. Influence of the chemical carbonisation with H₂SO₄. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 94, 131–137. <http://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.11.019>
- [32] Obregon, D. (2012). Estudio comparativo de la capacidad de adsorción de cadmio utilizando carbones activados preparados a partir de semilla de aguaje y aceituna. Tesis de Licenciatura en Química. Pontificia Universidad Católica del Perú.
- [33] Pezoti, O., Cazetta, A. L., Souza, I. P. a F., Bedin, K. C., Martins, A. C., Silva, T. L., & Almeida, V. C. (2014). Adsorption studies of methylene blue onto ZnCl₂-activated carbon produced from buriti shells (*Mauritia flexuosa* L.). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, 4401–4407. <http://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.02.007>
- [34] Cazetta, A. L., Vargas, A. M. M., Nogami, E. M., Kunita, M. H., Guilherme, M. R., Martins, A. C., Almeida, V. C. (2011). NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 174(1), 117–125. <http://doi.org/10.1016/j.cej.2011.08.058>
- [35] Shen, W., Li, Z., & Liu, Y. (2008). Surface Chemical Functional Groups Modification of Porous Carbon. *Recent Patents on Chemical Engineering*, 1(1), 27–40. <http://doi.org/10.2174/2211334710801010027>
- [36] Montes-Moran, M. A., Suarez, D., Menlendez, J. A., & Fuente, E. (2004). On the nature of basic sites on carbon surfaces: An overview. *Carbon*, 42(7), 1219–1224. <http://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.01.023>
- [37] Chingombe, P., Saha, B., & Wakeman, R. J. (2005). Surface modification and characterisation of a coal-based activated carbon. *Carbon*, 43(15), 3132–3143. <http://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.06.021>
- [38] Przepiórski, J. (2006). Enhanced adsorption of phenol from water by ammonia-treated activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 135(1-3), 453–456. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.12.004>
- [39] Nouri, S., & Haghseresht, F. (2004). Adsorption of p-nitrophenol in untreated and treated activated carbon. *Adsorption*, 10(1), 79–86. <http://doi.org/10.1023/B:ADSO.0000024037.31407.15>
- [40] Villacanas, F., Pereira, M. F. R., Orfao, J. J. M., & Figueiredo, J. L. (2006). Adsorption of simple aromatic compounds on activated carbons. *Journal of Colloid and Interface Science*, 293(1), 128–136. <http://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.06.032>

- [41] Li, Y. H., Lee, C. W., & Gullett, B. K. (2003). Importance of activated carbon's oxygen surface functional groups on elemental mercury adsorption. *Fuel*, 82(4), 451–457. [http://doi.org/10.1016/S0016-2361\(02\)00307-1](http://doi.org/10.1016/S0016-2361(02)00307-1)
- [42] Jia, Y. F., & Thomas, K. M. (2000). Adsorption of cadmium ions on oxygen surface sites in activated carbon. *Langmuir*, 16(3), 1114–1122. <http://doi.org/10.1021/la990436w>
- [43] Park, S.-J., & Jang, Y.-S. (2002). Pore structure and surface properties of chemically modified activated carbons for adsorption mechanism and rate of Cr(VI). *Journal of Colloid and Interface Science*, 249(2), 458–463. <http://doi.org/10.1006/jcis.2002.8269>
- [44] Rivera-Utrilla, J., & Sánchez-Polo, M. (2003). Adsorption of Cr(III) on ozonised activated carbon. Importance of C π - Cation interactions. *Water Research*, 37(14), 3335–3340. [http://doi.org/10.1016/S0043-1354\(03\)00177-5](http://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00177-5)
- [45] Aggarwal, D., Goyal, M., & Bansal, R. C. (1999). Adsorption of chromium by activated carbon from aqueous solution. *Carbon*, 37(12), 1989–1997. [http://doi.org/10.1016/S0008-6223\(99\)00072-X](http://doi.org/10.1016/S0008-6223(99)00072-X)
- [46] Salleh, Z., Islam, M. M., Yusop, M. Y. M., Mun, M. a, & Idrus, M. (2013). Mechanical Properties of Activated Carbon (AC) Coconut Shell Reinforced Polypropylene Composites Encapsulated with Epoxy Resin. *Procedia - Social and Behavioral Sciences*, 00(Icbee 2013), 9091. <http://doi.org/10.1016/j.apcbee.2014.01.017>
- [47] Cheng, D., Jin, W., Zhan, X., & Chen, F. (2016). Alumina membrane coated activated carbon: a novel strategy to enhance the mechanical properties of a solid catalyst. *RSC Adv.*, 6(13), 10229–10232. <http://doi.org/10.1039/C5RA23769F>
- [48] Nakajima, K., & Hara, M. (2012). Amorphous Carbon with SO₃H Groups as a Solid Brønsted Acid Catalyst. *ACS Catalysis*, 2(7), 1296–1304. <http://doi.org/10.1021/cs300103k>
- [49] ShamsiJazeyi, H., & Kaghazchi, T. (2010). Investigation of nitric acid treatment of activated carbon for enhanced aqueous mercury removal. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 16(5), 852–858. <http://doi.org/10.1016/j.jiec.2010.03.012>
- [50] Moreno-Castilla, C., Carrasco-Marín, F., & Mueden, a. (1997). The creation of acid carbon surfaces by treatment with (NH₄)₂S₂O₈. *Carbon*, 35(10-11), 1619–1626. [http://doi.org/10.1016/S0008-6223\(97\)00121-8](http://doi.org/10.1016/S0008-6223(97)00121-8)
- [51] Menéndez, J. A., Phillips, J., Xia, B., & Radovic, L. R. (1996). On the Modification and Characterization of Chemical Surface Properties of Activated Carbon: In the Search of Carbons With Stable Basic Properties. *Langmuir*, 12(18), 4404–4410. <http://doi.org/10.1021/la9602022>
- [52] Sahasrabuddey, B., Jain, A., & Verma, K. K. (1999). Determination of ammonia and aliphatic amines in environmental aqueous samples utilizing pre-column derivatization to their phenylthioureas and high performance liquid chromatography. *The Analyst*, 124(7), 1017–1021. <http://doi.org/10.1039/a902587a>
- [53] Liu, S. X., Chen, X., Chen, X. Y., Liu, Z. F., & Wang, H. L. (2007). Activated carbon with excellent chromium(VI) adsorption performance prepared by acid-base surface modification. *Journal of Hazardous Materials*, 141(1), 315–319. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.07.006>

- [54] Yaghi, O. M., O'Keeffe, M., Ockwig, N. W., Chae, H. K., Eddaoudi, M., & Kim, J. (2003). Reticular synthesis and the design of new materials. *Nature*, 423(6941), 705–714. <http://doi.org/10.1038/nature01650>
- [55] Rocca, J. Della, Liu, D., & Lin, W. (2011). Nanoscale Metal-Organic Frameworks for Biomedical Imaging and Drug Delivery, 44(10), 957–968.
- [56] Farha, O. K., & Hupp, J. T. (2010b). Rational design, synthesis, purification, and activation of metal-organic framework materials. *Accounts of Chemical Research*, 43(8), 1166–1175. <http://doi.org/10.1021/ar1000617>
- [57] Keskin, S., & Kizilel, S. (2011). Biomedical Applications of Metal Organic Frameworks.pdf. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 50, 1799–1812. <http://doi.org/10.1021/ie101312k>
- [58] Hinks, N. J., McKinlay, A. C., Xiao, B., Wheatley, P. S., & Morris, R. E. (2010). Metal organic frameworks as NO delivery materials for biological applications. *Microporous and Mesoporous Materials*, 129(3), 330–334. <http://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.04.031>
- [59] Rowsell, J. L. C., & Yaghi, O. M. (2004). Metal-organic frameworks: A new class of porous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 73(1-2), 3–14. <http://doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.03.034>
- [60] Khan, N. A., Hasan, Z., & Jhung, S. H. (2013). Adsorptive removal of hazardous materials using metal-organic frameworks (MOFs): A review. *Journal of Hazardous Materials*, 244-245, 444–456. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.11.011>
- [61] Doherty, C. M., Buso, D., Hill, A. J., Furukawa, S., Kitagawa, S., & Falcaro, P. (2014). Using functional nano- and microparticles for the preparation of metal-organic framework composites with novel properties. *Accounts of Chemical Research*, 47(2), 396–405. <http://doi.org/10.1021/ar400130a>
- [62] Ahmed, I., & Jhung, S. H. (2014). Composites of metal–organic frameworks: Preparation and application in adsorption. *Materials Today*, 17(3), 136–146. <http://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.03.002>
- [63] Chen, B. (2001). Interwoven Metal-Organic Framework on a Periodic Minimal Surface with Extra-Large Pores. *Science*, 291(5506), 1021–1023. <http://doi.org/10.1126/science.1056598>
- [64] Dietzel, P. D. C., Besikiotis, V., & Blom, R. (2009). Application of metal–organic frameworks with coordinatively unsaturated metal sites in storage and separation of methane and carbon dioxide. *Journal of Materials Chemistry*, 19(39), 7362. <http://doi.org/10.1039/b911242a>
- [65] Mueller, U., Schubert, M., Teich, F., Puetter, H., Schierle-Arndt, K., & Pastré, J. (2006). Metal–organic frameworks—prospective industrial applications. *J. Mater. Chem.*, 16(7), 626–636. <http://doi.org/10.1039/B511962F>
- [66] Yaghi, O. M., Li, G., & Li, H. (1995). Selective binding and removal of guests in a microporous metal–organic framework. *Nature*, 378(6558), 703–706. <http://doi.org/10.1038/378703a0>

- [67] Juan-Juan, J., Marco-Lozar, J. P., Suárez-García, F., Cazorla-Amorós, D., & Linares-Solano, a. (2010). A comparison of hydrogen storage in activated carbons and a metal-organic framework (MOF-5). *Carbon*, 48(10), 2906–2909. <http://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.04.025>
- [68] Petit, C., & Bandoz, T. J. (2009). MOF–graphite oxide nanocomposites: surface characterization and evaluation as adsorbents of ammonia. *Journal of Materials Chemistry*, 19(36), 6521–6528. <http://doi.org/10.1039/b908862h>
- [69] de Oliveira, C. A. F., da Silva, F. F., Jimenez, G. C., da S. Neto, J. F., de Souza, D. M. B., de Souza, I. A., & Júnior, S. A. (2013). MOF@activated carbon: a new material for adsorption of aldicarb in biological systems. *Chemical Communications*, 49(58), 6486. <http://doi.org/10.1039/c3cc40449h>
- [70] Haque, E., Jun, J. W., & Jhung, S. H. (2011). Adsorptive removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution with a metal-organic framework material, iron terephthalate (MOF-235). *J Hazard Mater*, 185(1), 507–511. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.09.035>
- [71] Anbia, M., Hoseini, V., & Sheykhi, S. (2012). Sorption of methane, hydrogen and carbon dioxide on metal-organic framework, iron terephthalate (MOF-235). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18(3), 1149–1152. <http://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.01.014>
- [72] Sudik, A. C., Côté, A. P., & Yaghi, O. M. (2005). Metal-organic frameworks based on trigonal prismatic building blocks and the new “acs” topology. *Inorganic Chemistry*, 44(9), 2998–3000. <http://doi.org/10.1021/ic050064g>
- [73] Cheung, W. H., Szeto, Y. S., & McKay, G. (2007). Intraparticle diffusion processes during acid dye adsorption onto chitosan. *Bioresource Technology*, 98(15), 2897–2904. <http://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.09.045>
- [74] Qiu, H., Lv, L., Pan, B., Zhang, Q., Zhang, W., & Zhang, Q. (2009). Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University SCIENCE A*, 10(5), 716–724. <http://doi.org/10.1631/jzus.A0820524>
- [75] Azizian, S. (2004). Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. *Journal of Colloid and Interface Science*, 276(1), 47–52. <http://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.03.048>
- [76] Cortéz Martínez, R. (2007). Efecto de la modificación de una zeolita natural mexicana en la sorción de cadmio y 4 clorofenol. Tesis de Doctorado en Ingeniería con mención en ciencias del agua. Universidad Autónoma del Estado de México.
- [77] Weber, W., & Morris, C. (1963). Kinetic of adsoption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 89(2), 31–60.
- [78] Paredes, A. (2011). Estudio de la adsorción de compuestos aromáticos mediante carbón activado preparado a partir de la cáscara de castaña. Tesis de Licenciatura en Química. Pontificia Universidad Católica del Perú.
- [79] Delgadillo, G. (2011). Preparación-Characterización de carbones activados a partir de pepas de níspero de palo (*Mespilus communi*) y su aplicación como material adsorbente de fenol. Tesis de Maestría en Química. Pontificia Universidad Católica del Perú.

- [80] Giles, C. H., Smith, D., & Huitson, A. (1974). A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*, 47(3), 755–765. [http://doi.org/10.1016/0021-9797\(74\)90252-5](http://doi.org/10.1016/0021-9797(74)90252-5)
- [81] Beltrán, R., & Sun Kou, M. del R. (2015). PROYECTO CONCYTEC " Síntesis de un nuevo material compuesto (composite) a base de armazones metal-orgánicos (metal-organic frameworks) soportados en carbones activados a ser empleado como material adsorbente de dimetilamina (DMA) " INFORME TÉCNICO. Lima.
- [82] Sun-Kou, M. del R., Obregon, D., Pinedo, A., Paredes, A., & Aylas, J. (2014). Adsorción de metales pesados empleando carbones activados preparados a partir de semilla de aguaje. In *Brazilian Meeting on Adsorption (eba10)* (p. 8). Guarujá - Sao Pulo: UNIFESP-CAMPUS DIADEMA.
- [83] Dada, A., Olalekan, A., Olatunya, A., & Dada, O. (2012). Langmuir , Freundlich , Temkin and Dubinin – Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn²⁺ onto Phosphoric Acid Modified Rice Husk. *IOSR Journal of Applied Chemistry*, 3(1), 38–45. <http://doi.org/10.9790/5736-0313845>
- [84] Hara, M., Yoshida, T., Takagaki, A., Takata, T., Kondo, J. N., Hayashi, S., & Domen, K. (2004). A carbon material as a strong protonic acid. *Angewandte Chemie - International Edition*, 43(22), 2955–2958. <http://doi.org/10.1002/anie.200453947>
- [85] Wang, X., Liu, R., Waje, M. M., Chen, Z., Yan, Y., Bozhilov, K. N., & Feng, P. (2007). Sulfonated ordered mesoporous carbon as a stable and highly active protonic acid catalyst. *Chemistry of Materials*, 19(10), 2395–2397. <http://doi.org/10.1021/Cm070278r>
- [86] Masakuza, T., Atsushi, T., Kondo, J. N., Okamura, M., Hayashi, S., & Hara, M. (2005). Biodiesel made with sugar Catalyst. *Nature*, 438(7065), 177–178. <http://doi.org/10.1038/438177a>
- [87] Ayranci, E., & Duman, O. (2006). Adsorption of aromatic organic acids onto high area activated carbon cloth in relation to wastewater purification. *J Hazard Mater*, 136(3), 542–52. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.12.029>
- [88] Li, B. (2011). Characterization of Pore Structure and Surface Chemistry of Activated Carbons – A Review. *Fourier Transform - Materials Analysis*, 165–190. [http://doi.org/10.1016/S0008-6223\(01\)00165-8](http://doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00165-8)
- [89] Babić, B. M., Milonjić, S. K., Polovina, M. J., & Kaludierović, B. V. (1999). Point of zero charge and intrinsic equilibrium constants of activated carbon cloth. *Carbon*, 37(3), 477–481. [http://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00216-4](http://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00216-4)
- [90] Kaiser, E., Colescott, R. L., Bossinger, C. D., & Cook, P. I. (1970). Color test for detection of free terminal amino groups in the solid-phase synthesis of peptides. *Analytical Biochemistry*, 34(2), 595–598. [http://doi.org/10.1016/0003-2697\(70\)90146-6](http://doi.org/10.1016/0003-2697(70)90146-6)
- [91] Farha, O. K., & Hupp, J. T. (2010a). Activation of Metal - Organic Framework Materials.
- [92] Mondloch, J. E., Karagiari, O., Farha, O. K., & Hupp, J. T. (2013). Activation of metal-organic framework materials. *CrystEngComm*, 15(45), 9258. <http://doi.org/10.1039/c3ce41232f>

- [93] Reffas, A., Bernardet, V., David, B., Reinert, L., Lehocine, M. B., Dubois, M., ... Duclaux, L. (2010). Carbons prepared from coffee grounds by H₃PO₄ activation: Characterization and adsorption of methylene blue and Nylosan Red N-2RBL. *Journal of Hazardous Materials*, 175(1-3), 779–788. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.10.076>
- [94] Onda, A., Ochi, T., & Yanagisawa, K. (2009). Hydrolysis of cellulose selectively into glucose over sulfonated activated-carbon catalyst under hydrothermal conditions. *Topics in Catalysis*, 52(6-7), 801–807. <http://doi.org/10.1007/s11244-009-9237-x>
- [95] Park, J., Park, S. S., & Won, Y. S. (2013). In situ XRD study of the structural changes of graphite anodes mixed with SiO_x during lithium insertion and extraction in lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*, 107, 467–472. <http://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.06.059>
- [96] Plazinski, W., Rudzinski, W., & Plazinska, A. (2009). Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 152(1-2), 2–13. <http://doi.org/10.1016/j.cis.2009.07.009>
- [97] Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 2–10. <http://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>
- [98] Wang, J., Xu, W., Ren, J., Liu, X., Lu, G., & Wang, Y. (2011). Supplementary Information for Efficient catalytic conversion of fructose into hydroxymethylfurfural by a novel carbon based solid acid, 1–7.