



PONTIFICIA **UNIVERSIDAD CATÓLICA** DEL PERÚ

Esta obra ha sido publicada bajo la licencia Creative Commons
Reconocimiento-No comercial-Compartir bajo la misma licencia 2.5 Perú.

Para ver una copia de dicha licencia, visite
<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.5/pe/>



PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERÚ

FACULTAD DE CIENCIAS E INGENIERÍA



**ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE COMPUESTOS AROMÁTICOS
MEDIANTE CARBÓN ACTIVADO PREPARADO A PARTIR DE LA
CÁSCARA DE CASTAÑA**

Tesis para optar el Título de Licenciado en Química, que presenta el
Bachiller:

ANA LUCÍA PAREDES DOIG

ASESORA: DRA. MARIA DEL ROSARIO SUN KOU

Lima, Septiembre del 2011

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE COMPUESTOS AROMÁTICOS MEDIANTE CARBÓN ACTIVADO PREPARADO A PARTIR DE LA CÁSCARA DE CASTAÑA

RESUMEN

Se sintetizaron carbones activados por un proceso químico obtenidos a partir de la cáscara de castaña con el objetivo de analizar la capacidad de remoción de estos adsorbentes para eliminar los compuestos aromáticos (ácido benzoico, ácido salicílico y fenol) de las soluciones acuosas.

Los carbones activados se caracterizaron mediante las siguientes técnicas instrumentales: espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), método Boehm, adsorción y desorción de nitrógeno y microscopía electrónica de barrido (SEM).

Los carbones activados presentaron una estructura microporosa con una alta área superficial entre 1176-1434 m²/g, con presencia de grupos ácidos en la superficie del carbón, siendo mayor la acidez en los materiales preparados con menor razón de impregnación y a mayor temperatura de activación, siendo estas las variables más importantes en la preparación del carbón activado.

En lo que se refiere a las condiciones de la adsorción, los parámetros que se estudiaron fueron el pH de la solución y la cantidad de adsorbente.

Se encontró que el proceso de adsorción no solo dependía de la porosidad y de los grupos funcionales presentes en el carbón activado, sino también estaba afectado por la solubilidad y peso del adsorbato, del número y tipo de grupos sustituyentes en el anillo aromático, de la acidez superficial en el adsorbato y las interacciones adsorbato-adsorbente.

Se determinó que el orden de remoción de los compuestos aromáticos fue el siguiente: ácido salicílico > ácido benzoico > fenol.

Los carbones activados evidenciaron una mayor capacidad de remoción en el caso del ácido salicílico. La máxima capacidad de adsorción de ácido salicílico ($C_0 = 50$ ppm) se obtuvo para el carbón CF-1,0-400 con un valor de 42 mg g⁻¹ (83,13%).

En relación a la correlación de los datos experimentales se encontró que en general la isoterma de Freundlich fue la que describió mejor la adsorción de los tres adsorbatos, por lo que se pudo establecer que la superficie del adsorbente es energéticamente

heterogénea y que el proceso de adsorción fue el resultado de más de un tipo de interacciones adsorbato-adsorbente. Adicionalmente se encontró que la cinética de los tres adsorbatos sigue el modelo de pseudo segundo orden, en donde los valores de q_e experimentales concuerdan con los obtenidos por el modelo. En general, esta capacidad de adsorción (q_e) fue mayor para el ácido salicílico que con los otros compuestos aromáticos.



I



DEDICATORIA

Para mi mamá y mi familia,
por todo su apoyo y amor.

Agradecimientos

En primer lugar, quiero agradecerle a Dios por la fortaleza que siempre me da para emprender nuevos retos y la bendición de aprender de ellos en el camino. Por haberme permitido culminar esta investigación, y aportar algún conocimiento con ello.

A mi mamá, en especial, por su dedicación y amor hacia mi persona en todo momento.

A mi familia, por ser un cimiento sólido en mi vida, un apoyo incondicional.

A la Dra. Maria del Rosario Sun Kou, por su asesoría y ejemplo: de responsabilidad, compromiso y generosidad para los nuevos científicos que recién empiezan una carrera.

A mis compañeros de Laboratorio (Daniel, Lesly, Angela y José Carlos), por todos los momentos que compartimos juntos y por toda la ayuda que me brindaron siempre que la necesité.

A la profesora Carla Galli, por sus valiosos consejos.

A Nora y a César por su preciada amistad.

A la Sección Química de la Pontificia Universidad Católica del Perú por las facilidades para la ejecución de la tesis. A Milka Cajahuanca, Francisco Huamán, Angel, Nicolás y Nino.

Un agradecimiento especial a mis jurados, Mag. Ana Pastor y Dr. Maynard Kong, por el tiempo dedicado y el aporte constructivo para mi tesis.

A todas las personas que participaron de este trabajo de investigación, y contribuyeron a su realización.

| | |
|---|---------|
| ÍNDICE DE CONTENIDO | |
| INTRODUCCIÓN | Pág. 7 |
| OBJETIVOS | Pág. 9 |
| I MARCO TEORICO | Pág. 10 |
| I.1 ADSORCIÓN | Pág. 10 |
| I.1.1 Descripción del proceso de adsorción. | Pág. 10 |
| I.1.2 Tipos de adsorción | Pág. 11 |
| I.2 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN | Pág. 12 |
| I.2.1 Clasificación general de las isothermas | Pág. 13 |
| I.2.2 Isothermas de adsorción en un sistema sólido-gas | Pág. 14 |
| I.2.3 Isothermas de adsorción en un sistema sólido-líquido | Pág. 17 |
| I.3 MATERIAL ADSORBENTE: CARBÓN ACTIVADO | Pág. 22 |
| I.3.1 Porosidad del carbón activado | Pág. 24 |
| I.3.2 Química superficial del carbón activado | Pág. 24 |
| I.4 PREPARACIÓN DEL CARBÓN ACTIVADO | Pág. 26 |
| I.4.1 Materia prima | Pág. 26 |
| I.4.2 Métodos de activación | Pág. 26 |
| I.5 COMPUESTOS AROMÁTICOS EN ESTUDIO | Pág. 27 |
| I.5.1 Ácido benzoico | Pág. 27 |
| I.5.2 Ácido salicílico | Pág. 28 |
| I.5.3 Fenol | Pág. 30 |
| II. PARTE EXPERIMENTAL | Pág. 31 |
| II.1 MATERIAL DE PARTIDA, CÁSCARA DE CASTAÑA | Pág. 31 |
| II.2 PREPARACIÓN DEL ADSORBENTE | Pág. 32 |
| II.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS CARBONES ACTIVADOS | Pág. 35 |
| II.3.1 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) | Pág. 35 |
| II.3.2 Método Boehm | Pág. 36 |
| II.3.3 Adsorción y desorción de nitrógeno (sistema gas-sólido) | Pág. 36 |
| II.3.4 Microscopía electrónica de barrido(SEM) | Pág. 38 |
| II.4 DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE CONTACTO MEDIANTE ENSAYOS CON ÁCIDO BENZOICO, ÁCIDO SALICÍLICO Y FENOL | Pág. 38 |
| II.5 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE LOS COMPUESTOS AROMÁTICOS | Pág. 39 |
| II.5.1 Efecto del pH | Pág. 39 |

| | |
|---|---------|
| II.5.2 Efecto de la cantidad de adsorbente | Pág. 39 |
| III RESULTADOS Y DISCUSIÓN | Pág. 40 |
| III.1 ANÁLISIS DE LA MATERIA PRIMA. DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE HUMEDAD, VOLÁTILES Y CENIZAS | Pág. 40 |
| III.2 DETERMINACIÓN DEL RENDIMIENTO DE LOS CARBONES ACTIVADOS | Pág. 40 |
| III.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS CARBONES ACTIVADOS | Pág. 42 |
| III.3.1 Análisis de la química superficial de los carbones activados mediante espectroscopia infrarroja con transformadas de Fourier (FTIR) | Pág. 42 |
| III.3.2 Determinación de los grupos ácidos por el método Boehm | Pág. 53 |
| III.3.3 Análisis textural de los carbones activados | Pág. 55 |
| III.3.4 Análisis morfológico del precursor y de los carbones activados mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) | Pág. 58 |
| III.4. DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE CONTACTO MEDIANTE ENSAYOS CINÉTICOS | Pág. 61 |
| III.5 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE LOS COMPUESTOS AROMÁTICOS | Pág. 68 |
| III.5.1 Efecto del pH | Pág. 69 |
| III.5.2 Efecto de la cantidad de adsorbente | Pág. 73 |
| III.6. CORRELACIÓN DE LOS DATOS EXPERIMENTALES CON LOS MODELOS DE LAS ISOTERMAS | Pág. 76 |
| III.6.1. Isoterma de Freundlich | Pág. 76 |
| III.6.2. Isoterma de Langmuir | Pág. 78 |
| III.6.3. Isoterma de Elovich | Pág. 79 |
| III.6.4. Isoterma de Temkin | Pág. 81 |
| III.7. ENSAYOS DE CINÉTICA DE ADSORCIÓN | Pág. 82 |
| III.7.1. Modelo de pseudo primer orden | Pág. 83 |
| III.7.2. Modelo de pseudo segundo orden | Pág. 85 |
| IV CONCLUSIONES | Pág. 92 |
| V RECOMENDACIONES | Pág. 94 |
| VI REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS | Pág. 95 |
| VII INDICE DE FIGURAS | |
| VIII ÍNDICE DE TABLAS | |
| IX ANEXOS | |

INTRODUCCIÓN

La preocupación por el medio ambiente se ha incrementado en los últimos años, lo que ha conducido a establecer límites en la calidad del agua.

Los compuestos orgánicos constituyen un grupo muy grande dentro de los contaminantes presentes en los efluentes líquidos. La Organización Mundial de la Salud (OMS) ha determinado que muchos de ellos son tóxicos y están presentes debido a su uso extendido como reactivos y solventes en varias industrias.

Entre dichos compuestos orgánicos tenemos: fenoles, nitrofenoles, compuestos organoclorados, ácidos orgánicos, entre otros. En el caso del fenol, si bien es cierto que no existe consenso sobre su naturaleza cancerígena en seres humanos, se le considera un compuesto corrosivo y nocivo, tanto para la flora como para la fauna de cualquier ecosistema ambiental [1]. Este compuesto presenta toxicidad directa en el organismo humano (siendo su límite máximo permisible, 1mg/L en agua potable) [2]. Por otra parte, los ácidos orgánicos (benzoico y salicílico) son de toxicidad moderada respecto al fenol. Estos ácidos presentan una estructura aromática semejante a la del fenol; pero con diferencias en los grupos funcionales.

Existe en la actualidad diversos métodos propuestos que permiten el tratamiento de las aguas residuales contaminadas tales como: extracción con solventes [3], ósmosis inversa [4], oxidación avanzada [5] y adsorción [6].

El proceso de adsorción con materiales porosos y de elevada área superficial ha resultado el método predominante debido principalmente por su bajo costo inicial, simplicidad del diseño, versatilidad, facilidad de operación, e insensibilidad a sustancias tóxicas [7, 8].

Entre los adsorbentes destacan los materiales porosos como el carbón activado debido a su gran área superficial, su estructura microporosa altamente desarrollada y su química superficial, propiedades que le confieren una buena capacidad de adsorción para remover diversos contaminantes de agua y en corrientes gaseosas, conteniendo pesticidas, iones metálicos, microcontaminantes orgánicos, entre otros [9].

Con respecto a la materia prima (precursor) para la preparación del carbón activado, existen diversos trabajos [10, 11, 12] que muestran que los materiales lignocelulósicos (por ejemplo, cáscaras y pepas de frutas), son adecuados para obtener carbón activado. En la actualidad, la materia prima más empleada para la producción a nivel industrial de carbón activado es la cáscara de coco. En nuestro país, un fruto semejante a esta materia prima es la cáscara de castaña (coco de castaña), la cual además se desecha en gran cantidad como residuo de la agricultura, dado que el Perú es el segundo exportador de castañas en el mundo [13].

Este trabajo tiene entre sus metas utilizar este residuo para preparar carbones activados por un método químico. Entre los resultados esperados de esta investigación se encuentra el de darle un valor económico a la cáscara de castaña y promover la posible industrialización de esta tecnología a base de este recurso, contribuyendo a la generación de empleos en el país, principalmente en las zonas selváticas en donde se cultiva la castaña.

OBJETIVOS

General

Estudiar el proceso de adsorción de compuestos aromáticos (fenol, ácido benzoico y ácido salicílico) empleando carbón preparado por activación química a partir de la cáscara de castaña.

Específicos

- 1) Preparación de carbón activado por el método químico utilizando ácido fosfórico como agente impregnante y cáscara de castaña como material precursor.
- 2) Determinar las mejores condiciones de preparación del carbón activado, variando la razón de impregnación y la temperatura de activación.
- 3) Determinar los parámetros (pH, cantidad de adsorbente) que permitan obtener la mayor capacidad de adsorción de los compuestos aromáticos (fenol, ácido benzoico y ácido salicílico) sobre carbón activado.
- 4) Realizar un estudio comparativo del proceso de adsorción de estos compuestos aromáticos por medio de curvas cinéticas e isothermas de adsorción.
- 5) Correlacionar los datos experimentales con los modelos de isothermas de adsorción para cada compuesto estudiado.

I. MARCO TEÓRICO

I.1 ADSORCIÓN

Cuando la superficie de un sólido se encuentra en contacto con un fluido, líquido o gas, hay una interacción entre los campos de fuerzas de la superficie del sólido y los de dicho fluido. Cuando las moléculas del fluido contactan la superficie de un sólido, algunas de estas moléculas se adhieren a la superficie, mientras otras escapan de ella. El fenómeno que resulta de este desbalance de fuerzas moleculares presentes en la superficie sólida se llama adsorción, siendo el sólido el adsorbente y el fluido (gas o líquido), el adsorbato. El proceso de adsorción es la resultante de dos fuerzas, una de atracción hacia la superficie del sólido y la otra de repulsión.

Al iniciarse la adsorción, la atracción es mayor ya que toda la superficie se encuentra disponible, conforme se va dando la adsorción, queda menos superficie sólida libre y decrece la velocidad de adsorción mientras aumenta la velocidad de desorción hasta alcanzar el equilibrio (cuando ambas velocidades son iguales).

Esto da como resultado una mayor concentración del fluido alrededor de la superficie sólida que en la fase gaseosa o líquida. Por esta razón, suele utilizarse a la adsorción como una técnica separativa.

El tipo de adsorción que se da en un sistema adsorbato-adsorbente depende de la naturaleza tanto del adsorbato como del adsorbente, la reactividad de la superficie, el área superficial del adsorbato, la temperatura y la presión de adsorción.

I.1.1 Descripción del proceso de adsorción

El proceso de adsorción se da en una serie de etapas sucesivas como se muestra en la figura 1.

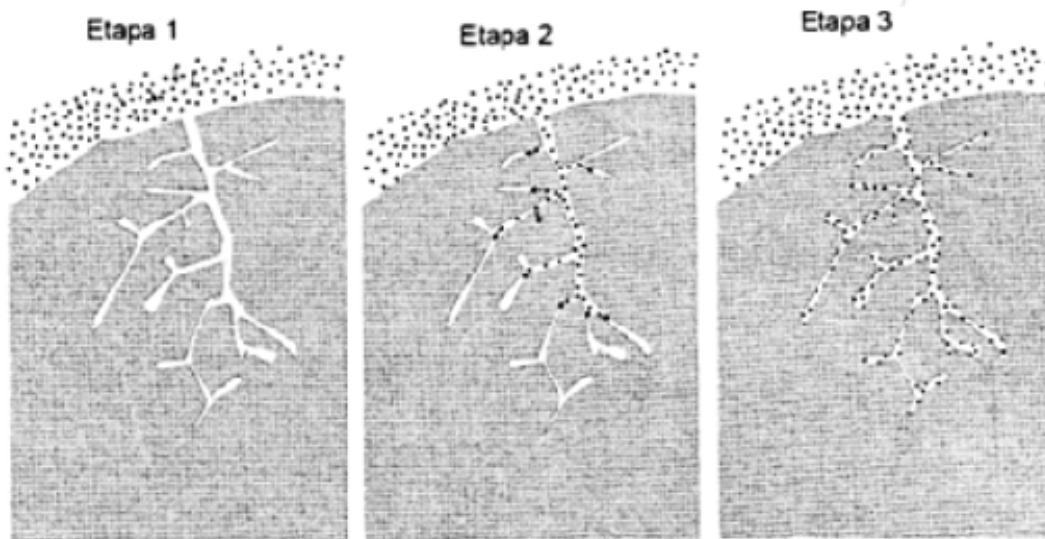


Figura 1. Etapas del proceso de adsorción. (Tomado de Sepúlveda, A. et al., 2008) [16]

Etapa 1. Difusión externa.

El adsorbato se aproxima a la superficie externa del sólido, para lograrlo, debe vencer la resistencia de una fina capa acumulada alrededor del adsorbente (interface sólido-fluido).

Etapa 2. Difusión interna.

Debido a que la superficie externa expuesta por las partículas tiende a ser menor al 1% del total, el adsorbato migra a través de la red porosa del sólido.

Etapa 3. La adsorción del adsorbato.

En esta etapa, el adsorbato se adhiere a la superficie del adsorbente.

1.1.2 Tipos de Adsorción

Según la naturaleza de las fuerzas involucradas, la adsorción es de dos tipos: fisorción y quimisorción. En el caso de la fisorción, el adsorbato se encuentra unido débilmente a la superficie del sólido por fuerzas de van der Waals, las cuales se asemejan a las fuerzas de cohesión involucradas en la condensación de vapores a líquidos.

En cambio, la quimisorción involucra un intercambio o una compartición de electrones

entre las moléculas de adsorbato y la superficie del adsorbente dando como resultado una reacción química. La quimisorción es la etapa inicial de cualquier proceso catalítico.

En la tabla 1 se muestran las diferencias entre fisisorción y quimisorción [14, 15]

Tabla 1. Diferencias entre adsorción física y química (Tomado de Basal et al, 2005; Barrow, G., 1975) [14, 15]

| Fisisorción | Quimisorción |
|--|---|
| Enlaces débiles. Interacciones de van der Waals. | Enlaces fuertes de corto alcance (verdaderos enlaces químicos) |
| Entalpía de adsorción está entre los 10 y 20 kJ/mol. | Entalpía de adsorción se encuentra entre 40 y 400 kJ/mol. |
| Al incrementar la temperatura, se reduce la adsorción. Es un proceso reversible. | Un incremento en la temperatura puede favorecer la adsorción. Es un proceso irreversible. |
| La adsorción toma lugar en cualquier punto del adsorbente. | La adsorción se lleva a cabo en puntos específicos en la superficie. |
| Se lleva a cabo en una monocapa o en multicapa. | Se realiza la adsorción en una monocapa. |
| No existen reacciones superficiales tales como de neutralización, descomposición, etc. | Pueden darse reacciones superficiales (disociación, catálisis, reconstrucción, etc.) |
| El adsorbato mantiene su identidad. | El adsorbato cambia su estructura química respecto al precursor. |

I.2 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Las isotermas de adsorción son las funciones matemáticas más usadas para describir los procesos de adsorción. Se construyen relacionando la capacidad de adsorción del adsorbente (q) versus la concentración o presión en equilibrio de su precursor en el fluido, manteniendo constante las otras variables involucradas (pH, masa del adsorbente, tiempo de contacto, entre otras). Esta relación depende considerablemente de la temperatura del

sistema, por ello se obtiene a temperatura constante.

Cuando el proceso de adsorción se lleva a cabo en un sistema sólido-gas, la isoterma nos ayuda también a determinar el área superficial del adsorbente, el volumen de poros y la distribución de estos por tamaño. Así también, proporciona información relevante sobre la magnitud del calor de adsorción y la adsortividad del gas o vapor sobre el adsorbente.

Los datos de adsorción pueden ser representados por varios modelos de isotermas que sirven para explicar las diversas formas que puede adoptar la isoterma. Entre estos, los más importantes son los de Langmuir, Freundlich, Temkin, Elovich, Brunauer-Emmet-Teller (BET) y Dubinin.

I.2.1 Clasificación General de las isotermas

Se clasifican en desfavorables y favorables según sean convexas hacia arriba o cóncavas hacia abajo, respectivamente [16]. En la figura 2, se muestran dichas isotermas en donde n_i es la cantidad de adsorbato y p_i es la presión del adsorbato.

En un lugar intermedio de clasificación, se encuentra la isoterma lineal, la cual representa que la cantidad adsorbida es proporcional a la concentración o presión del precursor en el fluido.

La adsorción irreversible es muy favorable. En este tipo de adsorción, al aumentar la concentración en el fluido, la cantidad retenida permanece constante.

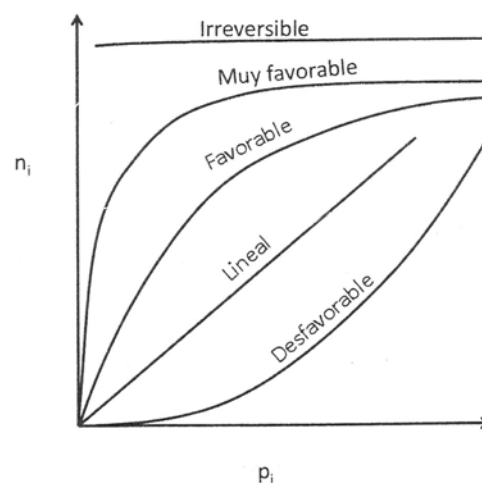


Figura 2. Isotermas de adsorción. (Tomado de Montes, M. et al., 2008) [43]

I.2.2 Isotermas de adsorción en un sistema sólido-gas

En un sistema sólido-gas, la isoterma a una temperatura dada relaciona la cantidad adsorbida (n_{ad}) en el material adsorbente a distintas presiones relativas (P/P_0).

La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) clasifica las isotermas de adsorción en seis tipos, los cuales se muestran en la figura 3.

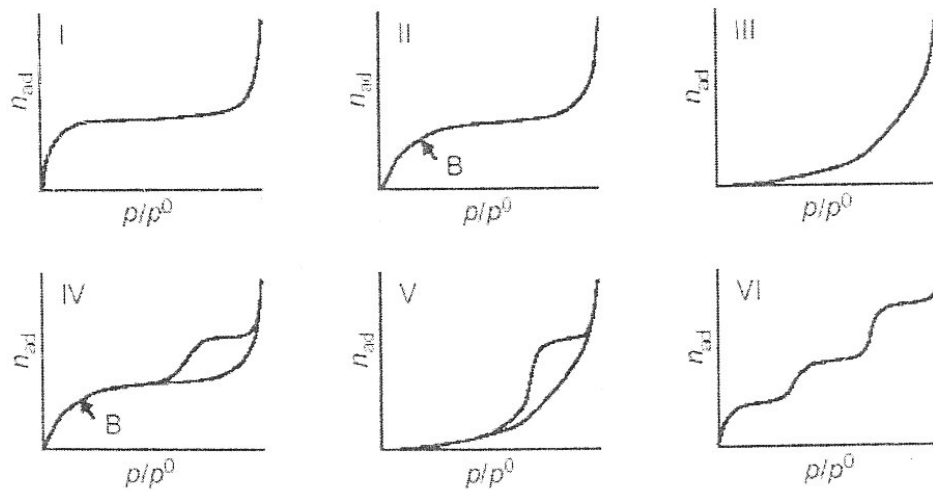


Figura 3. Tipos de isotermas de adsorción en un sistema sólido-gas. (Tomado de Sepúlveda, A. et al., 2008) [16]

Tipo I: es conocida como la isoterma de Langmuir. En la zona de presiones relativas bajas, la cantidad adsorbida aumenta rápidamente con la presión hasta alcanzar una meseta (esta zona es cóncava hacia el eje de las presiones relativas)

La cantidad adsorbida alcanza un valor límite a medida de que la presión relativa se acerca a la unidad. Esta isoterma es característica de sistemas microporosos en los que hay una fuerte interacción adsorbato-adsorbente. En estos sistemas, los poros se llenan con el adsorbato y la adsorción se detiene cuando los microporos están llenos.

Tipo II: se pueden diferenciar tres zonas. La primera (a presiones relativas bajas) es cóncava hacia el eje de las presiones relativas. La segunda, expresa que la cantidad adsorbida aumenta casi linealmente con la presión relativa. Por último, en la tercera, la cantidad adsorbida aumenta drásticamente cuando las presiones relativas tienden a la

unidad.

En este tipo de sistemas se da la formación de una monocapa de adsorbato sobre la superficie cuando las presiones relativas son bajas. A medida de que se incrementa la presión relativa, se origina la formación de una multicapa.

A la presión relativa de uno, en que la presión de trabajo es la presión de saturación o vapor del gas, se lleva a cabo la condensación sobre la superficie.

Esta isoterma es frecuente en los sólidos meso y macroporosos, ya que en estos no hay impedimento de formación de una multicapa a presiones relativas altas. El punto B indica la presión relativa a la cual se formó la monocapa.

Tipo III: es representativa de sistemas en los cuales las interacciones adsorbato-adsorbente son muy débiles, y no se puede definir el punto B. Para observar una adsorción de manera apreciable, se requiere aumentar la presión relativa hasta cierto valor.

Tipo IV: la zona inicial de esta isoterma se parece al Tipo II, y es característica de sólidos mesoporosos.

Presenta un ciclo de histéresis, el cual se asocia al llenado y vaciado de los poros por dos rutas diferentes: adsorción y desorción. Esto se debe a la no coincidencia de las velocidades de adsorción y desorción en un determinado rango de presiones relativas.

Tipo V: a presiones relativas bajas, la curva es convexa hacia el eje de las presiones y evidencia una débil interacción adsorbato-adsorbente. Sin embargo, mientras va aumentando la presión relativa, la afinidad adsorbato-adsorbente se incrementa. También presenta ciclo de histéresis.

Tipo VI: se la asocia a una adsorción capa por capa sobre superficies uniformes (llamada isoterma escalonada). Es posible observar este tipo de isoterma en sistemas en los que se produce un cambio de densidad o empaquetamiento en la fase adsorbida a cierto valor de presión relativa.

Fenómeno de histéresis:

Se produce en una adsorción física, cuando la curva de adsorción sigue un comportamiento diferente que la curva de desorción.

El origen de la histéresis se atribuye a la condensación capilar del adsorbato en los poros del sólido. Las causas más comunes de histéresis son:

- 1) Modificación de la curvatura y de los ángulos de mojado por presencia de impurezas hidrofóbicas.
- 2) Asimetría en la formación y rompimiento del menisco capilar.
- 3) Presencia de poros irregulares en el adsorbente.
- 4) Expansión del adsorbente durante el mojado.

La IUPAC clasifica cuatro tipos de bucles de histéresis, los que pueden observarse en la figura 4. El tipo H1 ocurre cuando las curvas de adsorción y desorción son muy cercanas. En este caso se encuentran poros estrechos, denominados poros cilíndricos.

El tipo H2 incluye a los materiales con poros de cuerpo ancho y acceso estrecho, llamados cuello de botella.

Por último, los tipos H3 y H4, presentan una curva de adsorción muy inclinada a P/P_0 intermedias y con una curva de desorción de pendiente suave. Estos tipos corresponden a materiales con poros laminares [17].

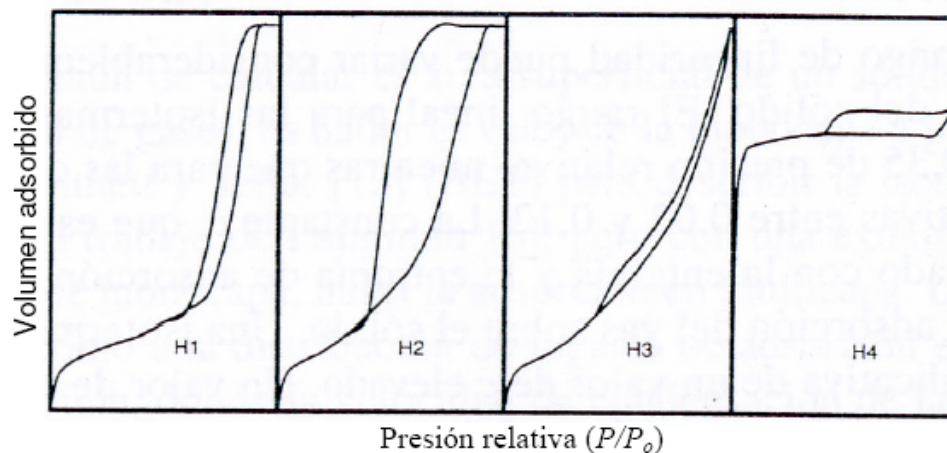


Figura 4. Bucles de histéresis. (Tomado de Yates, M., 2002) [17]

I.2.3. Isotermas de adsorción en un sistema sólido-líquido

La adsorción en un sistema sólido-líquido es un proceso frecuente (ya que muchos contaminantes se encuentran en solución), pero a su vez es más complejo que en un sistema sólido-gas. Esto se debe a que el solvente podría participar en el proceso de adsorción (adsorción cooperativa) compitiendo con el o los solutos por ocupar los centros activos del adsorbente.

Las isotermas de adsorción en el sistema sólido-líquido se obtienen relacionando la cantidad de soluto adsorbido por gramo de adsorbente (q_e) versus la concentración del soluto en el equilibrio (C_e)

La clasificación de isotermas más usada para los sistemas sólido-líquido es la de Giles y Smith [18], en la que se propone cuatro clases de modelos: S, L, H y C, las cuales se diferencian por el comportamiento inicial de la isoterma.

La del tipo S es convexa y la del tipo L es cóncava en relación al eje de concentración del soluto en la solución, asemejándose a las del tipo III y I, de la clasificación de la IUPAC. La del tipo H se caracteriza por una fuerte adsorción del adsorbato a bajas concentraciones, mientras que la del tipo C presenta un comportamiento lineal para bajas concentraciones, característica de un sistema no competitivo.

Así también, para mostrar las diferencias que se encuentran a altas concentraciones de soluto, se divide a las isotermas en los subgrupos 1, 2, 3, 4 y 5.

La figura 5 muestra las isotermas de acuerdo con la clasificación de Giles.

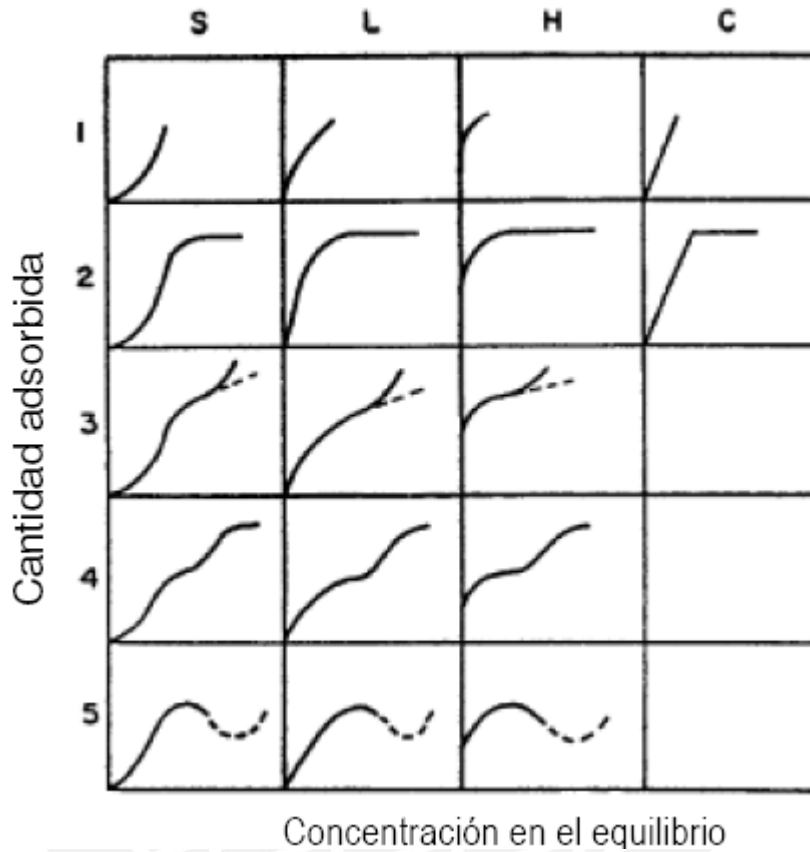


Figura 5. Clasificación de los tipos de isotermas en fase sólido-líquido (Tomado de Giles y Smith, 1974) [18]

Para describir las isotermas de equilibrio para un solo componente existen muchos modelos de isotermas. Entre los más usados para un sistema sólido-líquido están el de Freundlich, Langmuir, Temkin, Elovich, entre otras.

a) Isoterma de Freundlich

El modelo de Freundlich está basado en la adsorción sobre una superficie energéticamente heterogénea; es decir, los sitios de adsorción con la misma energía de interacción adsorbato-adsorbente se encuentran agrupados en pequeñas áreas, sugiriendo que los sitios de enlace no son equivalentes.

Se caracteriza por la siguiente ecuación:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{Ecuación 1.}$$

Donde:

q_e es la concentración del soluto retenido en el adsorbente en el equilibrio (mg g^{-1})

C_e es la concentración de soluto en la solución en el equilibrio (mg L^{-1})

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

n indica la intensidad de la adsorción.

Los parámetros K_F y n son determinados al graficar $\ln q_e$ vs. $\ln C_e$

$$\ln q_e = \ln K_F + (1/n) \ln(C_e) \quad \text{Ecuación 2.}$$

b) Isotherma de Langmuir

El modelo de Langmuir, en cambio, es válido para la adsorción sobre una superficie con un número finito de sitios idénticos, los cuales se consideran que están homogéneamente distribuidos sobre la superficie del adsorbente.

Se expresa de la siguiente manera:

$$q_e = \frac{q_m C_e}{1 + b C_e} \quad \text{Ecuación 3.}$$

Donde: q_m y b son los parámetros de Langmuir relacionados a la máxima capacidad de adsorción y la energía de enlace de la adsorción, respectivamente.

q_e es la concentración del soluto retenido en el adsorbente en el equilibrio (mg g^{-1})

C_e es la concentración de soluto en la solución en el equilibrio (mg L^{-1})

La ecuación precedente puede ser linealizada como se muestra a continuación:

$$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{q_m} \right) C_e + \frac{1}{b q_m} \quad \text{Ecuación 4.}$$

Donde b y q_m son calculados al graficar $\left(\frac{C_e}{q_e} \right)$ vs. C_e .

c) Isotherma de Elovich

Describe una adsorción química sobre el adsorbente. Se asume que los sitios de adsorción aumentan con la quimisorción [19].

Se expresa por la siguiente relación:

$$q_e / q_m = K_E C_e e^{(-q_e / q_m)} \quad \text{Ecuación 5.}$$

Donde:

K_E es la constante de equilibrio de Elovich ($L \text{ mg}^{-1}$)

q_e es la concentración del soluto retenido en el adsorbente en el equilibrio (mg g^{-1})

C_e es la concentración de soluto en la solución en el equilibrio (mg L^{-1})

q_m es la máxima capacidad de adsorción

La forma linealizada es la siguiente:

$$\ln(q_e / C_e) = \ln(K_E q_m) - (q_e / q_m) \quad \text{Ecuación 6.}$$

d) Isotherma de Temkin

La isoterma de Temkin corresponde a una desviación de la isoterma de Langmuir, la cual se debe a las heterogeneidades de la superficie como la de los bordes de los planos de crecimiento del cristal [20].

Se expresa como

$$q_e = RT / b \ln(K_T C_e) \quad \text{Ecuación 7.}$$

Y su forma linealizada es la siguiente:

$$q_e = RT / b \ln(K_T) + RT / b \ln(C_e) \quad \text{Ecuación 8.}$$

Donde:

R es la constante de los gases ideales ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

T es la temperatura absoluta (K)

b es la variación de la energía de adsorción (kJ mol^{-1})

K_T es la constante de equilibrio de Temkin (L g^{-1})

I.3 MATERIAL ADSORBENTE: CARBÓN ACTIVADO

El carbón activado es un sólido amorfo, compuesto principalmente por carbono. Es un material ampliamente usado como adsorbente por su gran área superficial y porosidad altamente desarrollada [16].

Por su versatilidad, el carbón activado se utiliza en la eliminación de impurezas en líquidos y en corrientes gaseosas. En la mayoría de los casos, los contaminantes se retienen por fisisorción sobre la superficie del carbón activado por interacciones débiles del tipo van der Waals.

La afinidad del carbón activado hacia moléculas polares es baja. Por esta razón, el carbón activado se convierte en un adsorbente muy usado en el proceso de purificación de corrientes gaseosas cuando hay presencia de humedad, o cuando se trabaja en disolución acuosa. Los carbones activados pueden encontrarse en distintas formas. Las más comunes son en la forma granular y en polvo. El carbón granular es el que suele usarse en el tratamiento de emisiones contaminadas por compuestos orgánicos volátiles (COVs).

El carbón activado tiene una estructura microcristalina que deriva de la del grafito [16] Se puede definir como un arreglo irregular de capas de grafeno, las cuales no están perfectamente orientadas respecto a su eje principal y se solapan de manera irregular. La figura 6 muestra un esquema de la estructura del carbón.

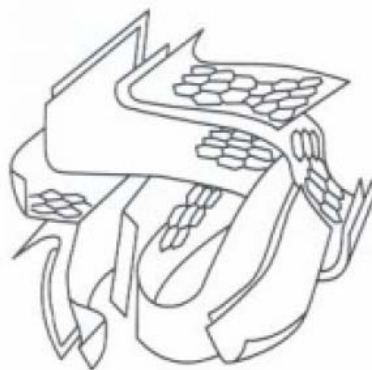


Figura 6. Representación esquemática de la estructura del carbón activado (Tomado de Sepúlveda, A. et al., 2008) [16]

En algunos materiales carbonosos, el ordenamiento parcial de esta estructura es posible si se trata térmicamente a altas temperaturas (sobre los 2000 °C). A este tipo de materiales se les llama grafitizables [14]. A diferencia de estos, los derivados de materiales lignocelulósicos (madera, huesos, cáscara de frutas, etc.) no experimentan este ordenamiento a altas temperaturas. En este caso, se habla de materiales no grafitizables (Figura 7).

El carbono es el componente mayoritario de los carbones activados al estar presente en un 85 a 95%. Sin embargo, los carbones activados contienen otros elementos como hidrógeno, nitrógeno, sulfuro y oxígeno. Estos heteroátomos pueden provenir del material de partida o ser introducidos durante las etapas de preparación. Normalmente se encuentran en la superficie del carbón activado formando complejos o grupos funcionales, los cuales le confieren a la superficie propiedades polares y características ácido-base. Se ha determinado que la composición elemental de un carbón activado típico es 88% carbono, 0,5% H, 0,5% N, 1% S, y de 6 a 7% O (el resto son especies inorgánicas)

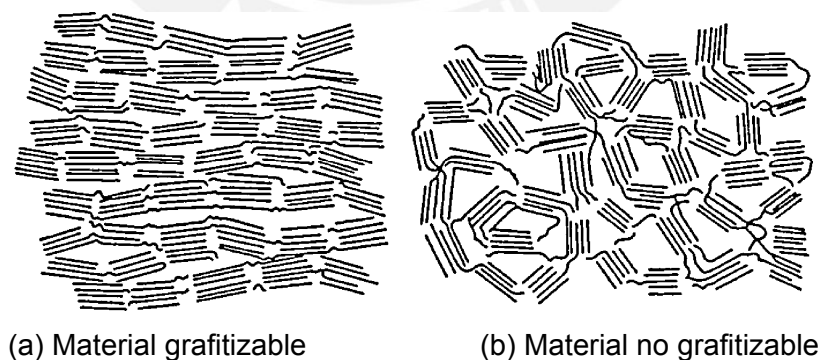


Figura 7. Tipos de materiales según el grado de ordenamiento parcial de su estructura frente a un tratamiento térmico (Tomado de Bansal y Goyal, 2005) [14]

I.3.1. Porosidad del carbón activado

La capacidad de adsorción del carbón activado, así como su comportamiento, depende directamente de su textura porosa y de su química superficial [14].

Dentro de la textura porosa, están incluidos la superficie específica, el volumen de poro y la distribución de tamaño de poro. La mayoría de los carbones activados tienen un área superficial específica del orden de 800 a 1500 m²/g y un volumen de poro del orden de 0,20 a 0,60 cm³/g.

Según la IUPAC, los poros se clasifican en tres grupos: microporos, mesoporos y macroporos.

Los microporos tienen tamaños menores a 2 nm y la adsorción en estos poros ocurre a través de su llenado y no hay lugar a efectos de condensación capilar en ellos. La energía de adsorción es mayor a la de los mesoporos o superficies no porosas debido al solapamiento de las fuerzas de adsorción en las paredes opuestas de los microporos. Estos poseen un volumen entre 0,15 a 0,70 cm³/g y su área superficial específica constituye el 95% del área superficial total del carbón activado.

Los mesoporos tienen dimensiones efectivas mayores a los microporos. El tamaño de poro está dentro del rango de 2 a 50 nm y su volumen suele variar entre 0,1 y 0,2 cm³/g. El área superficial de estos representa a lo más el 5% del área superficial total del carbón activado. En estos poros se da la condensación capilar del adsorbato y las isothermas de adsorción de estos materiales mesoporosos muestran la formación de un ciclo de histéresis.

Los macroporos, en comparación a los microporos y mesoporos, no contribuyen significativamente al área superficial del adsorbente, constituyendo a lo más 0,5 m²/g de esta.

El tamaño de los macroporos es mayor a los 50 nm y se encuentra frecuentemente en el rango de 500 a 2000 nm. Tienen un volumen de poro que está entre 0,2 y 0,4 cm³/g.

I.3.2 Química superficial del carbón activado

La química superficial del material se determina por la composición química de su superficie. En el caso de los carbones activados, las perturbaciones en la estructura

elemental microcristalina debido a la presencia de imperfecciones, da origen a una variación en el arreglo de las nubes electrónicas del esqueleto de los carbonos, lo que crea electrones desapareados y valencias parcialmente saturadas. Estas características son las que definen las propiedades de adsorción del carbón activado, especialmente por tener compuestos polares y polarizables.

Los grupos superficiales más importantes en el carbón son los oxigenados (figura 8). En principio, cada agente activante y las reacciones químicas que se producen en el interior del material (reacciones de oxidación, condensación entre otros), introducen distintos grupos oxigenados superficiales y en cantidades diferentes, lo que permite diseñar la química superficial del carbón partiendo de su aplicación [16].

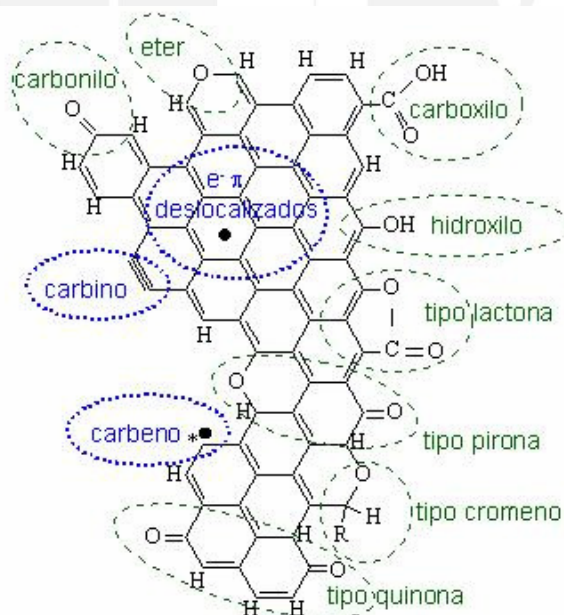


Figura 8. Representación esquemática del carácter ácido de algunos grupos oxigenados y del carácter básico de los electrones deslocalizados en el plano basal y de otros grupos oxigenados (Tomado de Menéndez, 2010) [46]

I.4 PREPARACIÓN DEL CARBÓN ACTIVADO

I.4.1 Materia prima

La materia prima para preparar el carbón activado puede ser cualquier material rico en carbono. Algunos ejemplos son madera, huesos y cáscaras de frutas, carbón mineral, lignito, turba, etc. [16].

Las propiedades del carbón activado resultante dependen de la naturaleza del material de partida y del procedimiento de preparación. Por lo tanto, una madera con baja densidad y gran cantidad de material volátil dará carbones activados con mayor fragilidad; mientras que materiales más densos como suele ser, por ejemplo, la cáscara de coco da como resultado carbones con alta resistencia mecánica.

I.4.2 Métodos de activación

I.4.2.1 Activación física

La activación física se realiza en dos pasos. Esta involucra la carbonización de un material de alto contenido de carbón seguido de la activación del material resultante a una temperatura elevada en presencia de gases oxidantes. Algunos gases empleados son el dióxido de carbono, vapor de agua, aire o mezclas de ellos.

El rango usual de temperaturas de carbonización es de 400 a 850°C. Mientras que el rango de temperaturas de activación es de 600 a 900°C [21].

I.4.2.2 Activación química

En la activación química, los pasos de carbonización y activación se llevan a cabo simultáneamente. En un solo paso y a bajas temperaturas, se mezcla el precursor con agentes químicos activantes, los cuales pueden actuar como agentes deshidratantes y oxidantes, como resultado, se obtiene una mejor estructura porosa. Los agentes químicos más usados son el $ZnCl_2$, KOH , H_3PO_4 .

La activación química se ha usado en la mayoría de los estudios en semillas de olivo,

mazorca de maíz, cáscara de arroz, cáscara de la yuca, cáscara de avellanas, cáscara de maníes, cáscara de almendras, etc. [21].

La activación química también puede llevarse a cabo en dos pasos, en los que la activación se da a dos rangos distintos de temperatura. De acuerdo a los resultados de las investigaciones realizadas por Loannidou y Zabaniotou [16], este proceso es más efectivo y da carbones con mayor porosidad. Por lo tanto, con este método se podría obtener un carbón activado con mayor área superficial.

I.4.2.3 Activación por pirólisis al vapor

Es un tratamiento que involucra solo un paso, en el cual el residuo agrícola orgánico es calentado a temperaturas moderadas entre 500-700°C bajo un flujo de vapor puro, o calentado a 700-800°C bajo un flujo de vapor. Se suele utilizar una velocidad de calentamiento de 10°C/min hasta alcanzar una temperatura final entre 700-800°C. El procedimiento requiere mantener la muestra a la temperatura final, con un flujo constante de vapor, durante una a dos horas [21].

El proceso se da en ausencia de oxígeno.

I.5. COMPUESTOS AROMÁTICOS EN ESTUDIO

I.5.1 El ácido benzoico

El ácido benzoico es ampliamente usado como preservante de alimentos o como un compuesto intermedio de reacción, por lo que suele estar presente en las aguas residuales, domésticas e industriales.

Este ácido está presente también en la manufactura de plastificantes, farmacéuticos, perfumes, agente de laboratorio, ingrediente de ungüentos antisépticos para el tratamiento de infecciones de la piel. En la tabla 2 se muestra las características del ácido benzoico.

Tabla 2. Propiedades físicas y químicas del ácido benzoico

| Nombre sistemático(IUPAC) | Ácido benzoico |
|---|--|
| Otros nombres | Ácido bencenocarboxílico, ácido bencenofórmico, benzoato, ácido bencenometanoico, ácido dracílico, ácido fenil carboxílico, ácido fenolfórmico |
| Fórmula molecular | C_6H_5COOH |
| Estado de agregación a condiciones normales | Sólido |
| Apariencia | Escamas blancas o cristales en forma de agujas con olor a benzaldehído |
| Densidad | 1,2659 g/cm ³ (20°C) |
| Punto de fusión | 121,25 °C |
| Punto de ebullición | 249,2 °C |
| Masa molar | 122,12 g/mol |
| pK _a | 4,2 |
| Solubilidad | Soluble en alcohol, éter, cloroformo, benceno, sulfuro de carbono, tetracloruro de carbono. Poco soluble en agua |
| Solubilidad en agua | 0,29 g/ 100 ml a 20°C |

Toxicidad

No es cancerígeno. El límite detectable es de 1700 mg/kg [19, 40].

Su inhalación produce irritación del tracto respiratorio, nariz y garganta; su ingestión, náuseas y trastornos gastroentéricos. Dentro de sus efectos crónicos, está el de causar sensibilidad y alergias de la piel.

1.5.2 El ácido salicílico

El ácido salicílico es un betahidroxiácido que tiene la función de limpiar y exfoliar, por lo

cual se usa mucho en tratamientos contra el acné o contra las imperfecciones de la piel.

En la tabla 3 se muestran las características del ácido salicílico.

Tabla 3. Propiedades físicas y químicas del ácido salicílico.

| Nombre sistemático (IUPAC) | Ácido salicílico |
|----------------------------|---|
| Otros nombres | Ácido o-hidroxibenzoico; ácido 2-hidroxibenzoico; ácido ortohidroxibenzoico |
| Fórmula molecular | $C_7H_6O_3$ |
| Estado de agregación | Sólido |
| Apariencia | Sustancia cristalina blanca, sin olor y sabor dulce-acre |
| Densidad | 1,443 g/cm ³ (20 °C) |
| Punto de fusión | 159°C |
| Punto de ebullición | Descompone a 211°C |
| Masa molar | 138,12 g/mol |
| pK _a | 2,98 |
| Solubilidad | Soluble en acetona. Parcialmente soluble en agua fría. |
| Solubilidad en agua | 0,2g/100mL(20°C) |

Toxicidad

Nocivo por inhalación, ingestión y absorción a través de la piel. Irritante. Efectos crónicos: los experimentos de laboratorio han demostrado efectos mutagénicos. Puede causar daño al feto [60].

1.5.3 El fenol

El fenol es el compuesto de mayor toxicidad entre los estudiados en este trabajo y representa un serio problema para el medio ambiente, dado que es poco degradable y tiene una alta toxicidad. Como derivado del benceno, el fenol es un producto químico y está presente en industrias como: la petroquímica, refinerías de aceite, industria de pintura, de pesticidas, y farmacéutica.

El fenol se encuentra también en la producción o manufactura de explosivos, resinas sintéticas, textiles, desinfectantes, en la industria del papel, cuero, jabón, juguetes y productos agrícolas [22,23]. En la tabla 4 se muestran las características del fenol.

Tabla 4. Propiedades físicas y químicas del fenol.

| Nombre sistemático (IUPAC) | Fenol |
|----------------------------|---|
| Fórmula molecular | C_6H_6O |
| Estado de agregación | Sólido |
| Apariencia | Cristales de incoloros a amarillos o ligeramente rosados. |
| Densidad | 1,06 g/cm ³ (20 °C) |
| Punto de fusión | 43°C |
| Punto de ebullición | 182 °C |
| Masa molar | 94,1 g/mol |
| pK _a | 9,95 (25°C) |
| Solubilidad | Solubilidad en agua moderada |
| Solubilidad en agua | 8,3g/100mL (20°C) |

Toxicidad

El fenol tiene un efecto marcadamente corrosivo en cualquier tejido. Cuando entra en contacto con los ojos puede producir lesión grave y ceguera. En contacto con la piel no causa dolor, pero sí una mancha blanca en la zona expuesta. Si el producto químico no se limpia rápidamente puede provocar quemaduras graves o intoxicación sistémica.

Este compuesto presenta toxicidad directa en el organismo humano (siendo su límite máximo permisible, 1mg/L en agua potable) [2].

II. PARTE EXPERIMENTAL

II.1. MATERIAL DE PARTIDA: CÁSCARA DE CASTAÑA

La cáscara utilizada es el fruto del árbol llamado Castaño, *Castanea sativa* o *C. vulgaris*. Esta cáscara de la castaña proviene de la Amazonía peruana. Es de consistencia dura y compacta. Para el estudio realizado se trozó la cáscara en pedazos pequeños.

Se realizó un análisis previo de la materia prima, el cual consistió en la determinación del porcentaje de humedad, material volátil, cenizas y contenido de carbón fijo en la cáscara de castaña. El procedimiento seguido fue el siguiente:

Primero se llevaron dos crisoles a calentar en la mufla a 700°C por aproximadamente una hora y se colocaron a continuación en el desecador. Luego, en cada uno de estos crisoles se pesó alrededor de 5 g de materia prima (M1), se llevaron a la estufa a 110 °C por una hora; luego, se colocaron en el desecador hasta que se enfriaran y posteriormente se pesaron (M2).

Después, se llevaron las muestras secas al horno a 700 °C. Una de las muestras se dejó por 15 minutos para determinar su peso y la cantidad de material volátil (M3) y la otra, por una hora, para determinar el contenido de cenizas (M4).

Para hallar los porcentajes de humedad, material volátil y cenizas se usaron las siguientes ecuaciones:

$$\% \text{ humedad} = \left(\frac{M1 - M2}{M1} \right) \times 100 \quad \text{Ecuación 9.}$$

$$\% \text{ volatiles} = \frac{(M2 - M3)}{M1} \times 100 \quad \text{Ecuación 10.}$$

$$\% \text{ cenizas} = \frac{(M4)}{M1} \times 100 \quad \text{Ecuación 11.}$$

$$\% \text{ Humedad} + \% \text{ Materia Volátil} + \% \text{ Cenizas} + \% \text{ Carbón fijo} = 100\% \quad \text{Ecuación 12.}$$

II. 2. PREPARACIÓN DEL ADSORBENTE

La materia prima (cáscara de castaña) fue cortada en pedazos de aproximadamente 1cm^3 , lavada primero con agua y jabón de glicerina, y luego con una solución etanólica al 5%. Seguidamente se llevó la materia prima a secar a una estufa a $80\text{ }^\circ\text{C}$.

Para la preparación del carbón activado se siguieron las etapas descritas a continuación:

a) Impregnación

Se pesaron 30 g de la cáscara de castaña. Luego, estas se impregnaron con 250 mL de soluciones de H_3PO_4 a concentraciones conocidas, detalladas en la Tabla 5.

La impregnación se realizó en un rotaevaporador a temperatura constante.

Tabla 5. Condiciones de preparación de los carbones activados.

| Condiciones de Preparación | |
|--|-------------------------|
| Agente impregnante | H_3PO_4 |
| Temperatura ($^\circ\text{C}$) | 80 |
| Tiempo de contacto (h) | 3 |
| Masa del precursor (g) | 30 |
| Concentración de la solución (mol L^{-1}) | 2,04; 4,08; 6,12 |
| Relación agente impregnante (g)/precursor (g) | 0,5; 1,0 ; 1,5 |

b. Secado:

El secado del material impregnado se realizó en vacío a la temperatura de $90\text{ }^\circ\text{C}$, en un rotaevaporador. Luego, el material impregnado se terminó de secar en la estufa a la temperatura de $80\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas.

c) Activación

El material impregnado seco se colocó en un reactor tubular de acero inoxidable en forma de U de 5,8 cm de diámetro interno. A este reactor se le conectó una termocupla para verificar la temperatura en el interior del reactor.

Luego de haber introducido el precursor impregnado en el reactor, se colocó este dentro de una mufla para proceder a la calcinación.

Durante todo el proceso de carbonización, se trabajó bajo atmósfera inerte de nitrógeno, para lo cual se pasó un flujo de 100 cm³/min. de N₂.

La velocidad de calentamiento fue de 10°C/min. y la temperatura de reacción fue de 400, 500 y 600 °C por 1 hora. Se utilizaron rampas de temperatura de 30 minutos en cada una a las temperaturas de 200°C y 300°C, y la temperatura final fue fijada de acuerdo al ensayo estudiado entre 400 a 600°C.

d) Lavado y secado

El precursor carbonizado se lavó varias veces con aproximadamente 250 mL de agua destilada caliente en el rango de temperatura de 70-90°C con agitación constante hasta que el pH de la solución de lavado fuese neutro. Luego, se llevó el carbón a secar a la estufa a 80 °C por 24 horas.

En la figura 9 se esquematiza el trabajo experimental realizado:

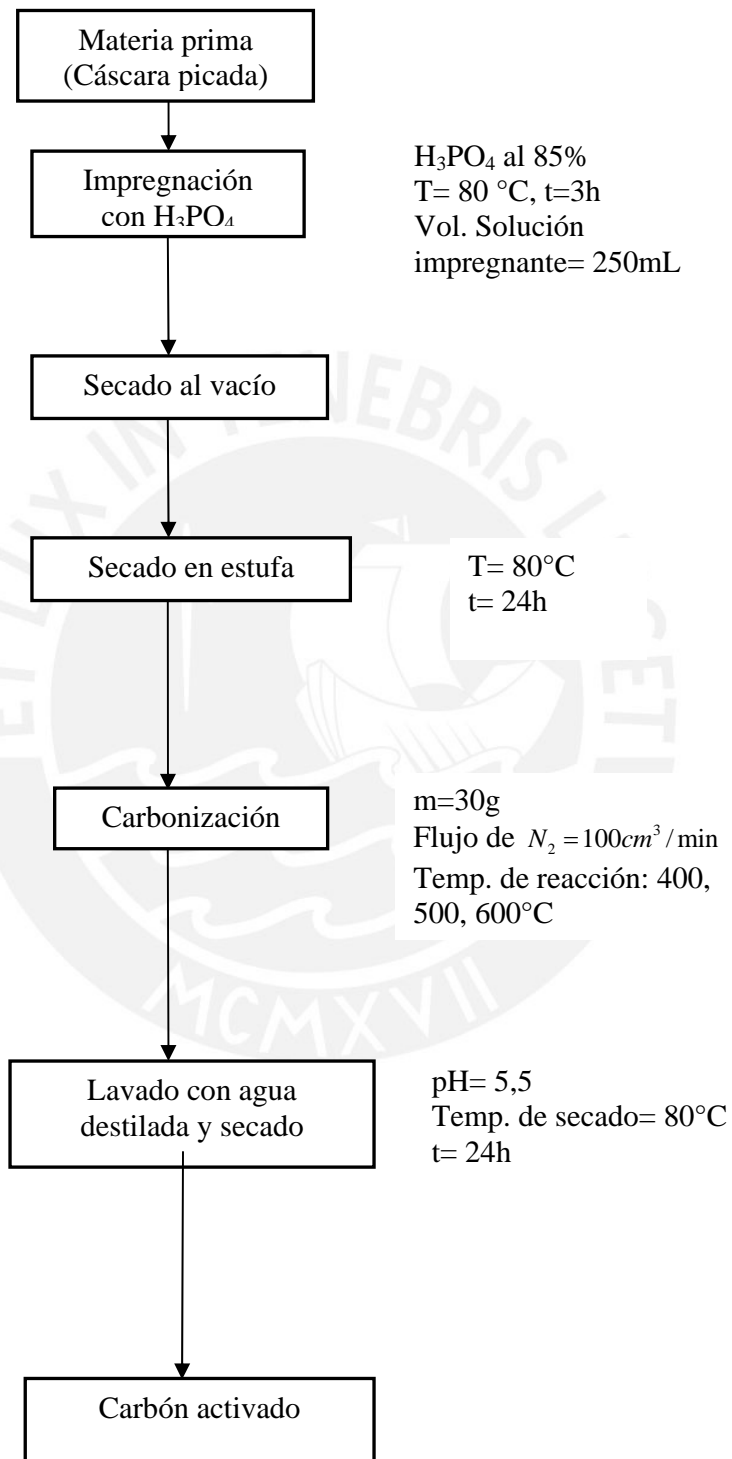


Figura 9. Etapas de la preparación de los carbones activados.

II.2.1. Nomenclatura

Para el presente estudio se usó la siguiente nomenclatura:

C=Identificación del precursor

F=agente activante H_3PO_4

Los números que siguen representan la razón de impregnación y la temperatura de activación. Por ejemplo, la muestra CF-0,5-400 se preparó con una razón de 0,5 $g_{H_3PO_4} / g_{precursor}$ y se activó a la temperatura de 400°C.

En la tabla 6, se muestran los carbones activados con ácido fosfórico y las condiciones a las que se prepararon.

Tabla 6. Nomenclatura de los carbones activados.

| Muestra | Relación de impregnación(w/w) | Temperatura de activación(°C) |
|------------|-------------------------------|-------------------------------|
| CF-0,5-400 | 0,5 | 400 |
| CF-1,0-400 | 1,0 | 400 |
| CF-1,0-500 | 1,0 | 500 |
| CF-1,0-600 | 1,0 | 600 |
| CF-1,5-400 | 1,5 | 400 |

II. 3. CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL

II.3.1 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Con el fin de estudiar la química superficial y realizar la determinación de los grupos funcionales en la materia prima (precursor) y en los carbones activados se realizó el análisis por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR). Se utilizó un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo 1600, Sección Química de la Pontificia Universidad Católica del Perú.

Las muestras se secaron en una estufa por aproximadamente 15 horas a una temperatura de 100 °C. Luego, se pulverizaron y homogenizaron en un mortero de ágata.

Posteriormente, se colocó la mínima cantidad de muestra con KBr en una relación de 1/300 en una prensa hidráulica Perkin Elmer con la finalidad de preparar una pastilla, la cual fue colocada en el porta muestra y analizada en el espectrofotómetro. El rango espectral usado fue de $4000-400\text{ cm}^{-1}$.

En todos los casos se graficaron las señales de transmitancia versus número de onda en los espectros FTIR.

Adicionalmente, se hicieron análisis con la técnica FTIR-ATR (reflectancia total atenuada) en algunas muestras, para ello se utilizó también el mismo espectrofotómetro.

II.3.2 Método Boehm

La determinación de los grupos ácidos se basa en el hecho de que una base fuerte, como el NaOH, neutraliza los centros ácidos presentes en la superficie del carbón activado. La determinación de estos grupos ácidos, se llevó a cabo siguiendo el método Boehm [24] del siguiente modo: se pesó 0,25g de carbón activado; luego, se agregó 50 mL de NaOH 0,1M (estandarizado con biftalato ácido de potasio, KHP). Esta mezcla se agitó por 24 horas a una velocidad constante. Después se tomó 20 mL de la solución remanente y se tituló con 0,1 M de HCl (estandarizado previamente con Na_2CO_3) usando como indicador azul de bromocresol.

Con el volumen gastado de HCl(mL) se calculó las moles de grupos ácidos. Los resultados fueron expresados en $\text{mmol H}^+/\text{g}_{\text{carbón activado}}$.

II.3.3 Adsorción y desorción de nitrógeno (sistema sólido-gas)

La adsorción de gases es una de las técnicas empleadas para la caracterización textural del carbón activado. En este caso se utilizó como adsorbato el N_2 gas.

Los ensayos se realizaron a 77 K, en el rango de presiones relativas entre 0,005 a 1.

Las pruebas de este estudio se realizaron en el Laboratorio de Fisicoquímica de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería. El instrumento usado para realizar el análisis mediante el modelo de Brunauer Emmett Teller (BET) fue un equipo Gemini VII modelo 23901. La pureza del gas N_2 empleado para la adsorción fue de 99,99%.

La ecuación del modelo BET es

$$\frac{P}{V_{ad}(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{CV_m P_0} \quad \text{Ecuación 13.}$$

Donde:

V_{ad} = volumen adsorbido de N_2 por gramo de muestra ($cm^3 g^{-1}$)

V_m = volumen de la monocapa por gramo de muestra ($cm^3 g^{-1}$)

P_0 = presión de saturación de N_2 medido a condiciones normales (mmHg)

P = presión de equilibrio de N_2 (mmHg)

C = constante BET relacionada con el calor de adsorción.

Las isothermas de adsorción de N_2 se obtuvieron graficando el volumen adsorbido de N_2 versus la presión relativa P/P_0 .

Para la determinación del área superficial (S_{BET}) se correlacionaron los datos experimentales con el modelo BET hasta presiones relativas $0,01 < P/P_0 < 0,4$. Mediante un análisis de regresión lineal, se determinó el valor de V_m utilizando la ecuación

$$V_m = \frac{1}{P+M} \quad \text{Ecuación 14.}$$

Donde a partir de la ecuación 13 se selecciona:

P = valor de la pendiente de la recta

M = valor del intercepto

Cálculo de S_{BET} :

$$S_{BET} = \frac{V_m N_A A_{N_2} 10^{-20}}{V} \quad \text{Ecuación 15.}$$

Donde:

V_m = volumen molar del gas a condiciones normales= $22414 cm^3 mol^{-1} g^{-1}$

N_A = número de Avogadro ($6,023 \times 10^{23}$ moléculas mol^{-1})

A_{N_2} = área proyectada por una molécula de N_2 ($16,2 \text{ \AA}^2$)

10^{-20} = factor de conversión de unidades para expresar el valor de S_{BET} en $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$

Reemplazando valores en la ecuación 16,

$$S_{BET} = 4,353V_m (\text{m}^2 \text{g}^{-1})$$

Ecuación 16.

II.3.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El análisis morfológico de la materia prima y los carbones activados se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de barrido en un microscopio electrónico marca Philips modelo 505. El análisis se realizó en el laboratorio de microscopía de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería.

Para la realización del análisis, se trabajó con muestras en polvo, las cuales fueron recubiertas con oro para hacerlas más conductoras.

II.4. DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE CONTACTO MEDIANTE ENSAYOS CINÉTICOS CON ÁCIDO BENZOICO, ÁCIDO SALICÍLICO Y FENOL

Para cada ensayo se trabajó con una serie de viales, cada uno conteniendo 10mg de carbón activado con 10 mL de la solución del compuesto en estudio (ácido benzoico, ácido salicílico y fenol), con una concentración inicial de 50 ppm.

Para la determinación de la cinética de adsorción, cada vial se mantuvo en agitación por un tiempo predeterminado, luego de lo cual la mezcla fue filtrada y la solución remanente fue analizada en el espectrofotómetro UV. Con los resultados obtenidos se graficó la capacidad de adsorción versus tiempo para establecer el tiempo de contacto necesario para que se alcanzara el equilibrio.

Previamente a las mediciones realizadas en cada ensayo de adsorción, se hizo una curva de calibración de cada adsorbato, las cuales se muestran en el anexo 2.

II.5. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

II.5.1. Efecto del pH

Los ensayos de adsorción se realizaron en viales de vidrio de 10mL. Las condiciones empleadas en cada ensayo fueron: volumen de solución=10mL; cantidad de carbón activado=10mg; velocidad de agitación=400rpm. El tiempo de contacto adsorbente-adsorbato se consideró de 4 horas a fin de asegurar que la condición de equilibrio fuera alcanzada.

Se llevaron a cabo ensayos de adsorción a pH ácido. Esto se determinó en base a los resultados de ensayos previos realizados en otros trabajos [37, 38], en donde se observó que, en medio ácido, la adsorción del ácido benzoico y el fenol mejoraba. Los valores de pH estudiados fueron 2, 4 y 6, y el rango de concentración sobre el cual se realizaron los ensayos fue de 25 - 200mg L⁻¹.

Para regular el pH, se utilizaron soluciones de HCl_(ac) y NaOH_(ac) en diferentes concentraciones.

II.5.2. Efecto de la cantidad de adsorbente

Los ensayos de adsorción se realizaron en viales de vidrio de 10mL. Las condiciones empleadas en cada ensayo fueron: volumen de solución=10mL; cantidad de carbón activado=10mg; velocidad de agitación=400rpm. El tiempo de contacto adsorbente-adsorbato se consideró de 4 horas a fin de asegurar que la condición de equilibrio fuera alcanzada.

Se llevaron a cabo los ensayos de adsorción con cantidades de carbón activado de 5, 10 y 20 mg en contacto con soluciones de ácido benzoico, ácido salicílico y fenol en un rango de concentración inicial de 25 – 200 mg L⁻¹.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

III.1. ANÁLISIS DE LA MATERIA PRIMA (cáscara de castaña): DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE HUMEDAD, VOLÁTILES Y CENIZAS

En la tabla 7 se muestran los resultados de los análisis realizados al precursor.

Tabla 7. Análisis próximo del precursor

| Muestra | %Humedad | %Material volátil | %Cenizas | %Carbón fijo |
|--------------------|----------|-------------------|----------|--------------|
| Cáscara de castaña | 16,465 | 79,850 | 0,409 | 3,276 |

La cáscara de castaña es un material bastante duro y resistente al corte, a simple vista tiene la apariencia de fibras compactadas semejante a la madera.

Adicionalmente, la cáscara de castaña muestra un contenido de carbón fijo (3,28%) y un bajo valor de cenizas (0,409%). Ambas características son adecuadas en un material orgánico para que pueda transformarse en carbón activado. Estos resultados están acorde con los reportados por Duman et al. [25], quienes prepararon carbón activado a partir del cono del pino (Humedad 9,6%; Cenizas 0,9%; Volátiles 77,8%), el cual es un material similar a la de la madera.

Se encontró similitud en la cantidad de material volátil de la cáscara de castaña con la cantidad reportada para la pepa de apricot (Humedad 5,12%; Cenizas 0,81%; material volátil 80,24%) [26].

III.2 DETERMINACIÓN DEL RENDIMIENTO DE LOS CARBONES ACTIVADOS

El cálculo del rendimiento porcentual se calculó de la siguiente manera:

$$R(\%) = \left(\frac{m_{CA}}{m_{MP}} \right) \times 100 \quad \text{Ecuación 17.}$$

Donde:

m_{CA} : masa del carbón activado (g)

m_{MP} : masa del precursor(g)

En las tablas 8 y 9 se reportan los rendimientos obtenidos con los carbones activados de este estudio.

Tabla 8. Rendimientos de los carbones activados a 400 °C preparados a distintas razones de impregnación.

| Muestra | Razón de impregnación ($g_{H_3PO_4}/g_{precursor}$) | Rendimiento (%) |
|------------|--|-----------------|
| CF-0,5-400 | 0,5 | 40,80 |
| CF-1,0-400 | 1,0 | 32,98 |
| CF-1,5-400 | 1,5 | 43,33 |

Tabla 9. Rendimiento de los carbones activados preparados a distintas temperaturas de activación e impregnados a 1,0 $g_{H_3PO_4}/g_{precursor}$.

| Muestra | Temperatura de activación (°C) | Rendimiento (%) |
|------------|--------------------------------|-----------------|
| CF-1,0-400 | 400 | 32,98 |
| CF-1,0-500 | 500 | 39,18 |
| CF-1,0-600 | 600 | 41,23 |

Los rendimientos obtenidos se encuentran por debajo del 50% lo cual era un resultado esperado teniendo en cuenta el contenido de carbón fijo (3,28%) y el alto contenido de material volátil (79,85%) de la cáscara de castaña. Rendimientos entre el 40 y 50 % también se han obtenido en el Laboratorio de Catálisis y Adsorbentes de la Sección

Química con carbones activados con H_3PO_4 preparados a partir de la pepa de níspero [27] y astillas de eucalipto [28].

Si se comparan los rendimientos porcentuales de los carbones activados obtenidos a distintas razones de impregnación (tabla 8), se puede observar que a la razón de 1 el rendimiento es mínimo.

En cambio, cuando se comparan los rendimientos de los carbones producidos a diferentes temperaturas de activación y a una misma razón de impregnación (tabla 9), se observa una tendencia ascendente del rendimiento conforme aumenta la temperatura de activación.

Los autores Jagtoyen y Derbyshire [29] trabajando con madera de álamo amarillo y roble blanco como precursores para preparar carbones activados a las condiciones de impregnación y temperaturas de activación similares al presente trabajo, encontraron que sus rendimientos de carbón se incrementaban con la temperatura de activación. Esta tendencia es muy semejante a la observada experimentalmente. Ellos señalaron que los mayores rendimientos se dan a temperaturas superiores a los $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, ya que se llevan a cabo reacciones de entrecruzamiento y reordenamiento de los biopolímeros.

III. 3 CARACTERIZACIÓN DE LOS CARBONES ACTIVADOS

III.3.1. Análisis de la química superficial de los carbones activados mediante Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

La técnica FTIR permitió conocer la química superficial del material de partida (cáscara de castaña), de los carbones activados con H_3PO_4 , y el efecto de la temperatura de activación sobre los grupos superficiales de los mismos. La importancia de esta técnica recae en que permite tener información sobre los grupos funcionales presentes en la superficie de los carbones activados, los cuales pueden tener un papel crucial en la adsorción de contaminantes orgánicos e inorgánicos. Estos grupos funcionales superficiales le otorgan al carbón activado propiedades hidrofílicas ya que incrementan la interacción específica ión - dipolo y dipolo – dipolo [28]

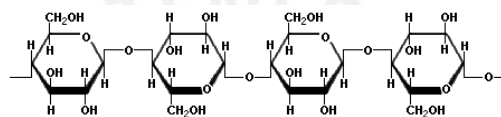
Teniendo en cuenta que el material de partida es la cáscara de un fruto, y considerando su

aparente semejanza con la madera, se podría postular que el material sería un compuesto de matriz compleja a base de fibra formada por polímeros naturales en los cuales la frontera de la fibra estaría formada de microfibrillas de celulosa cristalina.

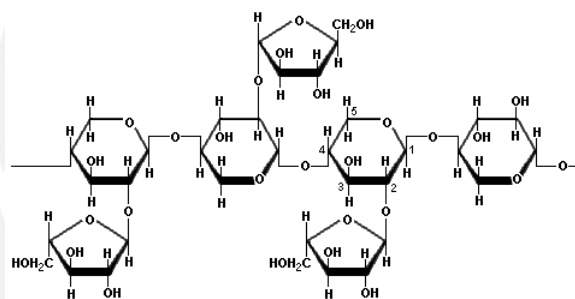
Los rangos típicos para el contenido del biopolímero en maderas duras son: 42-50 % celulosa, 19-25% hemicelulosa y 16-25 % lignina [31].

A continuación se muestran las estructuras de la celulosa, hemicelulosa y lignina (Figura 10)

(a) Celulosa



(b) Hemicelulosa



(c) Lignina

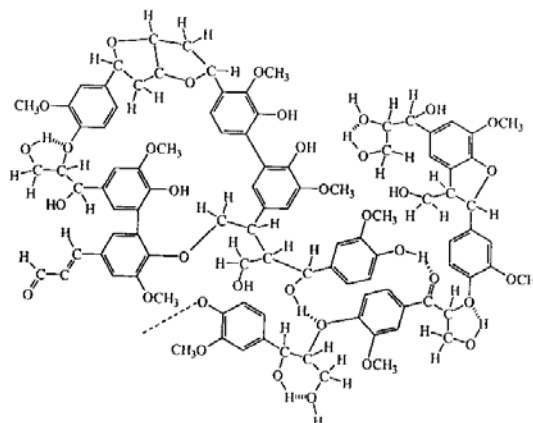


Figura 10. Estructura de los biopolímeros presentes en el precursor: (a) celulosa, (b) hemicelulosa (c) lignina (Tomado de K. Haider et al., 1964; Jagtoyen y Derbyshire, 1998) [29, 32]

a) Espectro FTIR del precursor: cáscara de castaña

El espectro FTIR de la cáscara de castaña que aparece en la figura 11 presenta una señal a 3426 cm^{-1} , la cual se asigna a la vibración de estiramiento de compuestos OH.

A mayores longitudes de onda se aprecia una señal a 2938 cm^{-1} , la cual se asigna a la vibración de tensión en alcanos y grupos alquílicos (C-H).

La señal a 1740 cm^{-1} , se atribuye a la vibración de la tensión del grupo carbonilo asociado a un grupo éster, aldehído y/o lactona (C=O).

A 1648 y 1595 cm^{-1} , dos picos superpuestos característicos de la vibración de los grupos alquenos en conjugación con anillos aromáticos o correspondientes a vibraciones de tensión propias de los dobles enlaces C=C. Al tipo de enlaces conjugados, se le asocia también el pico que aparece a 1508 cm^{-1} que se asigna a enlaces C-C.

La señal a 1465 cm^{-1} corresponde a vibraciones de flexión en el plano de C-H de grupos alifáticos (CH_3 y CH_2); así también, a 1369 cm^{-1} se observa un pico característico de la vibración de flexión en el plano de simetría de los grupos metilo.

A 1233 cm^{-1} se observa un pico más ancho, correspondiente a vibraciones de tensión asimétrica de C-O en ésteres (=C-O-C).

A 1163 cm^{-1} , una banda correspondiente al enlace C-O-C, y a 1125 cm^{-1} , una señal que indica la presencia del enlace C-O de fenoles (alcoholes secundarios).

A 1052 cm^{-1} , una banda ancha e intensa característica de vibraciones de tensión de C-O en alcoholes primarios y secundarios.

Por último, a 605 cm^{-1} la flexión fuera del plano del -OH.

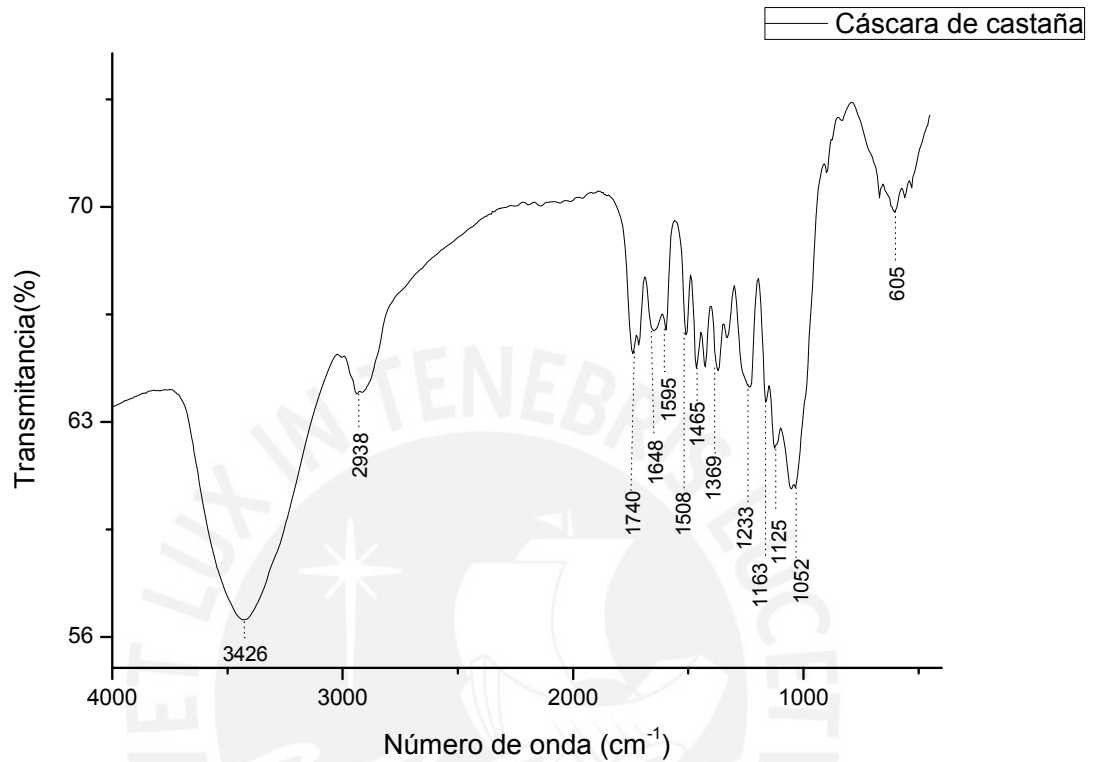


Figura 11. Espectro FTIR de la materia prima: cáscara de castaña.

b) Efecto del tratamiento térmico en la materia prima

Se comparan en la siguiente gráfica los espectros FTIR de la materia prima con y sin tratamiento térmico a 400°C.

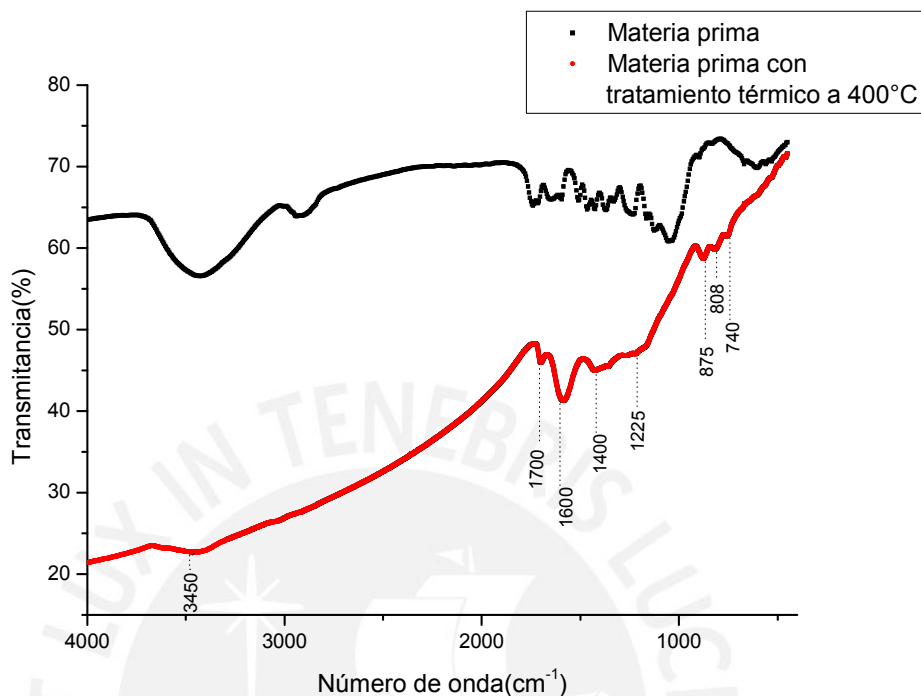


Figura 12. Comparación de los espectros FTIR de la materia prima con y sin tratamiento térmico a 400 °C.

Con el tratamiento térmico se observa una reducción de los grupos -OH , ya que disminuye considerablemente la señal a 3426 cm^{-1} . Además, desaparecen la señal correspondiente a la flexión fuera del plano del grupo -OH que se encontraba a 605 cm^{-1} en el material precursor, y la señal intensa a 1052 cm^{-1} característica de la vibración por tensión del enlace C-O en alcoholes primarios y secundarios.

De la comparación de los espectros FTIR de la materia prima con y sin tratamiento térmico a 400 °C , también puede notarse la aparición de señales entre 1700 y 1225 cm^{-1} para la muestra con tratamiento térmico.

Las bandas alrededor de 1700 cm^{-1} son causadas por vibraciones de estiramiento de C=O de cetonas, aldehídos, lactosas y grupos carboxilo; la de 1600 cm^{-1} es ocasionada por una vibración asimétrica del anillo aromático, y la de 1225 cm^{-1} se atribuye al enlace C-O .

c) Espectros FTIR de los carbones activados a distintas razones de impregnación

Los espectros FTIR de los carbones preparados con H_3PO_4 a una misma temperatura de activación (400°C) y a tres distintas razones de impregnación: 0,5; 1,0 y 1,5 $\text{g}_{\text{H}_3\text{PO}_4}/\text{g}_{\text{precursor}}$ se muestran en la Figura 13. Y en forma comparativa, se muestran los espectros FTIR-ATR de los mismos carbones en el anexo 1.

Lo primero que se observa es una clara desaparición de muchos grupos funcionales presentes inicialmente en la cáscara de castaña.

Se aprecia en todas las muestras la presencia débil de los siguientes picos característicos: a 3410 cm^{-1} aparece la señal que se le atribuye a los grupos $-\text{OH}$; a 1565 cm^{-1} , a los grupos alquénicos $\text{C}=\text{C}$. A 1155 cm^{-1} se encuentra una banda ancha que indica la presencia de especies fosforadas ($\text{P}=\text{O}$, $\text{P}-\text{O}-\text{C}$, $\text{P}-\text{O}-\text{P}$), las cuales podrían ser polifosfatos enlazados a las láminas de grafeno o polifosfatos adheridos a la estructura del carbón. Estos grupos fosfatados provienen del H_3PO_4 .

Se observa que a diferente razón de impregnación varía la intensidad de los grupos funcionales $\text{C}=\text{C}$ y especies fosfatadas. Cambios que también se aprecian en la señal del OH .

Este comportamiento puede atribuirse a un mayor efecto del agente activante. El ácido fosfórico tiene un efecto deshidratante que se intensifica con el incremento de su concentración. Así, cuando el H_3PO_4 entra en contacto con el precursor, hidroliza los enlaces glicosídicos de los biopolímeros (celulosa, hemicelulosa y lignina) acelerando la deshidratación y degradación del material impregnado, y favoreciendo las reacciones de condensación aromática entre las moléculas adyacentes, con la consiguiente evolución de productos volátiles gaseosos.

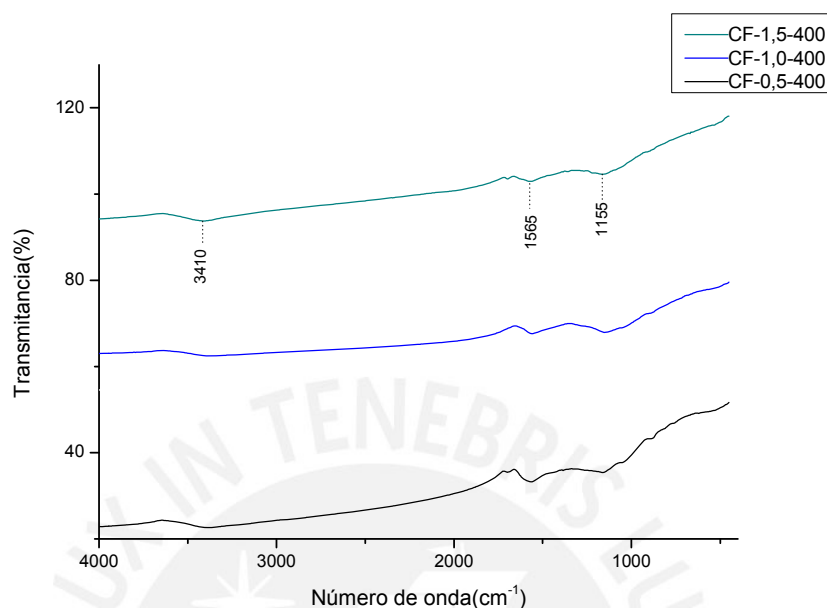


Figura 13. Espectros FTIR de los carbones activados a distintas razones de impregnación y activados a 400 °C.

d) Espectro FTIR de los carbones activados a distintas temperaturas de activación

En la figura 14, se muestran los espectros FTIR de los carbones preparados con H_3PO_4 a una razón de impregnación de $1,0 \text{ g}_{H_3PO_4}/\text{g}_{\text{precursor}}$ y a tres distintas temperaturas de activación: 400, 500 y 600 °C.

Se observan señales similares para todos los carbones activados a distintas temperaturas (las cuales son las mismas que para los carbones preparados a diferentes razones de impregnación). Si se comparan los espectros FTIR (Figura 14), se aprecia que al incrementarse la temperatura de activación hay una disminución de las señales, sobretodo, en la intensidad de los picos que corresponden a los grupos C=C y a las especies fosfatadas. Así también, se aprecia que la banda correspondiente al grupo OH, se va haciendo menos ancha conforme se aumenta la temperatura de activación.

Estas mismas señales se pueden encontrar en otros trabajos realizados en el Laboratorio de Catálisis y Adsorbentes en carbones preparados con otros materiales de partida: astilla de eucalipto [28], tallos de eucalipto [30] y pepas de níspero [27].

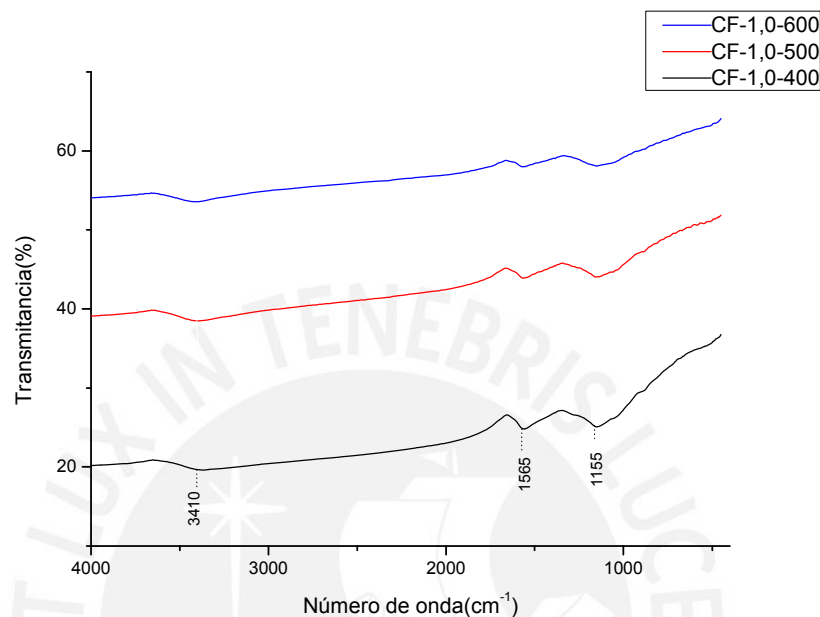


Figura 14. Espectros FTIR de los carbones activados a una razón impregnación 1 y a distintas temperaturas de activación

Todos los espectros FTIR de los carbones muestran los mismos picos sin ningún corrimiento pero en diferentes intensidades por lo que se deduce que la formación de los grupos funcionales asociados a estas señales es debido a las reacciones de deshidratación y condensación aromática entre el precursor y el H_3PO_4 u otras formas ácidas formadas con la temperatura de activación.

Del estudio por FTIR se puede proponer que el proceso de activación con H_3PO_4 , induce a cambios químicos en la estructura de la cáscara de castaña (precursor) durante la descomposición térmica, favoreciendo la conversión de los compuestos alifáticos sobre los aromáticos. El incremento de la temperatura de activación disminuye la intensidad de las señales a causa de una mayor evolución de productos volátiles (CO , CO_2 , CH_4), y de una intensificación del efecto deshidratante del H_3PO_4 por aumento de la temperatura.

Comparación del carbón activado CF-1,0-400 y la muestra con tratamiento térmico a 400°C

En la figura 15 se comparan los espectros FTIR (a) y FTIR-ATR (b) del carbón activado CF-1,0-400 con el obtenido de una muestra con tratamiento térmico.

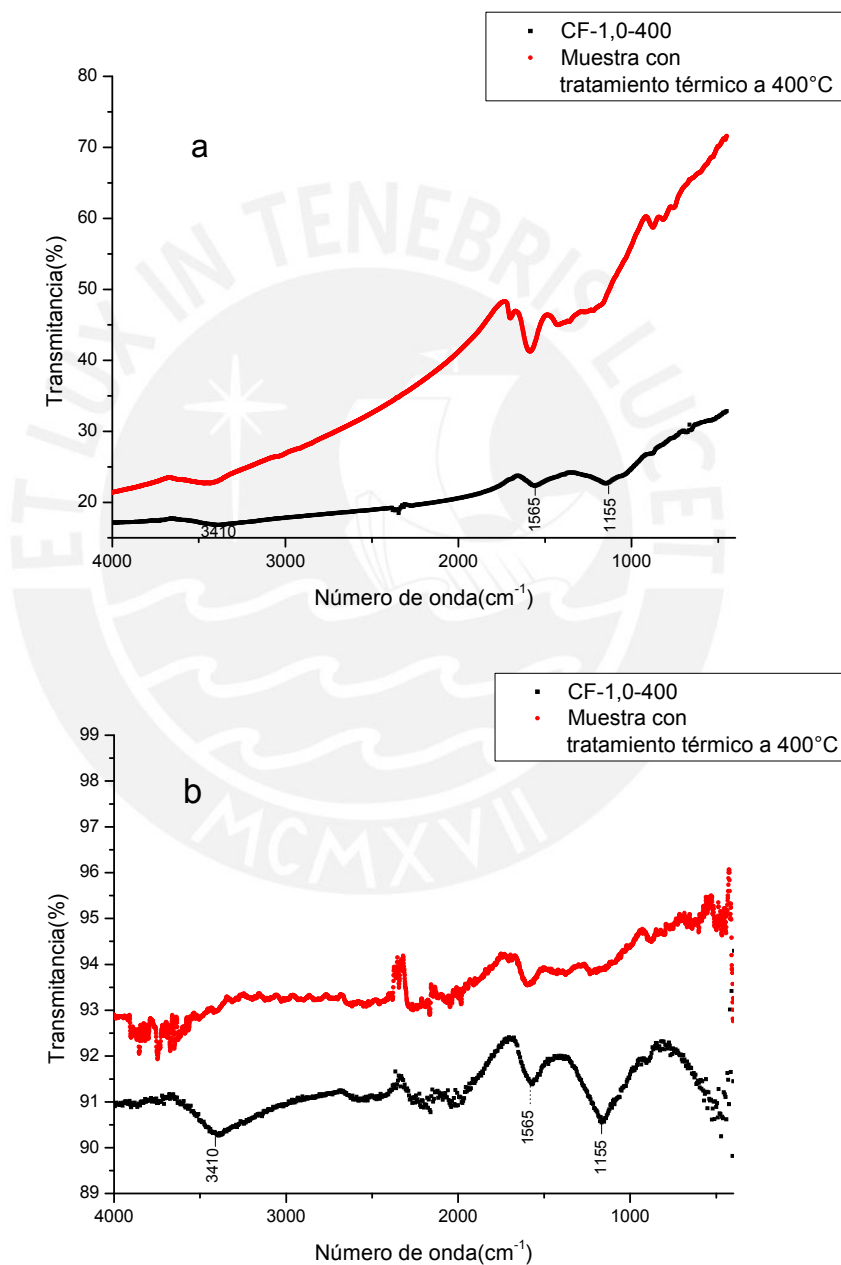


Figura 15. Comparación de los espectros FTIR(a) y FTIR-ATR (b) respectivamente, de la muestra con tratamiento térmico a 400°C y del carbón CF-1,0-400.

De la figura 15, se observa que el material de partida con tratamiento térmico no posee el pico definido correspondiente a las especies fosforadas (a las que se les suele atribuir bandas de $1300-900\text{ cm}^{-1}$) por lo que puede corroborarse la acción del ácido fosfórico sobre el material de partida. Así también, puede observarse que la muestra con tratamiento térmico posee un mayor número de grupos superficiales que el carbón activado. Esto concuerda con los resultados mostrados por Guo y Rockstraw [31].

El ácido fosfórico actúa como un catalizador ácido que promueve reacciones de rupturas de enlace, formación de enlaces vía procesos de ciclación (la señal a 1565 cm^{-1} de los enlaces C=C lo evidencia), y condensación, y facilita la combinación con especies orgánicas para formar puentes fosfatos y polifosfatos (la señal a 1155 cm^{-1} corresponde a las especies fosforadas), que conectan los fragmentos de los biopolímeros. La adición o inserción de grupos fosfatos dirige un proceso de dilatación que, después de la remoción del ácido, deja la matriz en un estado expandido con una estructura de poros accesible [29].

e) Comparación de los espectros FTIR del carbón activado preparado a partir de la cáscara de castaña con los espectros FTIR de la celulosa y de la lignina

Considerando que los materiales lignocelulósicos contienen celulosa, hemicelulosa y lignina, se plantea una comparación entre los espectros FTIR obtenidos para la materia prima (cáscara de castaña), los carbones activados preparados a partir de esta y los espectros FTIR de estos biopolímeros puros (anexo 5), con la finalidad de determinar analíticamente qué biopolímero se encuentra en mayor cantidad en las muestras.

A la temperatura final de activación de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, el espectro FTIR de los carbones activados preparados a partir de la cáscara de castaña se parece más al FTIR de los carbones preparados a partir de celulosa (anexo 5). Así también, el espectro de la materia prima (Figura 11) se asemeja más al de la celulosa. Sin embargo, algunas señales de los espectros FTIR de los carbones (Figura 14) también indicarían que contiene lignina, por ejemplo, la banda ancha ($3400-2400\text{ cm}^{-1}$) que se asocia a la presencia de los grupos carboxílicos.

Además, puede notarse en los carbones activados a partir de la celulosa, que a mayores temperaturas van disminuyendo las señales de $1700-1600$. En cambio, en el carbón

preparado a partir de lignina a mayor temperatura, las señales se incrementan.

A causa de esto, se puede establecer que la estructura del precursor estaría formada mayoritariamente por celulosa, mientras que la lignina estaría en menor proporción, dando al material la fuerza necesaria para solidificar la pared celular del entorno.

Esto está en concordancia con el hecho de que el porcentaje de celulosa es mayor (entre 42-50 %) en una materia prima basada en madera [29].

En resumen, en la tabla 10 se comparan los grupos funcionales presentes en los espectros FTIR del carbón activado CF-1,0-400, de la muestra con tratamiento térmico a 400°C, y de los espectros de los carbones activados a partir de celulosa y lignina pura.

Tabla 10. Asignación de las señales de grupos funcionales del carbón activado CF-1,0-400, y la muestra de tratamiento térmico a 400°C con carbones activados a partir de celulosa y lignina puras.

| Carbón activado CF-1,0-400 | Muestra con tratamiento térmico | Muestra de carbón preparado con celulosa [31] | Muestra de carbón preparado con lignina [31] | Grupos funcionales |
|-------------------------------|---------------------------------------|--|---|---|
| 3410 cm ⁻¹ | 3450 cm ⁻¹ | 3225,8 cm ⁻¹ | 3419,4 cm ⁻¹ | Grupo hidroxilo (-OH) |
| | 1700 cm ⁻¹ | 1677,4 cm ⁻¹ | | C=O de cetonas, aldehídos, lactonas, y grupos carboxilo. |
| 1565 cm ⁻¹ | 1600 cm ⁻¹ | 1580,6 cm ⁻¹ | 1612,9 cm ⁻¹ | Anillo aromático(C=C) |
| | 1400 cm ⁻¹ | | | Grupo metilo (CH ₃) |
| | 1225 cm ⁻¹ | 1225,8 cm ⁻¹ | 1258 cm ⁻¹ | Ésteres (enlace C-O-C) |
| 1155 cm ⁻¹ | | | | Ésteres fosfato (enlace-O-C) o enlace O-C en P- O-C, o enlace P=OOH |

III.3.2. Determinación de la acidez por el método Boehm

En la tabla 11 y en las figuras 16 y 17 se muestra la acidez de los carbones activados. Estos resultados se determinaron por el método Boehm.

Tabla 11. Determinación de la acidez de carbones activados a distintas razones de impregnación y temperaturas de activación.

| Muestra | NaOH calculado para la neutralización (mmol) | Grupos ácidos superficiales (mmol H ⁺ /g) |
|------------|--|--|
| CF-0,5-400 | 0,26 | 1,04 |
| CF-1,0-400 | 0,08 | 0,64 |
| CF-1,5-400 | 0,09 | 0,72 |
| CF-1,0-500 | 0,085 | 0,68 |
| CF-1,0-600 | 0,105 | 0,84 |

Condiciones de ensayo: 0,25g de carbón; pH 5; agitación a 400rpm.

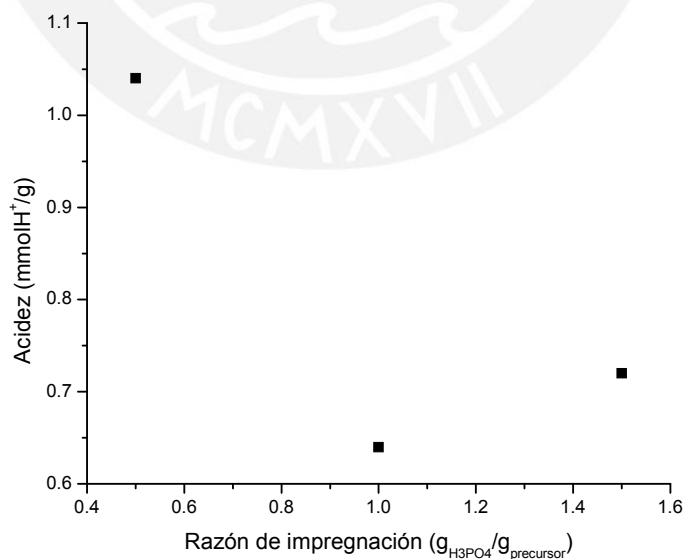


Figura 16. Relación entre la acidez superficial de los carbones activados a 400°C versus la razón de impregnación.

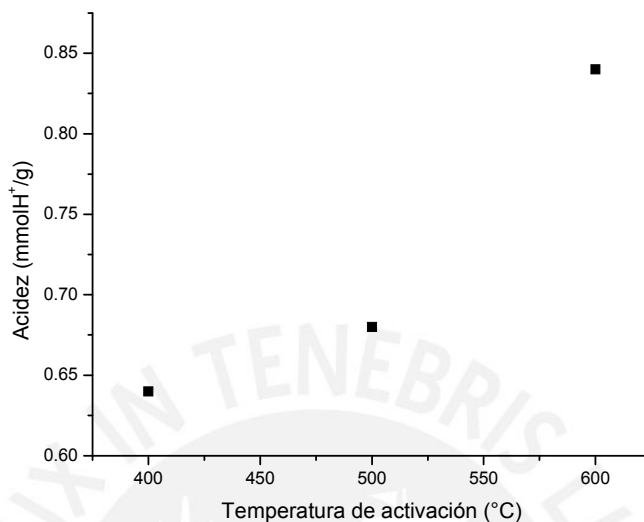


Figura 17. Relación entre la acidez superficial de los carbones con una razón de impregnación de $1,0 \text{ g}_{\text{H}_3\text{PO}_4}/\text{g}_{\text{precursor}}$ versus la temperatura de activación.

De la figura 16 se puede inferir que a una baja razón de impregnación ($0,5 \text{ g}_{\text{H}_3\text{PO}_4}/\text{g}_{\text{precursor}}$) se favorece la formación de grupos ácidos en el carbón activado.

En lo que concierne a la variación de acidez en función de la temperatura (figura 17), se puede observar que conforme aumenta la temperatura de activación, va aumentando también la cantidad de grupos superficiales ácidos.

Los resultados de FTIR de los carbones activados a la temperatura de $400 \text{ }^\circ\text{C}$ (figura 13) muestran que la intensidad de los picos asociados a las especies fosfatadas responsables de la acidez disminuye al incrementarse la razón de impregnación. Esta tendencia también fue observada en todas las series de carbones activados con H_3PO_4 , preparados a partir de pepas de níspero [27], trabajo también desarrollado en el Laboratorio de Catálisis y Adsorbentes. Este comportamiento suele observarse para materiales lignocelulósicos con grupos ácidos intermedios y fuertes [31]

En general, considerando todos los tipos de grupos ácidos, esta tendencia al variar la razón de impregnación hasta $1,0 \text{ g}_{\text{H}_3\text{PO}_4}/\text{g}_{\text{precursor}}$ coincide con lo reportado en la literatura [31], como se aprecia en el anexo 6 para los componentes principales del material lignocelulósico: celulosa y lignina.

En lo concerniente a los resultados mostrados en la Figura 17, se observa que a mayor temperatura, el carbón activado presenta un mayor grado de acidez. Esto puede deberse a que, en el caso de los materiales lignocelulósicos, el biopolímero lignina se encuentra envolviendo a las microfibrillas de la celulosa amorfa y hemicelulosa que se encuentran en el interior de la estructura; y, por lo tanto, se ubica más cerca de la superficie del carbón activado. Al ser el método Boehm una técnica superficial, se estaría evaluando en mayor proporción los grupos funcionales superficiales correspondientes a la lignina.

Los trabajos de Guo y Rockstraw [31] muestran que la concentración de los grupos ácidos intermedios y fuertes en la superficie de un carbón activado (obtenido a partir de lignina) aumenta a temperaturas mayores a 400 °C.

III.3.3. Análisis textural de los carbones activados

El análisis textural de los carbones se realizó mediante la determinación de la isoterma de adsorción de nitrógeno, en condiciones de presión y temperatura estándar (STP) en un sistema sólido-gas a la temperatura de 77K. La determinación del área superficial se calculó aplicando la ecuación del modelo BET (Ec. 13)

En las figuras 18-20, se muestran las isotermas de adsorción de los carbones con una razón de impregnación de $1 \text{ g}_{\text{H}_3\text{PO}_4}/\text{g}_{\text{precursor}}$, y a diferentes temperaturas de activación.

De acuerdo a la forma de las isotermas, estas se pueden identificar como del tipo IV, según la clasificación de la IUPAC [33], pero con una mayor tendencia al tipo I en el caso del carbón CF-1,0-600. Adicionalmente, las isotermas muestran un ciclo de histéresis del tipo H1 que se asigna a sólidos con poros cilíndricos.

En la tabla 12 se muestra los resultados del área superficial específica, el área microporosa, el área mesoporosa, el volumen de microporo (V_{micro}) determinado por el método "t", y el diámetro de poro. Estos resultados fueron reportados conjuntamente con el análisis de las isotermas por el laboratorio de Físico Química de la Universidad Nacional de Ingeniería.

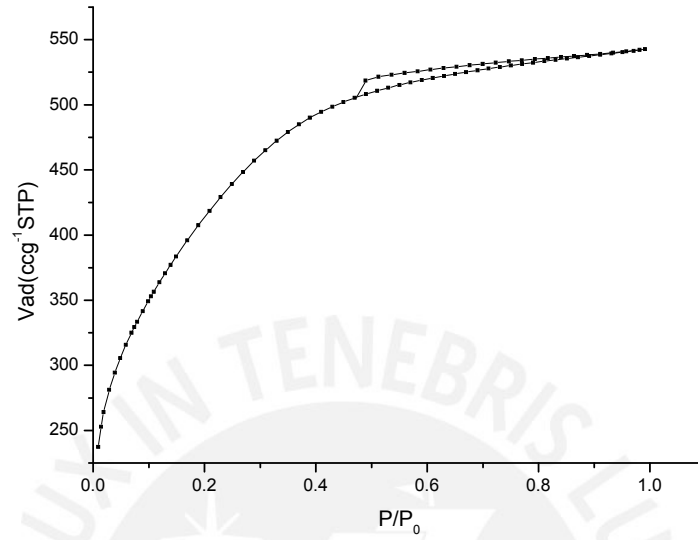


Figura 18. Isotherma de adsorción-desorción de N₂ para el carbón CF-1,0-400.

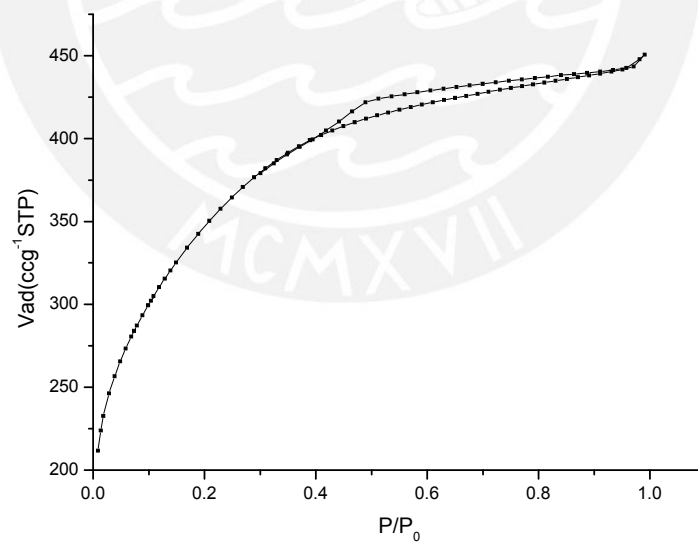


Figura 19. Isotherma de adsorción-desorción de N₂ para el carbón CF-1,0-500.

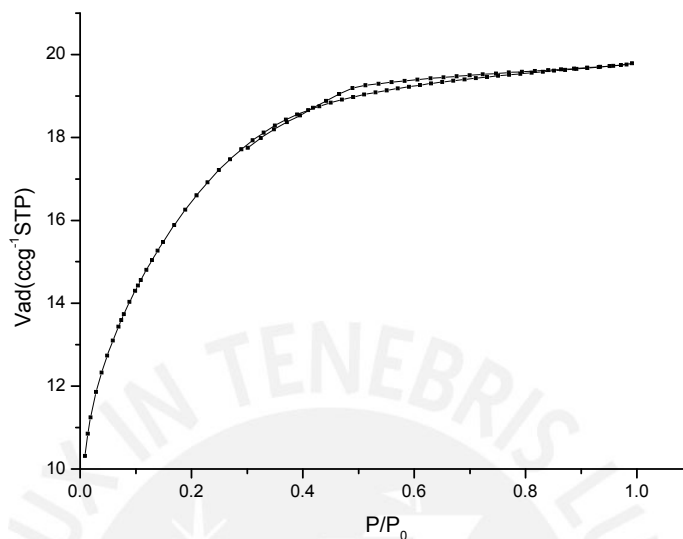


Figura 20. Isotherma de adsorción-desorción de N_2 para el carbón CF-1,0-600.

Tabla 12. Valores del área superficial específica, área microporosa, área mesoporosa, volumen de microporo y diámetro de poro de los carbones a diferentes temperaturas de activación.

| Muestra | Área superficial BET(m ² /g) | Área microporosa (m ² /g) | Área mesoporosa (m ² /g) | Volumen total de poros (cm ³ /g) | Volumen de microporos (cm ³ /g) | Diámetro de poro (nm) |
|------------|---|--------------------------------------|-------------------------------------|---|--|-----------------------|
| CF-1,0-400 | 1433,86 | 1393,51 | 40,36 | 0,840 | 0,781 | 2,34 |
| CF-1,0-500 | 1175,79 | 1135,34 | 40,45 | 0,697 | 0,627 | 2,37 |
| CF-1,0-600 | 1230,62 | 1215,98 | 14,64 | 0,686 | 0,656 | 2,22 |

Comparando los tres carbones se observa que el activado a menor temperatura (CF-1,0-400), presenta una mayor área superficial y su estructura está conformada principalmente por microporos.

Los análisis térmicos realizados por Peralta [30] con carbones activados con H_3PO_4 preparados a partir de tallos de eucalipto a diferentes temperaturas, indican que a partir de 400°C se producen reacciones de condensación aromática entre las cadenas de los

biopolímeros, con la formación de CO, CO₂ y CH₄ en el interior del material, estos gases al ser expulsados hacia el exterior, arrastran consigo parte de las láminas de grafeno, generando la microporosidad característica del carbón.

Para los carbones preparados a temperaturas mayores a 400°C, se observa una reducción del área, posiblemente debido a la contracción térmica producto de la elevación de la temperatura. En el caso de la muestra CF-1,0-600, este efecto afecta tanto la micro como mesoporosidad.

III.3.4. Análisis morfológico del precursor y de los carbones activados mediante microscopía electrónica de barrido (SEM)

Para poder apreciar la morfología del precursor y de los carbones activados con mayor nitidez, todos los carbones se recubrieron con una película de oro para hacer la muestra conductora, antes del análisis mediante microscopía electrónica de barrido

A continuación se presentan en las figuras 21-25 las micrografías de cada carbón con dos tipos de aumento.

Materia prima (cáscara de castaña)

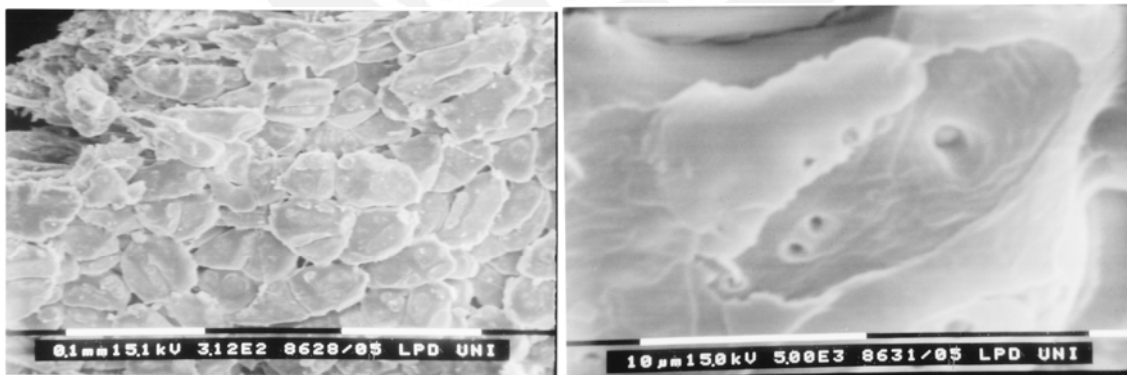


Figura 21. Microfotografía de la materia prima mediante la técnica SEM (Aumentos 312x y 500x).

La apariencia de la materia prima sin calcinar (cáscara de castaña) es de escamas apiladas de forma desordenada. La estructura se muestra poco compacta, pueden observarse intersticios entre “escama” y “escama”. La materia prima muestra baja

porosidad. Los poros que se pueden observar mediante SEM se encuentran en un rango de 530-1230 nm.

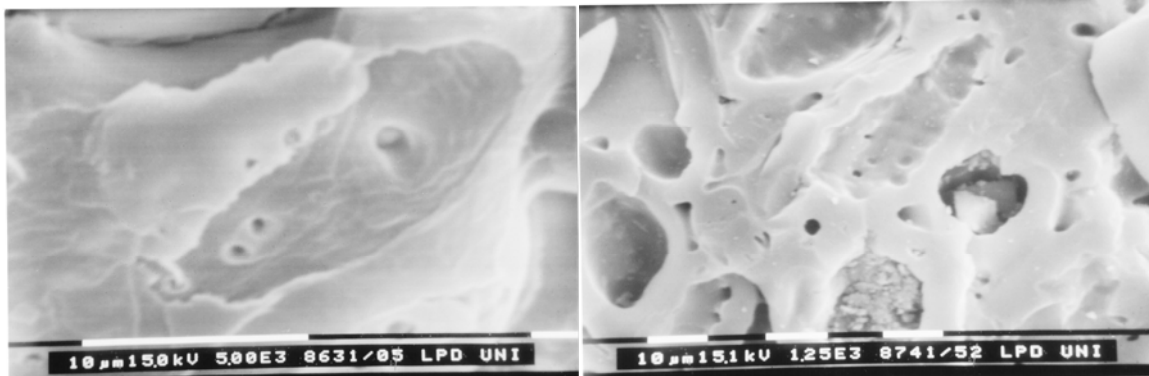


Figura 22. Comparación del material precursor (izquierda) y el carbón activado CF-1,0-400 (derecha). Aumentos 5000x y 1250x, respectivamente.

En lo que corresponde al carbón activado CF-1,0-400, se observa una mayor porosidad, comparado con el material precursor (Figura 22), lo que evidencia el efecto del agente activante en la estructura del material.

Carbón activado CF-0,5-400

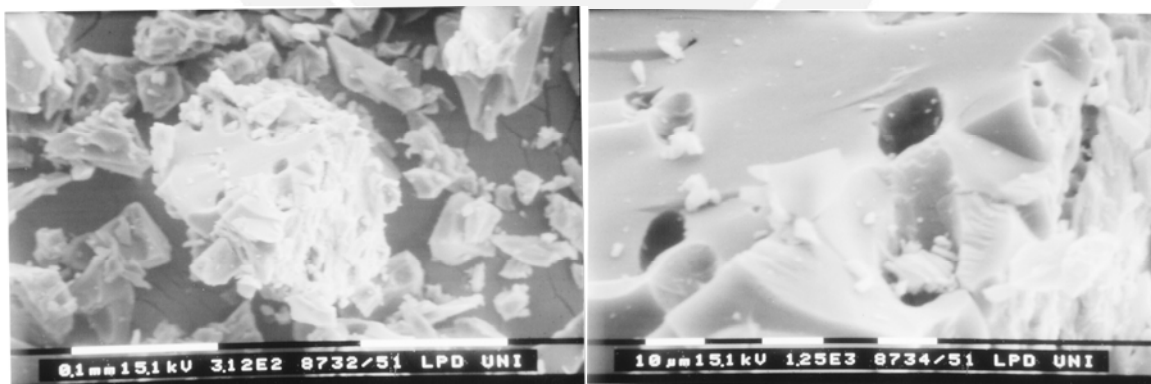


Figura 23. Microfotografía del carbón activado CF-0,5-400 mediante la técnica SEM (Aumentos de 312x y 1250x).

Carbón activado CF-1,0-400

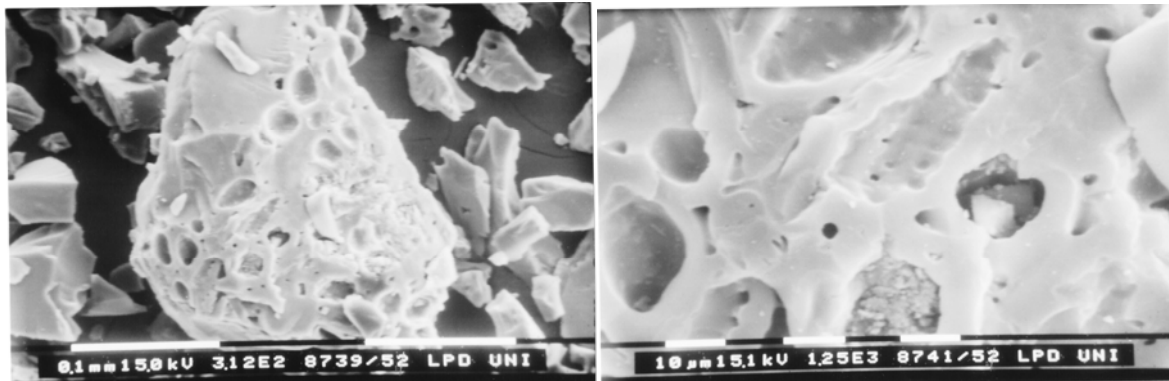


Figura 24. Microfotografía del carbón activado CF-1,0-400 mediante la técnica SEM (Aumentos de 312X y 1250X)

Carbón activado CF-1,5-400

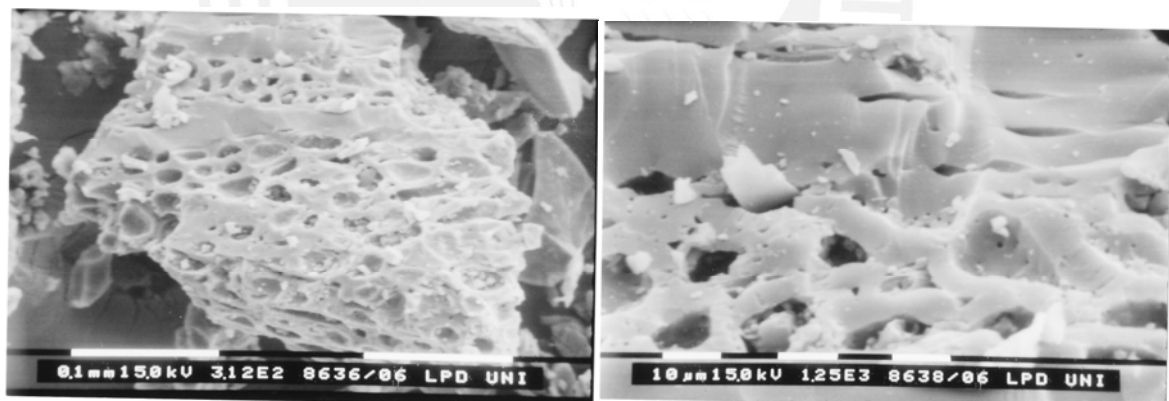


Figura 25. Microfotografía del carbón activado CF-1,5-400 mediante la técnica SEM (Aumentos de 312X y 1250X).

Se observa que conforme se incrementa la razón de impregnación aumenta la cantidad de poros en el carbón activado. El orden decreciente de porosidad, de acuerdo a los resultados obtenidos por SEM, sería el siguiente:

$$\text{CF-1,5-400} > \text{CF-1,0-400} > \text{CF-0,5-400}$$

Este incremento es un resultado esperado teniendo en cuenta la mayor concentración del

agente activante. Esto promueve el aumento de los productos gaseosos, CO, CO₂ y CH₄, los cuales al ser expulsados con fuerza desde el interior del carbón podrían generar una mayor porosidad.

El trabajo de Jagtoyen y Derbyshire [29] mostró que la activación con ácido fosfórico promueve un proceso de dilatación del material que, luego de la remoción del ácido, deja la matriz en un estado expandido con una estructura porosa. Esto se evidencia claramente con los resultados obtenidos en este trabajo por la técnica SEM, la que muestra una estructura muy porosa y confirma el efecto del agente activante al incrementarse la razón de impregnación en los carbones preparados.

III.4. DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE CONTACTO MEDIANTE ENSAYOS CINÉTICOS

Se realizó una serie de ensayos cinéticos para determinar el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio en el proceso de adsorción. Se usó una solución con una concentración inicial de 50 ppm del compuesto aromático en estudio (ácido benzoico, ácido salicílico y fenol) y se utilizó una relación de 1,0 g carbón/L; pH= 4; ω = 400 rpm, para todos los ensayos.

a) Ácido benzoico

En las figuras 26 y 27 se muestran las curvas cinéticas obtenidas con los carbones preparados con distintas razones de impregnación y temperatura de activación, respectivamente.

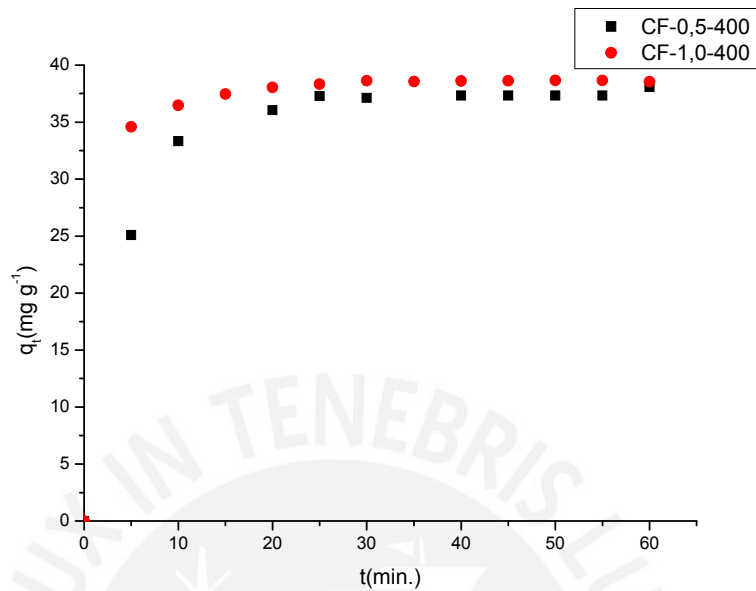


Figura 26. Curvas cinéticas del proceso de adsorción del ácido benzoico sobre carbones activados a diferente razón de impregnación.

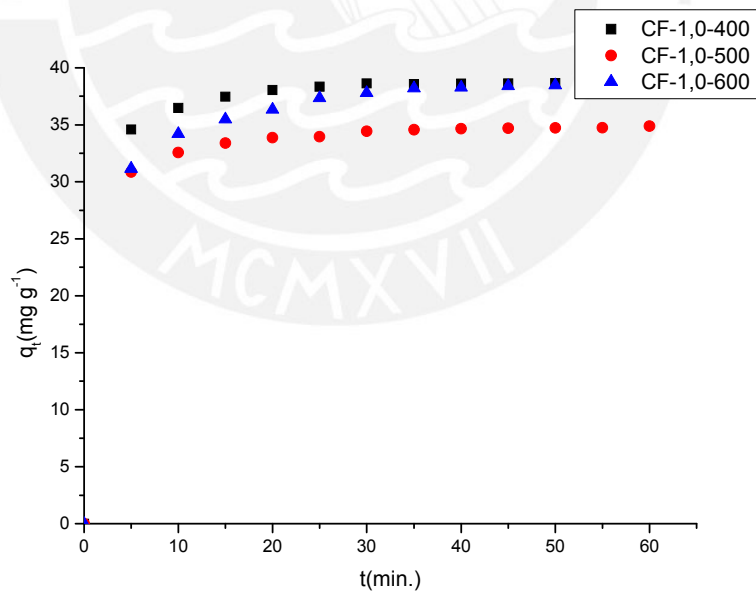


Figura 27. Curvas cinéticas del proceso de adsorción del ácido benzoico sobre carbones a diferentes temperaturas de activación.

En todos los casos, puede apreciarse que la cantidad de ácido benzoico adsorbida es bastante alta desde los primeros 5 minutos de contacto, luego aumenta en menor

proporción hasta alcanzar el equilibrio.

Del estudio cinético de la adsorción del ácido benzoico a la concentración inicial de 50 ppm, puede observarse que el tiempo de contacto requerido para que la adsorción alcance el equilibrio es de aproximadamente 45 minutos en promedio.

Un factor que puede estar influyendo en la rápida adsorción observada es la naturaleza del adsorbato. Es posible postular que el proceso de adsorción se debería a un mecanismo que asocie la interacción de los electrones π de anillo bencénico del adsorbato con los electrones π deslocalizados en la superficie del carbón.

Trabajos anteriores relacionados con adsorción de compuestos aromáticos sobre carbón activado han explicado la interacción adsorbato-adsorbente en base a esta interacción electrónica " $\pi - \pi$ " [9, 34, 35, 36].

Adicionalmente, el proceso de adsorción es mayor por la presencia del grupo carboxilo en el ácido benzoico, dado que esto favorecería la asociación de la molécula a la superficie del carbón.

En la Figura 26 se aprecia que la adsorción se incrementa en los carbones con mayor razón de impregnación; sin embargo, cuando se varía la temperatura de activación (Figura 27), la adsorción es mayor en el carbón activado a 400°C, pero disminuye apreciablemente en la muestra CF-1,0-500.

Este comportamiento puede estar asociado al área superficial de dichos carbones (Tabla 12) donde S_{BET} del carbón CF-1,0-400 es mayor que en la muestra CF-1,0-500 al ser más microporosa. Para el carbón CF-1,0-600, la curva cinética es más lenta en los primeros 30 minutos que en la muestra CF-1,0-400, pero luego logra la misma capacidad de adsorción, debido posiblemente a la menor mesoporosidad que presenta este carbón en relación con las otras muestras (Tabla 12).

A continuación se presenta la tabla 13 donde se comparan las capacidades de adsorción del ácido benzoico en los carbones estudiados.

Tabla 13. Cantidad de ácido benzoico retenido en el equilibrio.

| Muestra | q_t (mg g ⁻¹) |
|------------|-----------------------------|
| CF-0,5-400 | 38,06 |
| CF-1,0-400 | 38,54 |
| CF-1,0-500 | 34,89 |
| CF-1,0-600 | 38,56 |

Se puede establecer que la adsorción del ácido benzoico se ve influenciada en función del área y porosidad (micro y mesoporosidad) del carbón activado y por las interacciones electrónicas entre adsorbato-adsorbente

b) Ácido salicílico

En las figuras 28 y 29 se presentan las curvas cinéticas obtenidas en la adsorción del ácido salicílico.

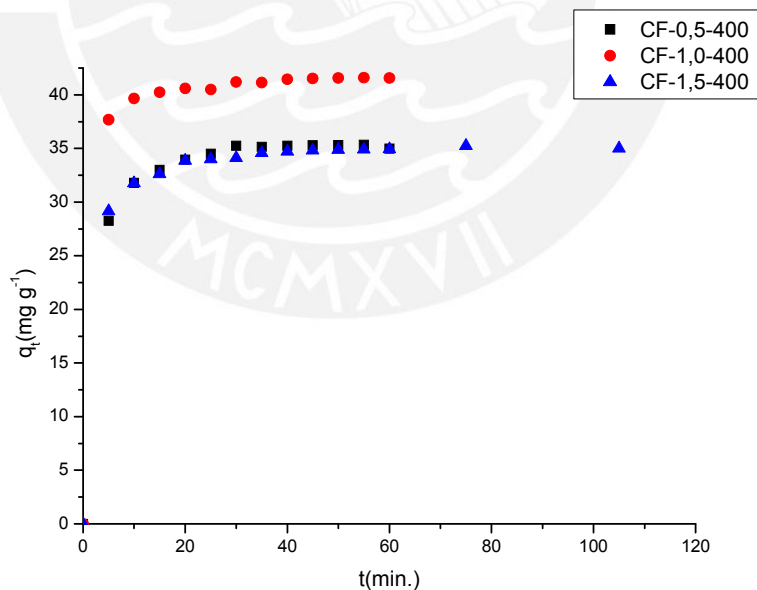


Figura 28. Curvas cinéticas del proceso de adsorción del ácido salicílico sobre carbones activados a diferentes razones de impregnación.

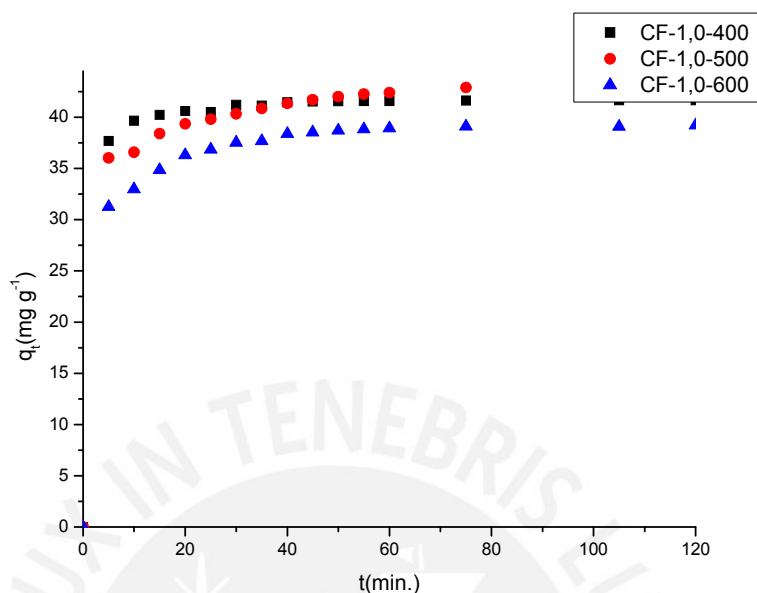


Figura 29. Curvas cinéticas del proceso de adsorción del ácido salicílico sobre carbones activados a diferentes temperaturas de activación.

Para el caso del ácido salicílico, a la concentración inicial de 50 ppm, se aprecia que la cinética de adsorción es bastante rápida en los primeros 20 minutos y el tiempo de contacto necesario para que la adsorción alcance el equilibrio es de aproximadamente 60 minutos. En relación con el adsorbente, se observa en las figuras 28 y 29 que todas las curvas cinéticas son cóncavas hacia el eje del tiempo en la etapa inicial de la adsorción. En la tabla 14 se muestra la capacidad de adsorción del ácido salicílico en los carbones preparados.

Entre los carbones con diferentes relaciones de impregnación (Figura 28), la adsorción es mayor con la muestra CF-1,0-400, lo que puede deberse a varios factores: 1) una baja resistencia del transporte de masa en la interfase hasta alcanzar la condición de equilibrio termodinámico, 2) una mayor porosidad del material, 3) la adsorción puede estar también asociada a las interacciones electrónicas “ π - π ”, descritas previamente.

Pero además, la mayor capacidad de adsorción observada con relación al ácido benzoico, puede deberse a que el ácido salicílico posee dos grupos sustituyentes: el grupo hidroxilo (-OH) y el grupo ácido carboxílico (-COOH), los cuales al estar ubicados próximos entre sí, pueden formar un puente de hidrógeno intramolecular (Figura 30), haciendo menor la densidad electrónica en el anillo aromático, favoreciéndose la adsorción.

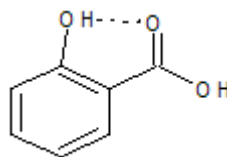


Figura 30. Puente de hidrógeno intramolecular en la estructura de ácido salicílico.

En la Figura 29 se observa que el carbón CF-1,0-400 presenta al inicio una pendiente mayor que los otros carbones alcanzando el equilibrio en menor tiempo. En general, puede establecerse el siguiente orden en cuanto a la adsorción del ácido salicílico:

$$CF-1,0-500 = CF-1,0-400 > CF-1,0-600$$

Este comportamiento puede estar asociado al tamaño de la molécula de ácido salicílico, el cual es mayor que la del ácido benzoico, por lo tanto se establece una selectividad de forma que se ve favorecida en los carbones con mayor mesoporosidad, como ocurre en las muestras CF-1,0-500 y CF-1,0-400 (Tabla 12)

Tabla 14. Cantidad de ácido salicílico retenido en el equilibrio.

| Muestra | $q_t(\text{mg g}^{-1})$ |
|------------|-------------------------|
| CF-0,5-400 | 34,99 |
| CF-1,0-400 | 42,00 |
| CF-1,0-500 | 43,53 |
| CF-1,0-600 | 39,20 |
| CF-1,5-400 | 35,02 |

De la tabla 14 se observa que los mejores carbones para remover el ácido salicílico de la solución son el CF-1,0-400 y el CF-1,0-500.

c) Fenol

En las figuras 31 y 32 se muestran las curvas cinéticas obtenidas en la adsorción del fenol.

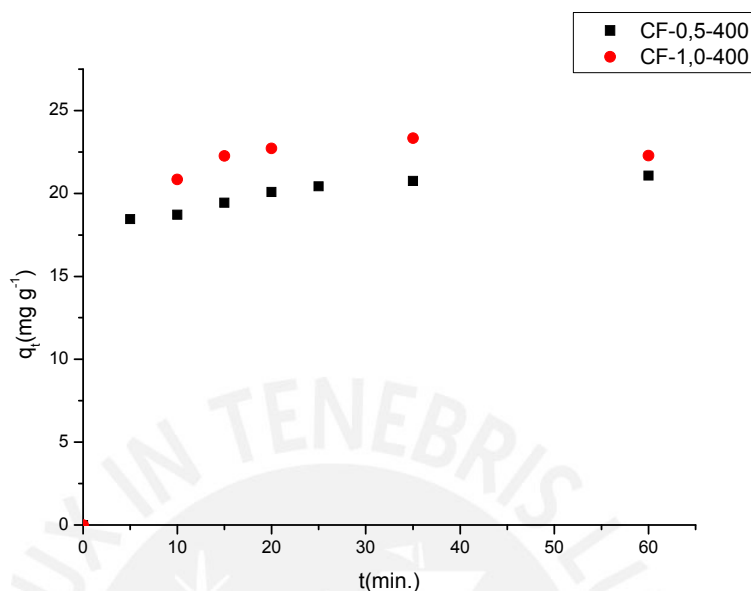


Figura 31. Curvas cinéticas del proceso de adsorción del fenol sobre carbones activados a diferentes razones de impregnación.

En la Figura 32 se observa que el comportamiento de las curvas cinéticas es el mismo para los tres carbones activados a diferente temperatura de activación. La adsorción de fenol es muy rápida y el equilibrio se logra después de los 20 minutos de iniciado el proceso.

En este caso, no se puede establecer que existan restricciones en cuanto a la porosidad del carbón, dado que, a pesar de que los carbones presentan diferente área, la adsorción del fenol es prácticamente la misma en los tres carbones (tabla 15) pero en menor cantidad que para los ácidos salicílico y benzoico. Esto último puede deberse a la presencia del grupo hidroxilo (dador de electrones), con lo cual se aumenta la densidad en el anillo aromático desfavoreciendo la adsorción con relación a los otros compuestos aromáticos.

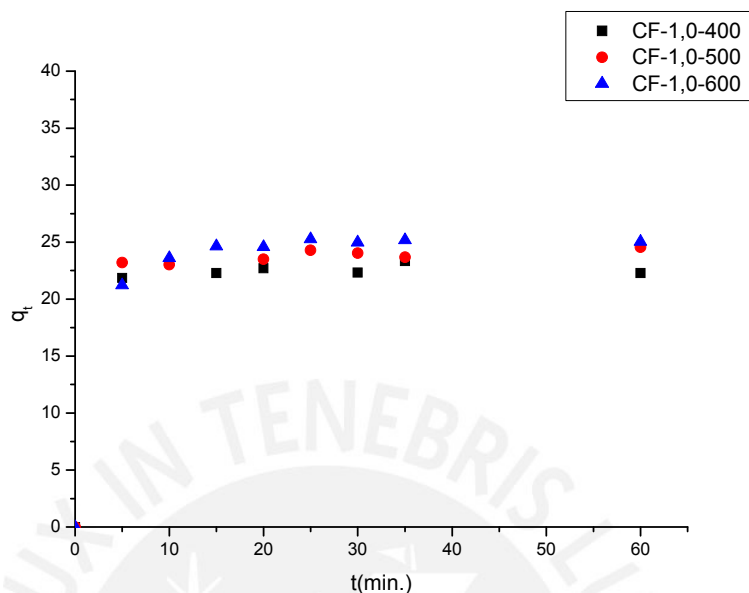


Figura 32. Curvas cinéticas del proceso de adsorción del fenol sobre carbones activados a diferentes temperaturas de activación.

Tabla 15. Cantidad de fenol retenido en el equilibrio.

| Muestra | q_t (mg g ⁻¹) |
|------------|-----------------------------|
| CF-0,5-400 | 21,09 |
| CF-1,0-400 | 22,29 |
| CF-1,0-500 | 24,54 |
| CF-1,0-600 | 25,04 |

III.5. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE LOS COMPUESTOS AROMÁTICOS

De acuerdo a los resultados obtenidos previamente se puede establecer que la muestra CF-1,0-400 mostró, en general, las mejores propiedades adsorbentes de los tres compuestos aromáticos, por lo que se seleccionó este carbón activado para realizar los sucesivos ensayos experimentales.

III.5.1 Efecto del pH

Las figuras 33 y 34 muestran las isothermas de adsorción obtenidas para los ácidos estudiados a diferentes valores de pH.

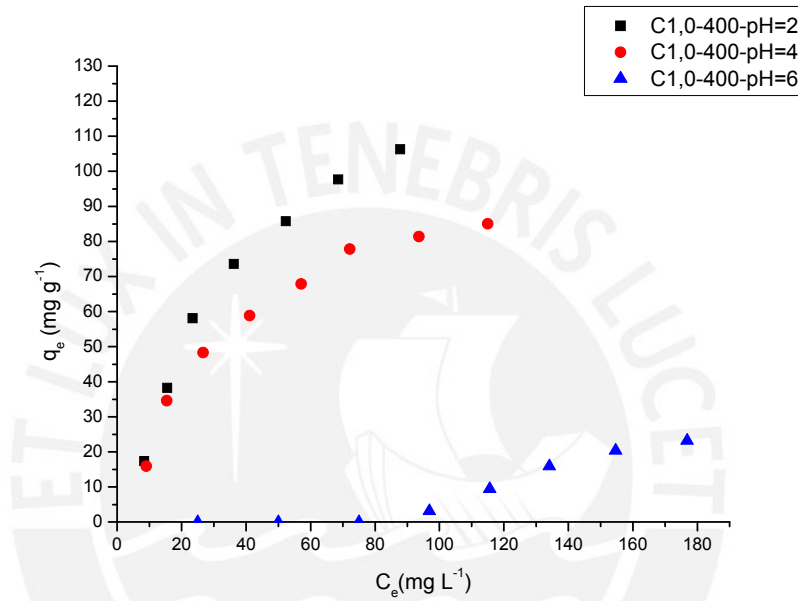


Figura 33. Isotherma de adsorción para el ácido benzoico. Efecto del pH.

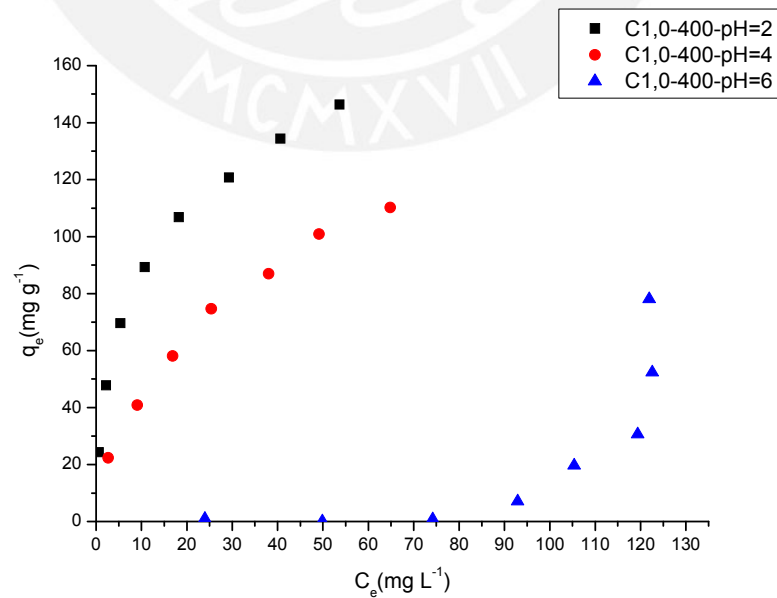


Figura 34. Isotherma de adsorción para el ácido salicílico. Efecto del pH.

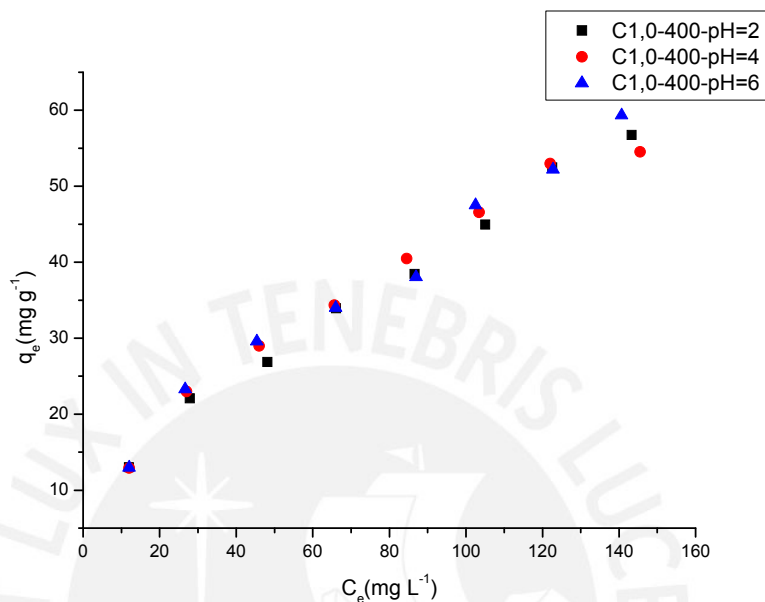


Figura 35. Isoterma de adsorción para el fenol. Efecto del pH.

Para el caso del ácido benzoico y el ácido salicílico, se aprecian diferencias significativas en el proceso de adsorción al variar el pH. Cuando el pH es 2 y 4, las isotermas son del tipo L2 según la clasificación de Giles. La isoterma L2 es ligeramente cóncava en la etapa inicial del proceso de adsorción, debido a posibles efectos de difusión. Por lo tanto, la curva se asemeja a una isoterma del tipo I en un sistema sólido-gas.

El ácido benzoico a valores de pH muy bajos se encuentra disociado. El grupo $-\text{COOH}$ del ácido disociado se orienta hacia la placa de grafeno (superficie del carbono) en forma diagonal. Cuando el pH aumenta se favorece la formación de dímeros tal como se muestra en la Figura 36.

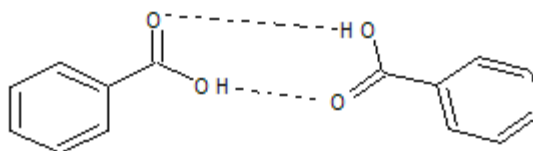


Figura 36. Dímero del ácido benzoico.

La especie formada se orienta de manera paralela a la placa de grafeno originándose una mayor repulsión “ π - π ”, desfavoreciendo así la adsorción. Este comportamiento es evidente a $\text{pH}=6$, donde se observa para el ácido benzoico una pequeña adsorción a concentraciones bajas, que luego se incrementa cuando la concentración inicial del adsorbato aumenta (Figura 33).

En el caso del ácido salicílico (Figura 34) se presenta un comportamiento similar al del ácido benzoico. Pero en este caso, el compuesto posee dos grupos sustituyentes: el grupo carboxilo (atractor de electrones) y el grupo hidroxilo (dador de electrones).

Este compuesto puede encontrarse, en medio ácido, de manera disociada y protonado, por tanto la densidad en el anillo sería menor y se favorecería la adsorción en mayor proporción al ácido benzoico, tal como se muestra en los resultados obtenidos.

Cuando el pH se incrementa, se forma la especie dimerizada mostrada en la Figura 37.

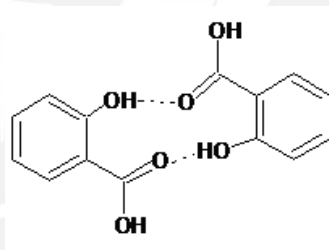


Figura 37. Dímero del ácido salicílico.

Esta especie tiene una forma planar que al aproximarse a la placa de grafeno lo hace de manera paralela aumentando la repulsión “ π - π ”, esto desfavorece la adsorción a concentraciones bajas (Figura 34). La isoterma obtenida se aproxima al tipo III de la clasificación de la IUPAC.

En cambio, las isotermas de adsorción de fenol tienden a ser lineales del tipo C1 según la clasificación de Giles. Este comportamiento puede deberse a un mecanismo de adsorción no competitivo. Adicionalmente, la adsorción de fenol presenta un comportamiento similar independiente del pH . Este comportamiento puede deberse al pK_a del fenol, el cual es de 9,95. Al ser este valor bastante alto frente a los pK_a de los otros ácidos, se espera que todas las moléculas de fenol se encuentren protonadas a $\text{pH} \leq 6$, lo cual no afectaría al proceso de adsorción.

Como puede observarse a partir de las isotermas de adsorción y de los valores de “ q_e ”

para distintas concentraciones del compuesto aromático en solución, el carbón activado presenta en general el siguiente orden de adsorción: ácido salicílico > ácido benzoico > fenol. Esto puede deberse a varias razones adicionales: 1) al peso del adsorbato [39], 2) la solubilidad del compuesto aromático, debido a que el adsorbato prefiere asociarse a la fase sólida frente a mantenerse en la líquida, 3) el número y tipo de grupos sustituyentes en el anillo aromático y 4) la diferencia energética entre el orbital HOMO del adsorbente y el orbital LUMO del adsorbato.

A continuación se muestran en la Tabla 16 las diferencias energéticas HOMO-LUMO. En el anexo 3 se presentan los modelos estructurales de los compuestos aromáticos y los valores de las energías de los orbitales frontera.

Tabla 16. Diferencia energética HOMO_{Adsorbente}-LUMO_{Adsorbato} determinada mediante Hyperchem.

| Adsorbato | ΔE |
|------------------|------------|
| Ácido benzoico | 7,877 eV |
| Ácido salicílico | 7,783 eV |
| Fenol | 8,771 eV |

La secuencia presentada concuerda con el orden descendente de peso molecular, el cual es el siguiente: ácido salicílico > ácido benzoico > fenol; el orden descendente de solubilidad del adsorbato en agua es fenol > ácido benzoico > ácido salicílico; y el orden descendente de diferencia energética adsorbato-adsorbente es

fenol > ácido benzoico > ácido salicílico. De todo lo anterior, se puede establecer que el carbón activado presenta una mayor afinidad por el ácido salicílico (el de mayor peso molecular, menor solubilidad en agua y menor diferencia energética HOMO_{adsorbente}-LUMO_{adsorbato})

Así también, el orden de adsorción puede vincularse con la acidez de los adsorbatos. Los valores de pK_a tienen el siguiente orden:

ácido salicílico (2,98) < ácido benzoico (4,2) < fenol (9,95), por lo que podría postularse que el adsorbato más ácido es quien mejor interactúa con la superficie de carbón activado.

III.5.2 Efecto de la cantidad de adsorbente

En las figuras 38-40 se muestran las curvas de adsorción para el ácido benzoico, el ácido salicílico y el fenol, respectivamente.

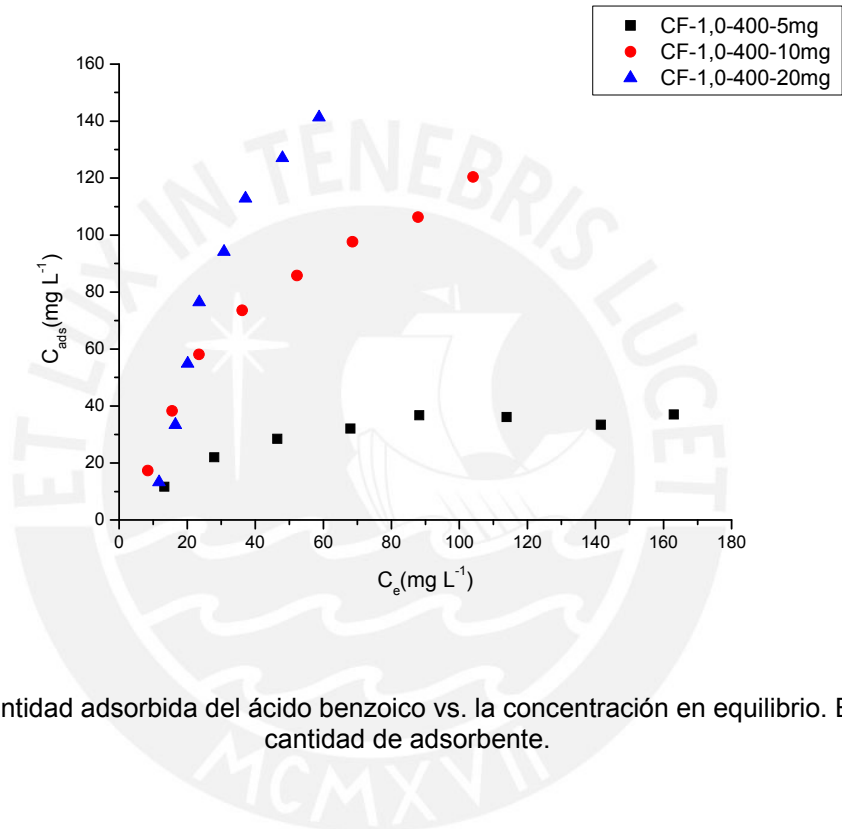


Figura 38. Cantidad adsorbida del ácido benzoico vs. la concentración en equilibrio. Efecto de la cantidad de adsorbente.

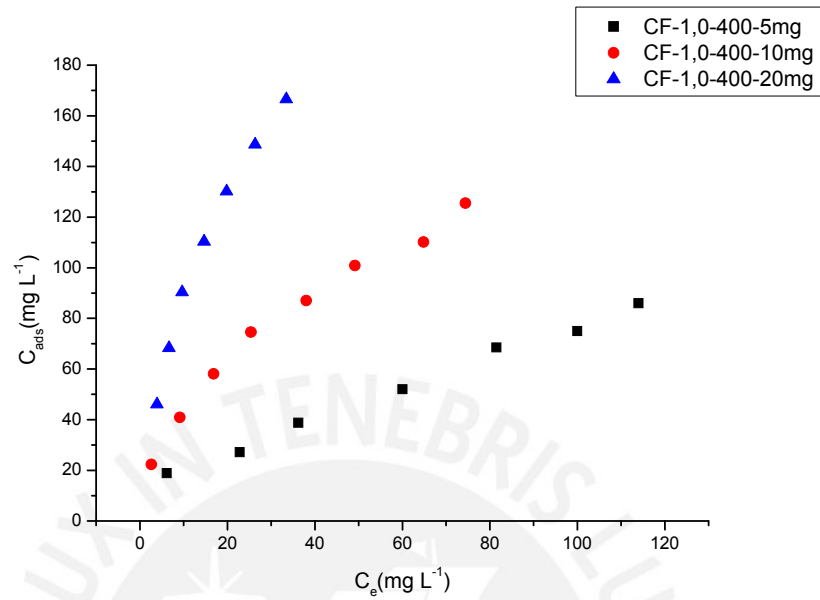


Figura 39. Cantidad adsorbida del ácido salicílico vs. la concentración en equilibrio. Efecto de la cantidad de adsorbente.

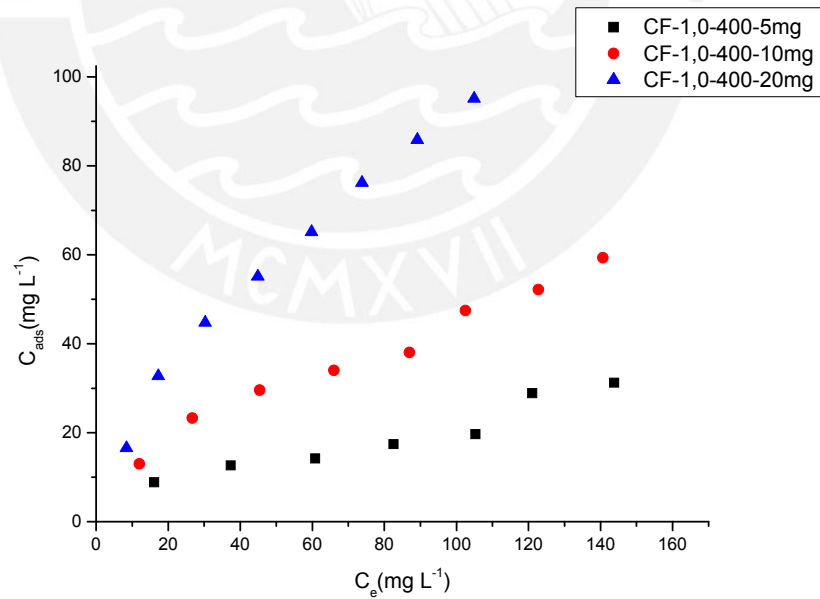


Figura 40. Cantidad adsorbida del fenol vs. la concentración en equilibrio. Efecto de la cantidad de adsorbente.

Para este análisis se tomó en cuenta la cantidad adsorbida del compuesto aromático versus la concentración en equilibrio, esto debido a que en la determinación de las

isotermas no se apreciaba una diferencia en las curvas obtenidas en el análisis (como se puede observar en las isotermas que se muestran en el anexo 4). Ello es debido a que en el cálculo de la capacidad de adsorción (q_e), este valor se afectaba inversamente por la masa del adsorbente

En el caso del ácido benzoico, las curvas de adsorción fueron cóncavas del tipo L1 de acuerdo a la clasificación de Giles. Este efecto fue mayor a medida de que se aumentaba la masa del adsorbente, lo cual se podría asociar con la mayor cantidad de centros de adsorción en el carbón. Por ejemplo, para 5mg de carbón activado se adsorbió $36,9 \text{ mg L}^{-1}$; para 10mg se obtuvo $120,39 \text{ mg L}^{-1}$; y para 20 mg se retuvo $141,27 \text{ mg L}^{-1}$. El porcentaje de incremento de adsorción del ácido fue considerable al subir la cantidad de adsorbente de 5mg a 10mg, aumentó hasta en 225 %.

Para el ácido salicílico, el comportamiento de las curvas fue similar. Cuando se utilizó la cantidad de adsorbente de 10 y 20 mg, las curvas resultaron cóncavas del tipo L1.

Asimismo, se observa el efecto de que a mayor masa del adsorbente, aumenta la adsorción por la fase sólida. La cantidad adsorbida de ácido salicílico para 5mg de carbón activado fue de $86,03 \text{ mg L}^{-1}$; para 10mg, de $125,55 \text{ mg L}^{-1}$; y para 20mg, de $166,54 \text{ mg L}^{-1}$. Se observa para este ácido que el mayor incremento se encontró al variar la masa de adsorbente de 5 a 10 mg, siendo este del 46 %.

Finalmente, en el caso del fenol, las curvas presentan una tendencia casi lineal, tal como se observó para el efecto del pH. Para 5mg de carbón activado, se halló que la adsorción fue de $31,24 \text{ mg L}^{-1}$; para 10mg, de $59,34 \text{ mg L}^{-1}$; y para 20mg, de $95,11 \text{ mg L}^{-1}$. El mayor incremento en la adsorción se encontró también al aumentar la masa de adsorbente de 5 mg a 10 mg (90%)

Se observa que el orden en la magnitud de la adsorción a una misma cantidad de carbón activado es: ácido salicílico > ácido benzoico > fenol. Este comportamiento coincide con el observado al analizar el efecto del pH.

Se observó también que el parámetro de cantidad de adsorbente tuvo un menor efecto

que el del pH. Asimismo, puede verse para cada adsorbato un comportamiento particular respecto a la cantidad de adsorbente, lo cual estaría indicando una influencia de la naturaleza del adsorbato y de las interacciones adsorbato-adsorbente ya explicadas anteriormente.

En resumen, de los resultados obtenidos se puede establecer que la remoción efectiva de los contaminantes no puede atribuirse solo a la naturaleza, estructura porosa y grupos funcionales del carbón activado (material adsorbente), sino que también influye la naturaleza, las características físico químicas del compuesto aromático (adsorbato) y las condiciones a las cuales se lleva a cabo el proceso de adsorción.

III.6. CORRELACIÓN DE LOS DATOS EXPERIMENTALES CON LOS MODELOS DE LAS ISOTERMAS

Para el modelamiento de los procesos de adsorción en un sistema sólido-líquido se emplean los modelos de las isotermas de Freundlich, Langmuir, Elovich y Temkin, siendo los dos primeros los más ampliamente reportados en la bibliografía. A continuación se presenta la correlación de los datos experimentales con los mencionados modelos linealizados.

III.6.1. Isoterma de Freundlich

En las tablas 17 y 18 se muestran los parámetros del modelo de Freundlich obtenidos para cada uno de los ensayos de adsorción. Donde el intercepto de la recta con el eje de las ordenadas proporciona el valor de K_f y de la pendiente se obtiene el valor de $1/n$. De la correlación de los datos experimentales para los tres adsorbatos se observa una mayor tendencia lineal en las isotermas en que se analizó el efecto de la cantidad de adsorbente. Esto coincide con el principio de que a mayor masa de adsorbente en solución, hay mayor cantidad de sitios de adsorción disponibles.

Tabla 17. Parámetros de Freundlich para cada uno de los adsorbatos estudiados a diferente pH.

| Adsorbato | Valor de pH | Parámetros de Freundlich | | |
|-------------------------|-------------|----------------------------------|-------|----------------|
| | | K_f (mg/g)(1/g) ^{1/n} | 1/n | R ² |
| Ácido benzoico | 2 | 5,498 | 0,611 | 0,906 |
| | 4 | 4,991 | 0,708 | 0,929 |
| | 6 | 1,566 | 3,239 | 0,861 |
| Ácido salicílico | 2 | 33,117 | 0,390 | 0,983 |
| | 4 | 13,592 | 0,512 | 0,997 |
| | 6 | 8,559 | 7,076 | 0,974 |
| Fenol | 2 | 3,028 | 0,582 | 0,989 |
| | 4 | 3,207 | 0,575 | 0,992 |
| | 6 | 3,179 | 0,579 | 0,981 |

También se observa, en general, que los valores obtenidos de K_f disminuyen mientras el pH de la solución aumenta, lo cual es el resultado de la mayor capacidad de adsorción del carbón activado en condiciones ácidas.

Tabla 18. Parámetros de Freundlich para los adsorbatos estudiados a distinta cantidad de adsorbente.

| Adsorbato | Cantidad de adsorbente (mg) | Parámetros de Freundlich | | |
|-------------------------|-----------------------------|----------------------------------|-------|----------------|
| | | K_f (mg/g)(1/g) ^{1/n} | 1/n | R ² |
| Ácido benzoico | 5 | 9,619 | 0,425 | 0,841 |
| | 10 | 4,991 | 0,708 | 0,930 |
| | 20 | 0,343 | 1,382 | 0,865 |
| Ácido salicílico | 5 | 12,891 | 0,543 | 0,897 |
| | 10 | 13,592 | 0,512 | 0,997 |
| | 20 | 10,998 | 0,590 | 0,987 |
| Fenol | 5 | 4,794 | 0,466 | 0,946 |
| | 10 | 3,207 | 0,575 | 0,992 |
| | 20 | 2,221 | 0,663 | 0,988 |

Los valores de R² varían de 0,841 hasta 0,997. Los valores más cercanos a la unidad

fueron 0,929 para el caso del ácido benzoico; 0,992 para el fenol; y 0,997 para el caso del ácido salicílico.

Los valores experimentales asociados con la adsorción del fenol son las que más se acercan al modelo de Freundlich, dado que los R^2 son los más cercano a 1 de los tres adsorbatos. Sin embargo, en general, la isoterma de Freundlich describe bastante bien el proceso de adsorción de los tres adsorbatos, lo que indicaría que la superficie del adsorbente es energéticamente heterogénea.

III.6.2. Isoterma de Langmuir

A continuación se muestra en las tablas 19 y 20 los parámetros de Langmuir obtenidos en cada uno de los ensayos de adsorción. Los valores de Q° indican la máxima capacidad de adsorción teórica posible correspondiente a una monocapa de moléculas del adsorbato sobre el carbón activado.

Aquí los resultados experimentales no se correlacionan bien con el modelo de Langmuir en todos los casos (aparecen valores negativos).

En relación con el pH, en los casos en que la correlación es mayor coincide con los más altos valores de Q° .

Tabla 19. Parámetros de Langmuir para los adsorbatos estudiados a distintos valores de pH.

| Adsorbato | Valor de pH | Parámetros de Langmuir | | |
|-------------------------|-------------|------------------------|---------|-------|
| | | Q° (mg/g) | b(1/mg) | R^2 |
| Ácido benzoico | 2 | 182,482 | 0,011 | 0,946 |
| | 4 | 404,858 | 0,006 | 0,966 |
| | 6 | -3,154 | -0,006 | 0,775 |
| Ácido salicílico | 2 | 118,064 | 0,409 | 0,973 |
| | 4 | 108,696 | 0,095 | 0,957 |
| | 6 | -0,162 | -0,009 | 0,872 |
| Fenol | 2 | 61,199 | 0,022 | 0,969 |
| | 4 | 86,919 | 0,020 | 0,989 |
| | 6 | 66,534 | 0,0199 | 0,983 |

Tabla 20. Parámetros de Langmuir para los adsorbatos estudiados a distinta cantidad de adsorbente.

| Adsorbato | Cantidad de adsorbente (mg) | Parámetros de Langmuir | | |
|-------------------------|-----------------------------|------------------------|---------|----------------|
| | | Q°(mg/g) | b(1/mg) | R ² |
| Ácido benzoico | 5 | 101,626 | 0,023 | 0,975 |
| | 10 | 404,858 | 0,006 | 0,966 |
| | 20 | -28,441 | -0,019 | 0,821 |
| Ácido salicílico | 5 | 151,057 | 0,051 | 0,823 |
| | 10 | 108,696 | 0,095 | 0,957 |
| | 20 | 120,773 | 0,060 | 0,999 |
| Fenol | 5 | 56,721 | 0,026 | 0,955 |
| | 10 | 86,919 | 0,020 | 0,989 |
| | 20 | 70,922 | 0,016 | 0,995 |

Al igual que con el modelo de Freundlich, el fenol es el adsorbato que tiene los coeficientes de correlación más cercanos a la unidad, proponiéndose también este modelo.

III.6.3 Isoterma de Elovich

En las tablas 21 y 22 se muestran los parámetros del modelo y se analizan los valores de R² y K_E.

Tabla 21. Parámetros de Elovich para los adsorbatos estudiados a distintos valores de pH.

| Adsorbato | Valor de pH | Parámetros de Elovich | | |
|------------------|-------------|-----------------------|-------------------|-------|
| | | $K_E(L\ mg^{-1})$ | $q_m(mg\ g^{-1})$ | R^2 |
| Ácido benzoico | 2 | 0,041 | 72,359 | 0,787 |
| | 4 | 0,022 | 135,685 | 0,689 |
| | 6 | -0,003 | -14,885 | 0,811 |
| Ácido salicílico | 2 | 1,393 | 45,290 | 0,996 |
| | 4 | 0,142 | 66,181 | 0,928 |
| | 6 | -0,001 | -18,539 | 0,587 |
| Fenol | 2 | 0,026 | 46,361 | 0,815 |
| | 4 | 0,032 | 42,088 | 0,927 |
| | 6 | 0,027 | 46,948 | 0,804 |

Tabla 22. Parámetros de Elovich para los adsorbatos estudiados con distinta cantidad de adsorbente.

| Adsorbato | Cantidad de adsorbente (mg) | Parámetros de Elovich | | |
|------------------|-----------------------------|-----------------------|-------------------|-------|
| | | $K_E(L\ mg^{-1})$ | $q_m(mg\ g^{-1})$ | R^2 |
| Ácido benzoico | 5 | 0,092 | 40,850 | 0,653 |
| | 10 | 0,022 | 135,685 | 0,689 |
| | 20 | -0,008 | -103,520 | 0,309 |
| Ácido salicílico | 5 | 0,038 | 136,986 | 0,501 |
| | 10 | 0,142 | 66,181 | 0,928 |
| | 20 | 0,125 | 68,213 | 0,990 |
| Fenol | 5 | 0,051 | 31,387 | 0,75 |
| | 10 | 0,032 | 42,088 | 0,927 |
| | 20 | 0,026 | 45,914 | 0,943 |

La correlación de los datos para la isoterma de Elovich da valores de R^2 más bajos que con las otras isotermas. En este caso, tampoco se observa una buena concordancia de los datos experimentales con el modelo. Además, los valores de K_E son bastante pequeños indicando una baja energía de activación para la quimisorción, estos valores indican un aporte mínimo a una quimisorción.

III.6.4 Isoterma de Temkin

En las tablas 23 y 24 se presentan los parámetros del modelo de Temkin.

Tabla 23. Parámetros de Temkin para los adsorbatos estudiados a distintos valores de pH.

| Adsorbato | Valor de pH | Parámetros de Temkin | | |
|------------------|-------------|-------------------------|-------------------------|-------|
| | | $K_T(\text{L mg}^{-1})$ | $b(\text{kJ mol}^{-1})$ | R^2 |
| Ácido benzoico | 2 | 0,630 | 90,834 | 0,993 |
| | 4 | 0,177 | 62,493 | 0,994 |
| | 6 | 0,018 | 147,682 | 0,738 |
| Ácido salicílico | 2 | 1,081 | 90,355 | 0,980 |
| | 4 | 0,544 | 81,480 | 0,933 |
| | 6 | 0,026 | 76,420 | 0,327 |
| Fenol | 2 | 0,136 | 144,156 | 0,904 |
| | 4 | 0,146 | 145,539 | 0,948 |
| | 6 | 0,141 | 141,448 | 0,904 |

Tabla 24. Parámetros de Temkin para los adsorbatos estudiados a distinta cantidad de adsorbente.

| Adsorbato | Cantidad de adsorbente (mg) | Parámetros de Temkin | | |
|-------------------------|-----------------------------|----------------------|-------------------|-------|
| | | $K_T(L\ mg^{-1})$ | $b\ (kJmol^{-1})$ | R^2 |
| Ácido benzoico | 5 | 0,325 | 126,504 | 0,895 |
| | 10 | 0,177 | 62,493 | 0,994 |
| | 20 | 0,099 | 59,825 | 0,988 |
| Ácido salicílico | 5 | 0,249 | 52,848 | 0,839 |
| | 10 | 0,544 | 81,480 | 0,933 |
| | 20 | 0,531 | 88,319 | 0,990 |
| Fenol | 5 | 0,181 | 171,660 | 0,894 |
| | 10 | 0,146 | 145,539 | 0,948 |
| | 20 | 0,171 | 163,808 | 0,955 |

El máximo valor de R^2 para el ácido benzoico es 0,994; para el fenol, 0,955; y para el ácido salicílico, 0,990.

Del análisis comparativo se puede establecer en promedio que las mejores correlaciones de los datos experimentales se obtuvieron con los modelos de Freundlich y Temkin y fue ligeramente mayor para el primer modelo, lo que permite establecer que el proceso de adsorción se llevó a cabo en centros activos energéticamente heterogéneos.

III.7. ENSAYOS DE CINÉTICA DE ADSORCIÓN

El estudio de la cinética en el proceso de adsorción es importante por las siguientes razones:

- 1) Permite conocer el tiempo de interacción adsorbato-adsorbente.
- 2) Permite determinar la etapa determinante de la adsorción.

Se realizaron ensayos de adsorción del carbón activado con cada compuesto aromático estudiado con el objetivo de estudiar la cinética de adsorción.

Los parámetros usados fueron: concentración inicial de los compuestos aromáticos= 50ppm; el volumen de solución=10mL por alícuota de muestreo; y la cantidad de adsorbente=10mg.

Se tomaron muestras en intervalos de 5 minutos por un tiempo total de 90 minutos en promedio.

Con los datos obtenidos, se aplicaron los modelos de pseudo primer-orden según Lagergren (ecuaciones 18 y 19) y de pseudo segundo-orden (ecuaciones 20 y 21) para analizar la cinética de adsorción del ácido benzoico, ácido salicílico y fenol.

III.7.1. Modelo de pseudo primer orden

Este modelo fue propuesto por Lagergren [41], y es ampliamente usado para la adsorción en fase líquida. Se basa en la diferencia existente entre las concentraciones del adsorbato en el equilibrio y a un tiempo t de contacto.

La ecuación diferencial es la siguiente:

$$\frac{dq}{dt} = k_{ad} (q_e - q)$$

Ecuación 18.

La forma linealizada se presenta a continuación:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t$$

Ecuación 19.

Donde: q_e (mg g^{-1}) y q_t (mg g^{-1}) son las cantidades del compuesto aromático adsorbido en el equilibrio y a un tiempo t , respectivamente; y k_1 (min^{-1}) es la constante de velocidad.

En las tablas 25-27 se muestran los parámetros cinéticos obtenidos para los compuestos aromáticos según el modelo de pseudo primer orden.

La gráficas de $\log (q_e - q_t)$ versus t no dieron como resultado líneas rectas para los tres

adsorbatos y los valores de R^2 solo se aproximan a la unidad para la muestra CF-1,0-500 empleada para el ácido salicílico. La fuerte desviación de los valores de los parámetros indica que la adsorción del ácido benzoico, ácido salicílico y fenol no se ajusta a un modelo de pseudo primer orden.

Tabla 25. Parámetros cinéticos para el ácido benzoico según el modelo de pseudo primer orden.

| Muestra | $k_1(\text{min}^{-1})$ | $q_e(\text{mg g}^{-1})$ | R^2 |
|------------|------------------------|-------------------------|--------|
| CF-0,5-400 | 0,1682 | 67,4839 | 0,3290 |
| CF-1,0-400 | 0,1010 | 3,3880 | 0,6252 |
| CF-1,0-500 | 0,0685 | 4,4264 | 0,9713 |
| CF-1,0-600 | 0,1068 | 15,4999 | 0,9800 |

Tabla 26. Parámetros cinéticos para el ácido salicílico según el modelo de pseudo primer orden.

| Muestra | $k_1(\text{min}^{-1})$ | $q_e(\text{mg g}^{-1})$ | R^2 |
|------------|------------------------|-------------------------|--------|
| CF-0,5-400 | 0,0925 | 6,3479 | 0,6269 |
| CF-1,0-400 | 0,0852 | 6,4195 | 0,9819 |
| CF-1,0-500 | 0,0342 | 8,7376 | 0,9983 |
| CF-1,0-600 | 0,0547 | 8,9020 | 0,9397 |
| CF-1,5-400 | 0,0337 | 3,1352 | 0,7447 |

Tabla 27. Parámetros cinéticos para el fenol según el modelo de pseudo primer orden.

| Muestra | $k_1(\text{min}^{-1})$ | $q_e(\text{mg g}^{-1})$ | R^2 |
|------------|------------------------|-------------------------|--------|
| CF-1,0-400 | 0,0078 | 1,5451 | 0,1027 |
| CF-1,0-500 | 0,0810 | 5,4893 | 0,4648 |
| CF-1,0-600 | 0,0897 | 1,0329 | 0,055 |

III.7.2. Modelo de pseudo segundo orden

Este modelo fue desarrollado por Ho [42] para procesos de adsorción en sistemas sólido-líquido. Se representa por la ecuación diferencial

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad \text{Ecuación 20.}$$

La forma linealizada se expresa por la siguiente ecuación

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{Ecuación 21.}$$

Donde: q_e (mg g^{-1}) y q_t (mg g^{-1}) son las cantidades del compuesto aromático adsorbido en el equilibrio y a un tiempo t , respectivamente; y k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) es la constante de velocidad.

A continuación se presentan los resultados obtenidos de la correlación cinética para los tres compuestos aromáticos.

a) Ácido benzoico

En las figuras 41 y 42 se muestra la correlación de los datos experimentales obtenidos con los diferentes carbones, según el modelo de pseudo segundo orden. Los valores de los parámetros del modelo se presentan en la tabla 28.

Tabla 28. Parámetros cinéticos del modelo de pseudo segundo orden para la adsorción del ácido benzoico empleando diferentes carbones activados.

| Muestra de carbón | $k_2(\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1})$ | $q_e(\text{mg g}^{-1})$ | R^2 |
|-------------------|--|-------------------------|-------|
| CF-0,5-400 | 0,016 | 38,790 | 0,999 |
| CF-1,0-400 | 0,046 | 39,063 | 0,999 |
| CF-1,0-500 | 0,034 | 35,323 | 0,999 |
| CF-1,0-600 | 0,016 | 39,651 | 0,999 |

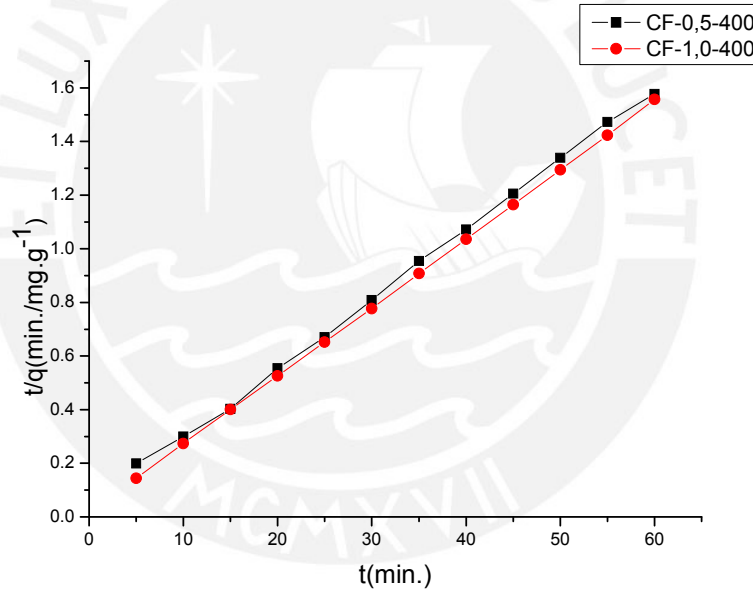


Figura 41. Correlación de los datos experimentales con el modelo de pseudo segundo orden para la adsorción de ácido benzoico empleando carbones activados preparados a distintas razones de impregnación.

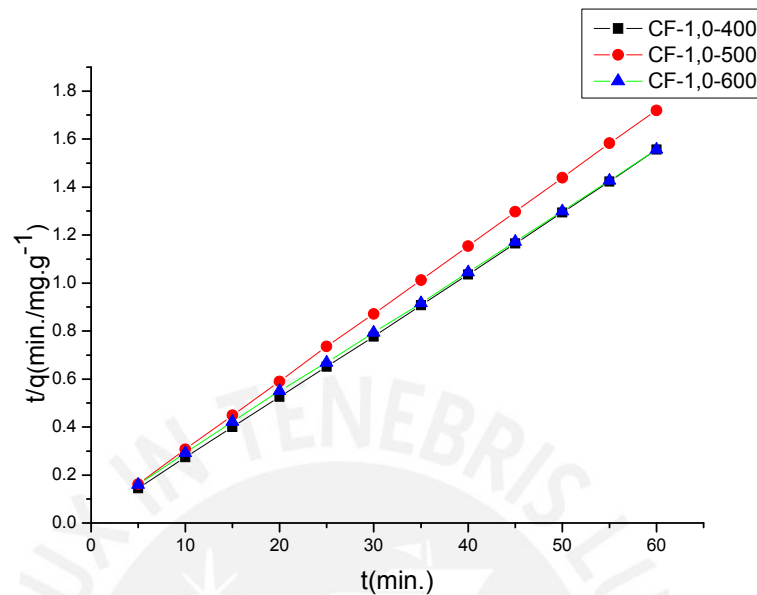


Figura 42. Correlación de los datos experimentales con el modelo de pseudo segundo orden para la adsorción de ácido benzoico empleando carbones activados preparados a distintas temperaturas de activación.

Al examinar las figuras 41 y 42 se puede observar que los datos experimentales se ajustan perfectamente al modelo de pseudo segundo orden, dado que los coeficientes de correlación (R^2) son muy cercanos a la unidad y los valores de q_e experimentales, se aproximan a los q_e calculados.

Para los carbones preparados con una misma razón de impregnación se observa en la tabla 28 que a medida de que se aumenta la temperatura de activación, los valores de K_2 disminuyen. Esta reducción de la constante podría explicar la razón por la cual el proceso de adsorción requiere un mayor tiempo de contacto para que el sistema adsorbato - adsorbente alcance la condición de equilibrio (Figura 27).

En cambio, en los carbones preparados con una mayor razón de impregnación (CF-1,0-400), la constante de velocidad también es mayor, lo cual es coherente con el hecho de que esta muestra adsorbió mayor cantidad de ácido benzoico comparada con la CF-0,5-400.

b) Ácido salicílico

En las figuras 43 y 44 se muestra la correlación de los datos experimentales obtenidos con los diferentes carbones, según el modelo de pseudo segundo orden. Los valores de los parámetros del modelo se presentan en la tabla 29.

Tabla 29. Parámetros cinéticos del modelo de pseudo segundo orden para la adsorción de ácido salicílico empleando diferentes carbones activados.

| Muestra de carbón | $k_2(\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1})$ | $q_e(\text{mg g}^{-1})$ | R^2 |
|-------------------|--|-------------------------|-------|
| CF-0,5-400 | 0,023 | 36,088 | 0,999 |
| CF-1,0-400 | 0,034 | 42,017 | 1,000 |
| CF-1,0-500 | 0,013 | 43,592 | 1,000 |
| CF-1,0-600 | 0,025 | 39,231 | 1,000 |
| CF-1,5-400 | 0,059 | 35,039 | 1,000 |

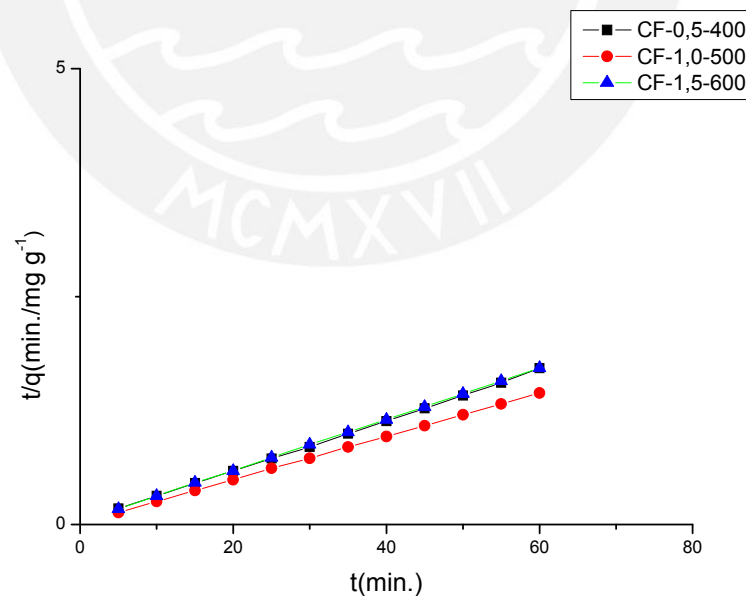


Figura 43. Correlación de los datos experimentales con el modelo de pseudo segundo orden para la adsorción de ácido salicílico empleando carbones activados preparados a distintas razones de impregnación.

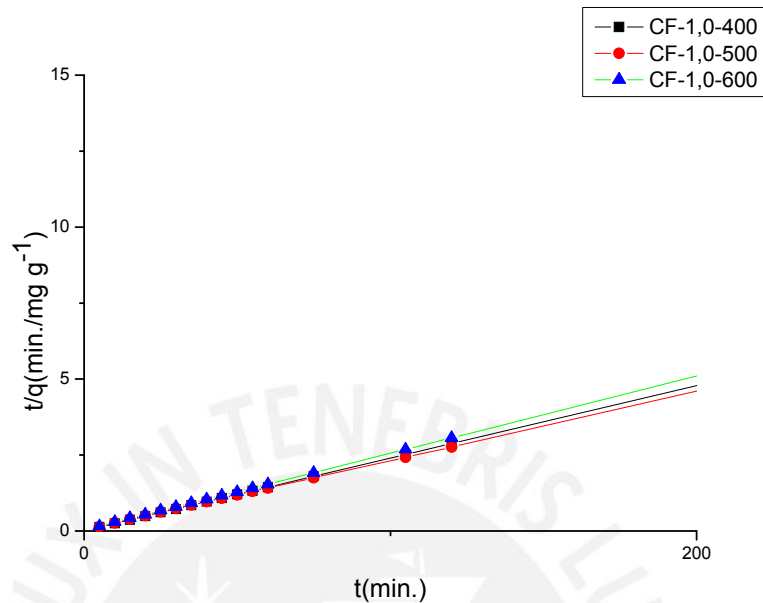


Figura 44. Correlación de los datos experimentales con el modelo de pseudo segundo orden para la adsorción de ácido salicílico empleando carbones activados preparados a distintas temperaturas de activación.

De los resultados, puede observarse un comportamiento similar a lo obtenido con el ácido benzoico. Las figuras 43 y 44 muestran que existe una buena correspondencia lineal de los datos cinéticos experimentales con el modelo de pseudo segundo orden en todos los carbones preparados.

Se aprecia al mismo tiempo que la constante cinética k_2 tiende a incrementarse en los carbones activados con mayor razón de impregnación; sin embargo, esta tendencia no se cumple cuando se analiza los carbones con diferentes temperaturas de activación. Este efecto fue asociado con la porosidad del material, lo que estaría afectando la difusión del adsorbato hacia el interior del carbón activado hasta alcanzar el equilibrio. Por otro lado, los valores de q_e son mayores a los obtenidos con el ácido benzoico, lo cual es concordante con lo observado experimentalmente.

c) Fenol

En las figuras 45 y 46 se muestra la correlación de los datos experimentales obtenidos con los diferentes carbones según el modelo de pseudo segundo orden. Los valores de

los parámetros del modelo se presentan en la tabla 30.

Tabla 30. Parámetros cinéticos del modelo de pseudo segundo orden para la adsorción de fenol empleando diferentes carbones activados.

| Muestra de carbón | $k_2(\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1})$ | $q_e(\text{mg g}^{-1})$ | R^2 |
|-------------------|---|-------------------------|-------|
| CF-0,5-400 | 0,037 | 21,542 | 0,999 |
| CF-1,0-400 | 0,176 | 22,502 | 0,998 |
| CF-1,0-500 | 0,386 | 24,366 | 0,998 |
| CF-1,0-600 | 0,091 | 25,304 | 0,999 |

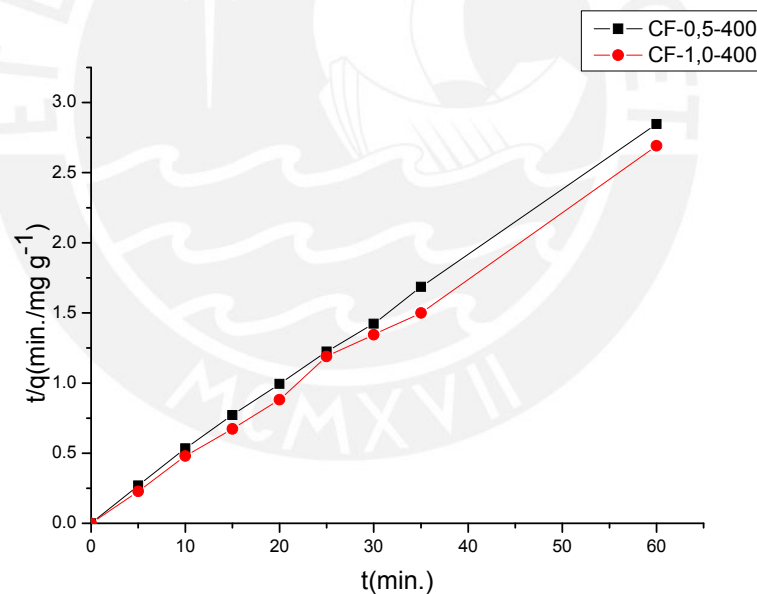


Figura 45. Correlación de los datos experimentales con el modelo de pseudo segundo orden para la adsorción de fenol empleando carbones activados preparados a distintas razones de impregnación.

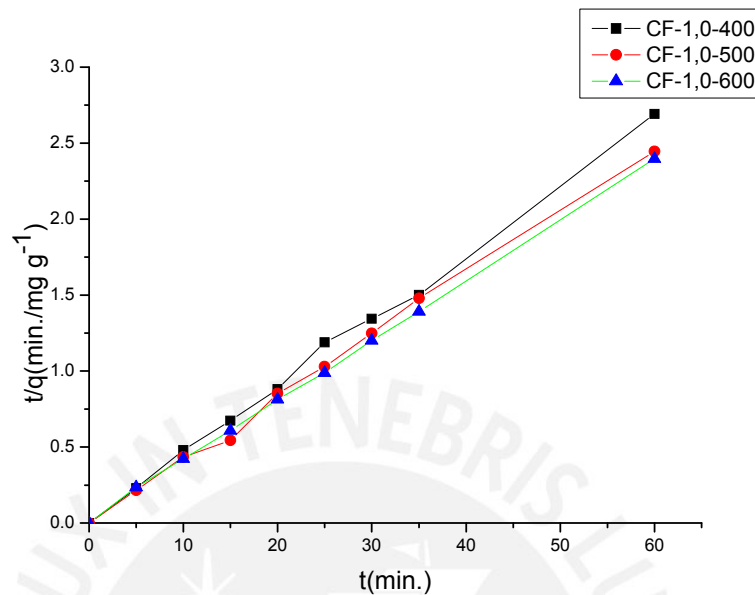


Figura 46. Correlación de los datos experimentales con el modelo de pseudo segundo orden para la adsorción del fenol empleando carbones activados preparados a distintas temperaturas de activación.

De acuerdo con los valores mostrados en la tabla 30, los valores de R^2 son muy cercanos a la unidad, lo que nos indica que el proceso de adsorción de fenol sobre los diferentes carbones activados se ajusta al modelo cinético de pseudo-segundo orden.

En este caso también se observa que la constante cinética k_2 es mayor en el carbón activado con una razón de impregnación más alta. Sin embargo, en los carbones preparados con diferentes temperaturas de activación, la constante k_2 es mayor en la muestra CF-1,0-500, pero decrece drásticamente al emplearse el carbón CF-1,0-600, posiblemente la porosidad y por ende, la difusión del fenol hacia los centros activos en el interior del carbón se vuelva más lenta por el tratamiento térmico.

Por otro lado, los valores de q_e son menores que los obtenidos con los otros compuestos aromáticos, lo cual concuerda con los valores experimentales observados.

IV. CONCLUSIONES

- 1) Se sintetizaron carbones activados por activación química de cáscara de castaña obteniéndose materiales con micro y meso porosidad y con áreas superficiales entre 1176-1434 m²/g.
- 2) Al incrementar la razón de impregnación y la temperatura de activación en los carbones preparados, aumentó su grado de porosidad confirmado por el análisis morfológico SEM.
- 3) La retención de los compuestos aromáticos sobre los carbones activados preparados a partir de cáscara de castaña es bastante rápida. El adsorbato que se adsorbe más rápido es el fenol. En promedio, bajo las condiciones elegidas, el tiempo de contacto para alcanzar el equilibrio fue de 4 horas en todos los casos.
- 4) Entre las variables de preparación del carbón activado, la razón de impregnación y la temperatura de activación tuvieron una influencia determinante en las propiedades adsorbentes. En promedio, la mayor capacidad de adsorción de los compuestos aromáticos se obtuvo para el carbón CF-1,0-400.
- 5) Se evaluó la capacidad de remoción de los compuestos aromáticos en solución sobre carbón activado. Se encontró que la capacidad de adsorción de estos compuestos presenta el siguiente orden descendente:
ácido salicílico > ácido benzoico > fenol.
- 6) El proceso de adsorción no solo depende de la porosidad y grupos funcionales presentes en el carbón activado. Se encontró que también puede depender de los siguientes factores: peso del compuesto aromático, solubilidad del compuesto aromático, el número y tipo de grupos sustituyentes en el anillo aromático, la acidez del compuesto aromático (pK_a), e interacción adsorbato-adsorbente.
El ácido salicílico presenta mayor capacidad de adsorción, debido a que posee mayor peso molecular, menor solubilidad en agua, mayor acidez y mayor diferencia energética HOMO-LUMO.
- 7) Se encontró que la adsorción del fenol es independiente del pH, mientras que la retención de los ácidos salicílico y benzoico fue mayor cuando el pH fue menor a 4.
- 8) En promedio, el proceso de adsorción pudo ser mejor correlacionado con el

modelo de Freundlich, lo que permite establecer que el proceso de adsorción se lleva a cabo en centros activos energéticamente heterogéneos.

- 9) Para los tres compuestos aromáticos estudiados, se encontró que el proceso de adsorción presenta una buena correspondencia lineal con el modelo cinético de pseudo segundo orden.



V. RECOMENDACIONES

1. Estudiar cómo se afecta el proceso de adsorción de los compuestos aromáticos en presencia de uno o varios electrolitos disueltos en la solución (fuerza iónica).
2. Ampliar el estudio de la caracterización físico-química de los carbones mediante análisis termogravimétrico y textural, del punto isoelectrico y del calor de adsorción, para poder comprender mejor las interacciones adsorbato-adsorbente involucradas en los procesos.
3. Realizar el estudio de la adsorción de otros compuestos aromáticos, con distintos sustituyentes, para verificar la tendencia encontrada en el presente trabajo.



VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Jung, M.; Ahn, K.; Lee, Y.; Kim, K.; Rhee, J.; Park, J.; Paeng, K. (2001). Adsorption characteristics of phenol and chlorophenols on granular activated carbons. *Microchemical Journal*, 70(2), 123-131.
2. Orellana, J. Características del Agua Potable. http://www.frro.utn.edu.ar/repositorio/catedras/civil/ing_sanitaria/Ingenieria_Sanitaria_A4_Capitulo_03_Caracteristicas_del_Agua_Potable.pdf. Fecha de consulta: Julio del 2011.
3. Guadayol, J.M.; Caixach, J.; Ribé, J.; Cabanas, J.; Rivera. (1997). Extraction, Separation and Identification of Volatile Organic Compounds from Paprika Oleoresin (Spanish Type). *Journal Agriculture Food Chemistry*, 45 (5), 1868-1872.
4. Park, H.; Vecitis, C.; Hoffmann, M. R. (2009). Electrochemical Water Splitting Coupled with Organic Compound Oxidation: The Role of Active Chlorine Species, *Journal of Physical Chemistry C*, 113, 7935-7945.
5. Williams, M.E.; Hestekin, J. A.; Smothers, C. N.; Bhattacharyya, D. (1999). Separation of Organic Pollutants by Reverse Osmosis and Nanofiltration Membranes: Mathematical Models and Experimental Verification, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38(10), 3683-3695.
6. Khenniche, L.; Aissani, F. (2010). Preparation and Characterization of Carbons from Coffee Residue: Adsorption of Salicylic Acid on the Prepared Carbons. *J. Chem. Eng. Data*, 55, 728-734.
7. Fernandez, E.; Hugi-Cleary, D.; Lopez-Ramon, M.; Stoeckli, F. (2003). Adsorption of Phenol from Dilute and Concentrated Aqueous Solutions by Activated Carbons, *Langmuir*, 19, 9719-9723.
8. Efremenko I.; Sheintuch, M. (2006). Predicting Solute Adsorption on Activated Carbon: Phenol, *Langmuir*, 22, 3614-3621.
9. Haghseresht, F.; Nouri, S.; Finnerty, J.J and Lu, G.Q. (2002). Effects of Surface Chemistry on Aromatic Compound Adsorption from Dilute Aqueous Solutions by Activated Carbon. *J. Phys. Chem. B*, 106, 10935-10943.
10. Nouri, S. (2002). Adsorption of p-nitrophenol in three different activated carbons at different pH. *Journal of Sciences, Islamic Republic of Iran*, 13(3), 241-247.
11. Elizalde, M.P.; Hernández- Montoya, V. (2007). Characterization of mango pit as

- raw material in the preparation of activated carbon for wastewater treatment. *Biochemical Engineering Journal*, **36**, 230-238.
12. Martínez, M.L.; Torres, M.M.; Guzmán, C.A.; Maestri, D.M. (2006). Preparation and characteristics of activated carbon from olive stones and walnut shells. *Industrial Crops and Products*, **23**, 23-28.
 13. Perú es el segundo exportador de castañas en el mundo. <http://www.pymex.pe/productos-estrella/5853-peru-es-el-segundo-exportador-de-castana-en-el-mundo.html>. Fecha de consulta: Julio del 2011.
 14. Bansal, R.C; Goyal, M. (2005). *Activated Carbon Adsorption*. United States of America.
 15. Barrow, G. (1975). *Química Física*, tercera edición. España: Editorial Reverté
 16. Sepúlveda, A.; Bustamante, F.; Silvestre, J.; Suárez, S.; Orozco, N. (2008). Adsorbentes para la eliminación de COVs. Del libro *Eliminación de emisiones atmosféricas de COVs por catálisis y adsorción*. Cooperación Iberoamericana, Argentina.
 17. Yates, M. (2002). Área superficial, textura y distribución porosa. En Faraldos, M. *Técnicas de análisis y caracterización de materiales* (p.221) Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
 18. Giles, C.H. and Smith, D. (1974). A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm: I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*, **47**(3), 755-765.
 19. Hamdaoui, O.; Naffrechoux, E. (2007). Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. *Journal of Hazardous Materials*, **147**, 401-411.
 20. Okada, Tatsuhiro; Kaneko, Masao. (2009). *Molecular catalysts for energy conversion*. Berlín: Springer.
 21. Ioannidou O.; Zabaniotou A. (2006). Agricultural residues as precursors for activated carbon production-A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Greece.
 22. Khenniche, Lamia; Benissad-Aissani, Farida. Adsorptive Removal of Phenol by Coffee Residue Activated Carbon and Commercial Activated Carbon: Equilibrium,

- Kinetics, and Thermodynamics. J. Chem. Eng. Data. XXXX, xxx, 000.
23. Phenol. <http://www.itbaker.com/msds/englishhtml/p1952.htm>. Fecha de consulta: Abril, 2011.
 24. Rochefort, A.; Wuest, J.D. (2009). Interaction of substituted aromatic compounds with graphene. Langmuir, 25, 210-215.
 25. Duman, Gozme; Onal, Yunus; Okutucu, Cagdas; Onenc, Sermin; Yanik, Jale. (2009). Production of Activated Carbon from Pine Cone and Evaluation of Its Physical, Chemical, and Adsorption Properties. Energy and Fuels, 23, 2197-2204.
 26. Gergova K.; Eser S. (1996). Effects of Activation Method on the Pore Structure of Activated Carbons from Apricot Stones. Carbon Vol. 34, No. 7, 879-888.
 27. 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 de la Pontificia Universidad Católica del Perú. Lima.
 28. Lavado Meza, Carmencita del Rocío. (2008). Remoción de Plomo proveniente de Efluentes Líquidos Industriales, con Carbones Activados preparados a partir de Astillas de Eucalipto mediante Activación Química. Tesis de Maestría de la Pontificia Universidad Católica del Perú. Lima.
 29. Jagtoyen, M.; Derbyshire, F. (1998). Activated Carbons from Yellow Poplar and White Oak by H_3PO_4 activation. Carbon Vol. 36, 1085-1097.
 30. Peralta, J. (2010). Estudio de la adsorción de Cd(II) empleando carbones activados obtenidos por procesos químicos con KOH y H_3PO_4 . Tesis de Maestría de la Pontificia Universidad del Perú. Lima.
 31. Guo, Y.; Rockstraw, D.A. (2006). Physical and chemical properties of carbons synthesized from xylan, cellulose, and Kraft lignin by H_3PO_4 activation. Carbon 44 1464-1475.
 32. K.Haider, S. Lim, W. Flaig. (1964). Holzforschung 18, 81-88.
 33. Rouquerol, F.; Rouquerol, J., Sing K. (1999). Adsorption by powder and porous solids. New York: Academic Press.
 34. Haghseresht, F.; Finnerty, J.J.; Nouri, S.; Lu, G.Q. (2002). Adsorption of aromatic compounds onto activated carbons: Effects of the Orientation of the Adsorbates. Langmuir, 18, 6193-6200.

35. Hunter, C. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* 1993, 32, 1584-1586.
36. Hunter, C.A.; Sanders, J.K.M.J. *Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 5525-5534.
37. Chern, Jia-Ming; Chien, Yi-Wen. (2001) Adsorption Isotherms of Benzoic Acid onto Activated Carbon and Breakthrough Curves in Fixed-Bed Columns. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 3775-3780.
38. Lazo-Cannata, J. (2009). Síntesis de nanoesferas de carbono y su aplicación como adsorbentes de fenol y nitrofenoles. Tesis de Licenciatura de la Pontificia Universidad Católica del Perú. Lima.
39. Leyva, R.; Mendoza, J.; Guerrero, R. (1987). Adsorción de hidrocarburos aromáticos en solución acuosa en carbón activado. Efecto del grupo sustituyente. *Tecnol. Ciencia Ed. (IMIQ)*, 2(1): 31-35.
40. Ácido benzoico. Corporación Química Venezolana Conquiven, C.A. <http://www.corquiven.com>. Fecha de consulta: Abril, 2011.
41. Lagergren, S. (1898). Zur Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24 (4), 1-39.
42. Ho, Y., J. (2005). Adsorption characteristics of zinc-cyanide complexes by waste brewery biomass. *Industrial and Engineering Chemistry*, 11(3) 478-479.
43. Montes, M. Eliminación de COVs con sistemas adsorbentes. (2008). Del libro *Eliminación de emisiones atmosféricas de COVs por catálisis y adsorción*. Cooperación Iberoamericana, Argentina.
44. Haydar, S.; Ferro-García, M.A.; Rivera-Utrilla, J.; Joly, J.P (2003). Adsorption of p-nitrophenol on an activated carbon with different oxidations. *Carbon* 41, 387-395.
45. Monneyron, P.; Faur-Brasquet, C.; Sakoda, A.; Suzuki, M.; Le Cloirec, P. (2002). Competitive Adsorption of Organic Micropollutants in the Aqueous Phase onto Activated Carbon Cloth: Comparison of the IAS Model and Neural Networks in Modelling Data. *Langmuir*, 18, 5163-5169.
46. Menéndez, A. Tipos de carbones. <http://www.oviedo.es/personales/carbon/estructuras.htm>. Fecha de consulta: Junio del 2010.
47. Nicholas P. Cheremisinoff; Paul N. Cheremisinoff. *Carbon Adsorption for Pollution Control*.
48. *Manual del Carbón Activo*. Universidad Politécnica y Universidad de Sevilla.

- <http://www.aguapedia.net>. Fecha de consulta: Julio del 2010.
49. Joseph, C. G. et al. (2007). Sorption Studies of Methylene Blue Dye in Aqueous Solution by Optimised Carbon Prepared from Guava Seeds (*Psidium guajava L.*) ISSN 1392-1320 Materials Science. Vol. 13, No.1.
 50. Olivares-Marín, M.; Fernández-González, C.; Macías-García, A. Gómez-Serrano, V. (2006). Termal behaviour of lignocellulosic material in the presence of phosphoric acid. Influence of the acid content in the initial solution. Carbon 44, 2330-2356.
 51. Haghseresht, F.; Finnerty, J.J.; Nouri, S.; Lu, G.Q. (2002). Adsorption of Aromatic onto Activated Carbons: Effects of the Orientation of the Adsorbates. Langmuir, 18, 6193-6200.
 52. Camacho Soto, H.; Montero Miranda, J. (1993). Estudio técnico y económico para la producción de carbón activado a partir de cáscara de coco. Ingeniería (3): 73-81, San José Costa Rica.
 53. Nevskaja, D. M.; Castillejos-Lopez, E.; Muñoz, V.; Guerrero-Ruiz, A. (2004). Adsorption of Aromatic Compounds from Water by Treated Carbon Materials. Environ. Sci. Technol., 38, 5786-5796.
 54. Rochefort, A.; Wuest, J. D. (2009). Interaction of Substituted Aromatic Compounds with Graphene. Langmuir, 25, 210-215.
 55. Haghseresht, F.; Nouri, S.; Lu, G.Q. (2002). Effects of the Solute Ionization on the Adsorption of Aromatic Compounds from Dilute Aqueous Solutions by Activated Carbon. Langmuir, 18, 1574-1579.
 56. Hamaidi-Maouche, N.; Bouronina-Bacha, S.; Oughlis-Hammache, F. (2009). Design of Experiments for the Modeling of the Phenol Adsorption Process. J.Chem. Eng. Data, 54, 2874-2880.
 57. Polakovic, Milan; Gorner, Tatiana; Villiéras, Frédéric; de Donato, Philippe; Bersillon, Jean Luc. (2005). Kinetics of Salicylic Acid Adsorption on Activated Carbon. Langmuir, 21, 2988-2996.
 58. Weber, W. J., Morris, J.C. (1963). Kinetic of Adsorption on carbon from solutions. Journal Sant. Eng. Div. ASCE. 89, 31-38.
 59. Benzoic Acid. <http://www.jtbaker.com/msds/englishhtml/b1356.htm>. Fecha de consulta: Abril, 2011.

60. Safety data for salicylic acid. http://msds.chem.ox.ac.uk/SA/salicylic_acid.html.
Fecha de consulta: Abril, 2011.



VII ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---|------------|
| Figura 1. Etapas del proceso de adsorción. | Pág. 9 |
| Figura 2. Isotermas de adsorción. | Pág. 11 |
| Figura 3. Tipos de isotermas de adsorción en un sistema sólido-gas. | Pág. 12 |
| Figura 4. Bucles de histéresis. | Pág. 14 |
| Figura 5. Clasificación de los tipos de isotermas en fase sólido-líquido. | Pág. 16 |
| Figura 6. Representación esquemática de la estructura del carbón activado. | Pág. 20 |
| Figura 7. Tipos de materiales según el grado de ordenamiento parcial de su estructura frente a un tratamiento térmico. | Pág. 21 |
| Figura 8. Representación esquemática del carácter ácido de algunos grupos oxigenados y del carácter básico de los electrones deslocalizados en el plano basal y de otros grupos oxigenados. | Pág. 23 |
| Figura 9. Etapas de la preparación de los carbones activados. | Pág. 32 |
| Figura 10. Estructura de los biopolímeros presentes en el precursor: (a) celulosa, (b) hemicelulosa (c) lignina. | Pág. 41 |
| Figura 11. Espectro FTIR de la materia prima: cáscara de castaña. | Pág. 42 |
| Figura 12. Comparación de los espectros FTIR de la materia prima con y sin tratamiento térmico a 400 °C. | Pág. 43 |
| Figura 13. Espectros FTIR de los carbones activados a distintas razones de impregnación y activados a 400 °C. | Pág. 45 |
| Figura 14. Espectros FTIR de los carbones activados a una razón impregnación 1 y a distintas temperaturas de activación. | Pág. 46 |
| Figura 15. Comparación de los espectros FTIR(a) y FTIR-ATR (b) respectivamente, de la muestra con tratamiento térmico a 400°C y del carbón CF-1,0-400. | Pág. 47-48 |
| Figura 16. Relación entre la acidez superficial de los carbones activados a 400°C versus la razón de impregnación. | Pág. 51 |
| Figura 17. Relación entre la acidez superficial de los carbones con una razón de impregnación de $1 \text{ g}_{\text{H}_3\text{PO}_4}/\text{g}_{\text{precursor}}$ versus la temperatura de activación. | Pág. 52 |
| Figura 18. Isotherma de adsorción-desorción de N_2 para el carbón CF-1,0-400. | Pág. 55 |
| Figura 19. Isotherma de adsorción-desorción de N_2 para el carbón CF-1,0-500. | Pág. 55 |
| Figura 20. Isotherma de adsorción-desorción de N_2 para el carbón CF-1,0-600. | Pág. 56 |

- Figura 21. Microfotografía de la materia prima mediante la técnica SEM (Aumentos 312x y 500x). Pág. 57
- Figura 22. Comparación del material precursor (izquierda) y el carbón activado CF-1,0-400 (derecha). Aumentos 5000x y 1250x, respectivamente. Pág. 58
- Figura 23. Microfotografía del carbón activado CF-0,5-400 mediante la técnica SEM (Aumentos de 312x y 1250x). Pág. 58
- Figura 24. Microfotografía del carbón activado CF-1,0-400 mediante la técnica SEM (Aumentos de 312X y 1250X). Pág. 59
- Figura 25. Microfotografía del carbón activado CF-1,5-400 mediante la técnica SEM (Aumentos de 312X y 1250X). Pág. 59
- Figura 26. Curvas cinéticas del proceso de adsorción del ácido benzoico sobre carbones activados a diferente razón de impregnación. Pág. 61
- Figura 27. Curvas cinéticas del proceso de adsorción del ácido benzoico sobre carbones a diferentes temperaturas de activación. Pág. 61
- Figura 28. Curvas cinéticas del proceso de adsorción del ácido salicílico sobre carbones activados a diferentes razones de impregnación. Pág. 63
- Figura 29. Curvas cinéticas del proceso de adsorción del ácido salicílico sobre carbones activados a diferentes temperaturas de activación. Pág. 64
- Figura 30. Puente de hidrógeno intramolecular en la molécula de ácido benzoico. Pág. 65
- Figura 31. Curvas cinéticas del proceso de adsorción del fenol sobre carbones activados a diferentes razones de impregnación. Pág. 66
- Figura 32. Curvas cinéticas del proceso de adsorción del fenol sobre carbones activados a diferentes temperaturas de activación. Pág. 67
- Figura 33. Isotherma de adsorción para el ácido benzoico. Efecto del pH. Pág. 68
- Figura 34. Isotherma de adsorción para el ácido salicílico. Efecto del pH. Pág. 69
- Figura 35. Isotherma de adsorción para el fenol. Efecto del pH. Pág. 69
- Figura 36. Dímero del ácido benzoico. Pág. 70
- Figura 37. Dímero del ácido salicílico. Pág. 71
- Figura 38. Cantidad adsorbida del ácido benzoico vs. la concentración en equilibrio. Efecto de la cantidad de adsorbente. Pág. 73
- Figura 39. Cantidad adsorbida del ácido salicílico vs. la concentración en equilibrio. Efecto de la cantidad de adsorbente. Pág. 73

| | |
|--|----------|
| Figura 40. Cantidad adsorbida del fenol vs. la concentración en equilibrio. Efecto de la cantidad de adsorbente. | Pág. 74 |
| Figura 41. Correlación de los datos experimentales con el modelo de pseudo segundo orden para la adsorción de ácido benzoico empleando carbones activados preparados a distintas razones de impregnación. | Pág. 86 |
| Figura 42. Correlación de los datos experimentales con el modelo de pseudo segundo orden para la adsorción de ácido benzoico empleando carbones activados preparados a distintas temperaturas de activación. | Pág. 87 |
| Figura 43. Correlación de los datos experimentales con el modelo de pseudo segundo orden para la adsorción de ácido salicílico empleando carbones activados preparados a distintas razones de impregnación. | Pág. 88 |
| Figura 44. Correlación de los datos experimentales con el modelo de pseudo segundo orden para la adsorción de ácido salicílico empleando carbones activados preparados a distintas temperaturas de activación. | Pág. 89 |
| Figura 45. Correlación de los datos experimentales con el modelo de pseudo segundo orden para la adsorción de fenol empleando carbones activados preparados a distintas razones de impregnación. | Pág. 90 |
| Figura 46. Correlación de los datos experimentales con el modelo de pseudo segundo orden para la adsorción del fenol empleando carbones activados preparados a distintas temperaturas de activación. | Pág. 91 |
| Figura 47. Espectros de los carbones preparados a distintas razones de impregnación. | Pág. 107 |
| Figura 48. Curva de calibración usada para la determinación de la cantidad de ácido benzoico en solución. | Pág. 108 |
| Figura 49. Curva de calibración usada para la determinación de la cantidad de ácido salicílico en solución. | Pág. 109 |
| Figura 50. Curva de calibración usada para la determinación de la cantidad de fenol en solución. | Pág. 110 |
| Figura 51. Molécula de ácido benzoico. | Pág. 111 |
| Figura 52. Molécula de ácido salicílico. | Pág. 112 |
| Figura 53. Molécula de fenol. | Pág. 112 |
| Figura 54. Modelo de carbón activado. | Pág. 112 |

- Figura 55. Isotherma de adsorción para el ácido benzoico. Efecto de la cantidad de adsorbente. Pág. 113
- Figura 56. Isotherma de adsorción para el ácido salicílico. Efecto de la cantidad de adsorbente. Pág. 113
- Figura 57. Isotherma de adsorción para el fenol. Efecto de la cantidad de adsorbente. Pág. 114
- Figura 58. Espectros FTIR de los carbones activados preparados a partir de (A) Celulosa y (B) Lignina Pág. 115
- Figura 59. Resultados de la titulación Boehm de carbones preparados a partir de la celulosa y de la lignina Kraft con diferentes razones de impregnación a la temperatura de calcinación de 400°C. Pág. 116



VIII ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|---|---------|
| Tabla 1. Diferencias entre adsorción física y química. | Pág. 10 |
| Tabla 2. Propiedades físicas y químicas del ácido benzoico. | Pág. 26 |
| Tabla 3. Propiedades físicas y químicas del ácido salicílico. | Pág. 27 |
| Tabla 4. Propiedades físicas y químicas del fenol. | Pág. 28 |
| Tabla 5. Condiciones de preparación de los carbones activados. | Pág. 30 |
| Tabla 6. Nomenclatura de los carbones activados. | Pág. 33 |
| Tabla 7. Análisis próximo del precursor. | Pág. 37 |
| Tabla 8. Rendimientos de los carbones activados preparados a distintas razones de impregnación. | Pág. 38 |
| Tabla 9. Rendimiento de los carbones activados preparados a distintas temperaturas de activación. | Pág. 38 |
| Tabla 10. Comparación de los grupos funcionales del carbón activado CF-1,0-400 y la muestra con tratamiento térmico a 400°C con los espectros de los carbones activados a partir de celulosa y lignina puras. | Pág. 50 |
| Tabla 11. Determinación de los grupos ácidos en los carbones activados a distintas razones de impregnación y temperaturas de activación. | Pág. 51 |
| Tabla 12. Valores del área superficial específica, área microporosa, área mesoporosa, volumen de microporo y diámetro de poro de los carbones a diferentes temperaturas de activación. | Pág. 56 |
| Tabla 13. Cantidad de ácido benzoico retenido en el equilibrio. | Pág. 63 |
| Tabla 14. Cantidad de ácido salicílico retenido en el equilibrio. | Pág. 65 |
| Tabla 15. Cantidad de fenol retenido en el equilibrio. | Pág. 67 |
| Tabla 16. Diferencia energética $HOMO_{\text{Adsorbente}} - LUMO_{\text{Adsorbato}}$. | Pág. 72 |
| Tabla 17. Parámetros de Freundlich para cada uno de los adsorbatos estudiados a diferentes pHs. | Pág. 76 |
| Tabla 18. Parámetros de Freundlich para los adsorbatos estudiados a distintas cantidades de adsorbente. | Pág. 77 |
| Tabla 19. Parámetros de Langmuir para los adsorbatos estudiados a distintos pHs. | Pág. 78 |

| | |
|--|----------|
| Tabla 20. Parámetros de Langmuir para los adsorbatos estudiados a distintas cantidades de adsorbente. | Pág. 79 |
| Tabla 21. Parámetros de Elovich para los adsorbatos estudiados a distintos valores de pH. | Pág. 80 |
| Tabla 22. Parámetros de Elovich para los adsorbatos estudiados a distintas cantidades de adsorbente. | Pág. 80 |
| Tabla 23. Parámetros de Temkin para los adsorbatos estudiados a distintos valores de pH. | Pág. 81 |
| Tabla 24. Parámetros de Temkin para los adsorbatos estudiados a distintas cantidades de adsorbente. | Pág. 82 |
| Tabla 25. Parámetros cinéticos para el ácido benzoico según el modelo de pseudo primer orden. | Pág. 84 |
| Tabla 26. Parámetros cinéticos para el ácido salicílico según el modelo de pseudo primer orden. | Pág. 84 |
| Tabla 27. Parámetros cinéticos para el fenol según el modelo de pseudo primer orden. | Pág. 85 |
| Tabla 28. Parámetros cinéticos para el ácido benzoico según el modelo de pseudo segundo orden. | Pág. 86 |
| Tabla 29. Parámetros para el ácido salicílico según el modelo de pseudo segundo orden. | Pág. 88 |
| Tabla 30. Parámetros cinéticos para el fenol según el modelo de pseudo segundo orden. | Pág. 90 |
| Tabla 31. Datos de obtenidos para la curva de calibración del ácido benzoico. | Pág. 108 |
| Tabla 32. Datos obtenidos para la curva de calibración del ácido salicílico. | Pág. 109 |
| Tabla 33. Datos obtenidos para la curva de calibración del fenol. | Pág. 110 |
| Tabla 34. Valores de los orbitales HOMO y LUMO de los adsorbatos y del adsorbente. | Pág. 111 |
| Tabla 35. Diferencias energéticas entre el LUMO del adsorbato y el HOMO del carbón activado y densidades en el anillo aromático. | Pág. 111 |

IX. ANEXOS

ANEXO 1

Espectros FTIR-ATR de los carbones activados a distintas razones de impregnación

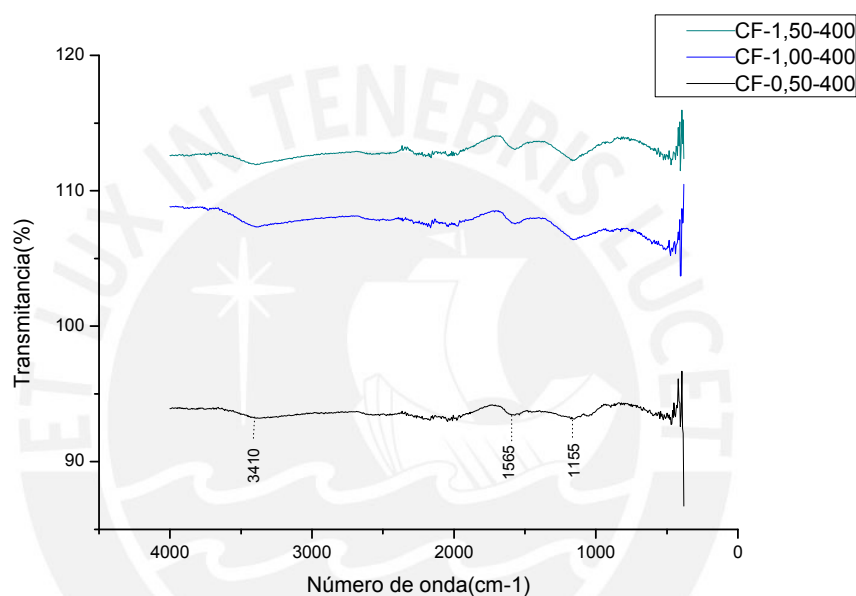


Figura 47. Espectros de los carbones preparados a distintas razones de impregnación.

Se aprecia que a medida de que disminuye la razón de impregnación en los carbones, las señales se vuelven más anchas, indicando posibles variaciones del entorno del grupo funcional.

ANEXO 2. Curvas de calibración empleadas para la cuantificación del ácido benzoico, el ácido salicílico y fenol.

a) Ácido benzoico

Tabla 31. Datos de obtenidos para la curva de calibración del ácido benzoico.

| Concentración de ácido benzoico (ppm) | Absorbancia a 268,1 nm |
|---------------------------------------|------------------------|
| 5 | 0,028 |
| 10 | 0,058 |
| 15 | 0,087 |
| 20 | 0,117 |
| 25 | 0,147 |

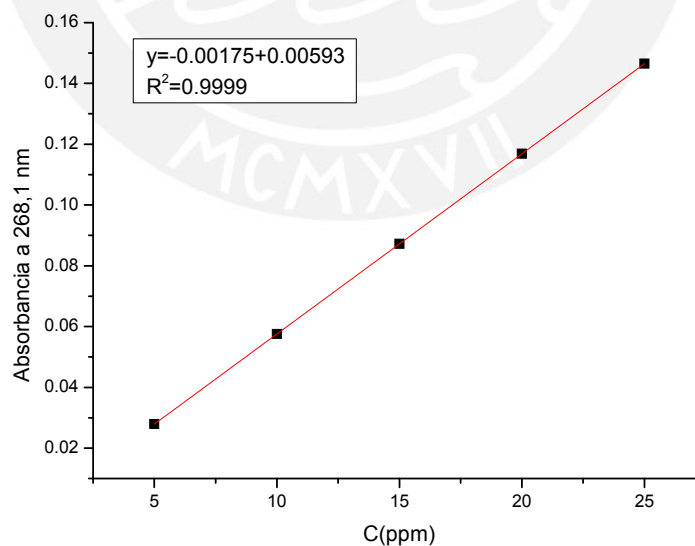


Figura 48. Curva de calibración usada para la determinación de la cantidad de ácido benzoico en solución.

b) Ácido salicílico

Tabla 32. Datos obtenidos para la curva de calibración del ácido salicílico.

| Concentración de ácido salicílico(ppm) | Absorbancia a 295,4 nm |
|--|------------------------|
| 5 | 0,136 |
| 10 | 0,259 |
| 15 | 0,383 |
| 20 | 0,506 |
| 25 | 0,630 |

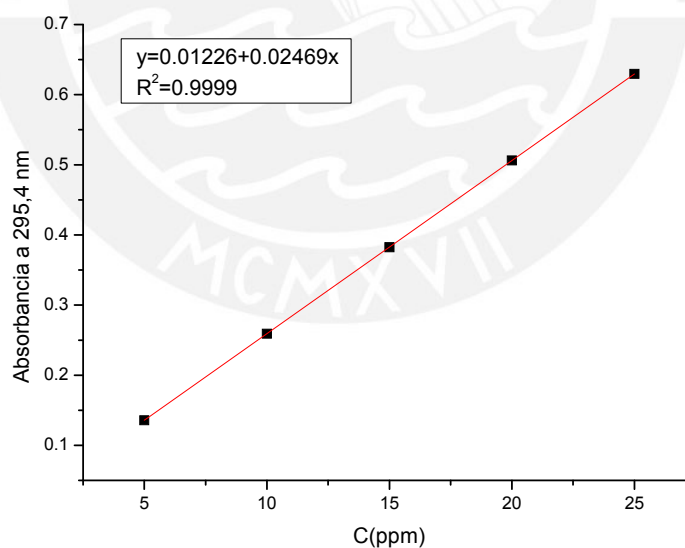


Figura 49. Curva de calibración usada para la determinación de la cantidad de ácido salicílico en solución.

c) Fenol

Tabla 33. Datos obtenidos para la curva de calibración del fenol.

| Concentración de fenol(ppm) | Absorbancia a 269,90 nm |
|-----------------------------|-------------------------|
| 5 | 0,078 |
| 10 | 0,152 |
| 15 | 0,228 |
| 20 | 0,304 |
| 25 | 0,380 |

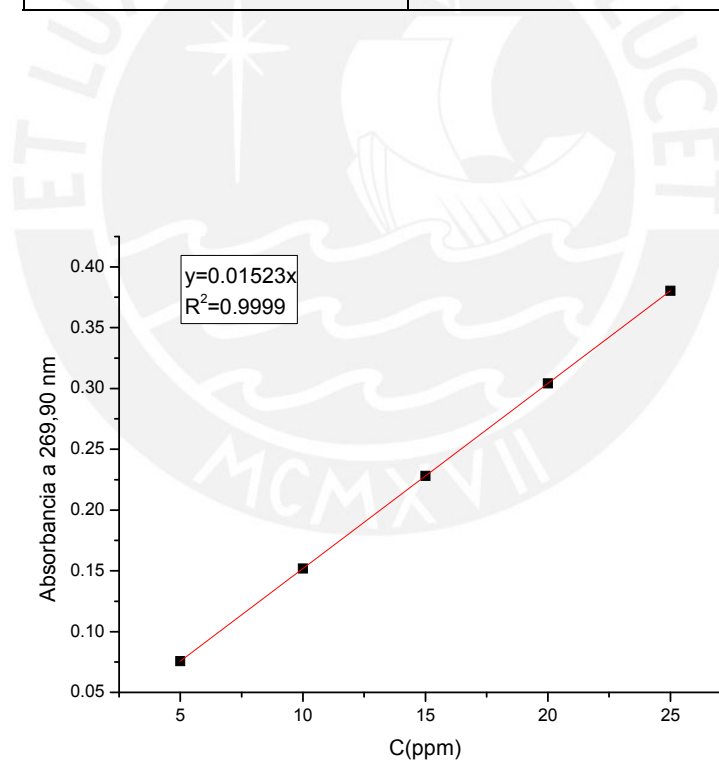


Figura 50. Curva de calibración usada para la determinación de la cantidad de fenol en solución.

ANEXO 3. Orbitales HOMO y LUMOs de los adsorbatos y adsorbente, calculados por el paquete HYPERCHEM versión 7

Tabla 34. Valores de los orbitales HOMO y LUMO de los adsorbatos y del adsorbente.

| | HOMO | LUMO |
|---------------------------|------------|-----------|
| Ácido benzoico | -10,169 eV | -0,468 eV |
| Ácido salicílico | -9,461 eV | -0,592 eV |
| Fenol | -9,109 eV | 0,396 eV |
| Modelo de carbón activado | -8,375 eV | -1,246 eV |

Tabla 35. Diferencias energéticas entre el LUMO del adsorbato y el HOMO del carbón activado y densidades en el anillo aromático.

| | ΔE | Densidad en el anillo aromático |
|------------------|------------|---------------------------------|
| Ácido benzoico | 7,877 eV | -0,504 |
| Ácido salicílico | 7,783 eV | -0,513 |
| Fenol | 8,771 eV | -0,647 |

Modelos estructurales

a) Ácido benzoico

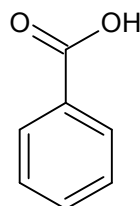


Figura 51. Molécula de ácido benzoico

b) Ácido salicílico

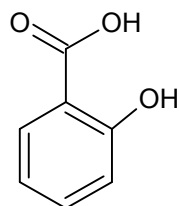


Figura 52. Molécula de ácido salicílico

c) Fenol

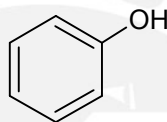


Figura 53. Molécula de fenol.

d) Modelo de carbón activado

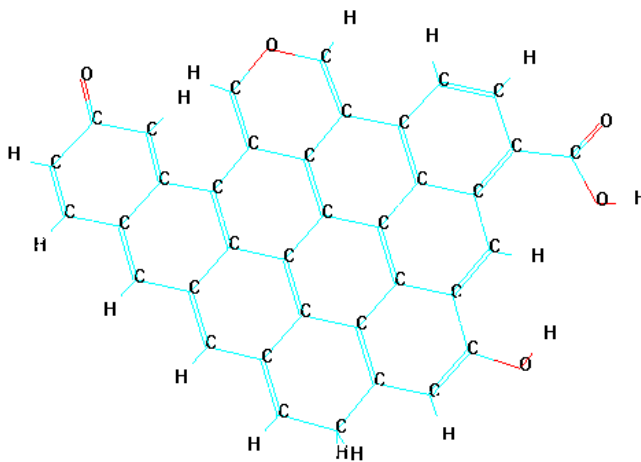


Figura 54. Modelo de carbón activado.

ANEXO 4. Isotermas de adsorción para los compuestos aromáticos empleando diferentes carbones activados. Efecto de la masa de adsorbente.

a) Ácido benzoico

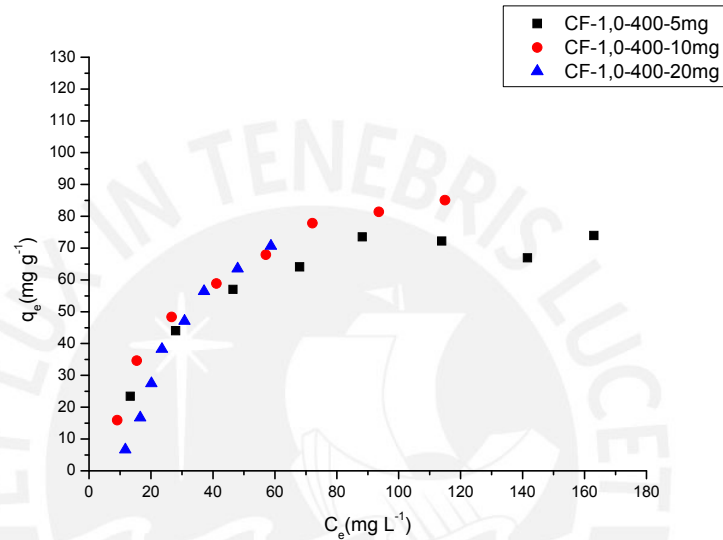


Figura 55. Isotherma de adsorción para el ácido benzoico. Efecto de la cantidad de adsorbente.

b) Ácido salicílico

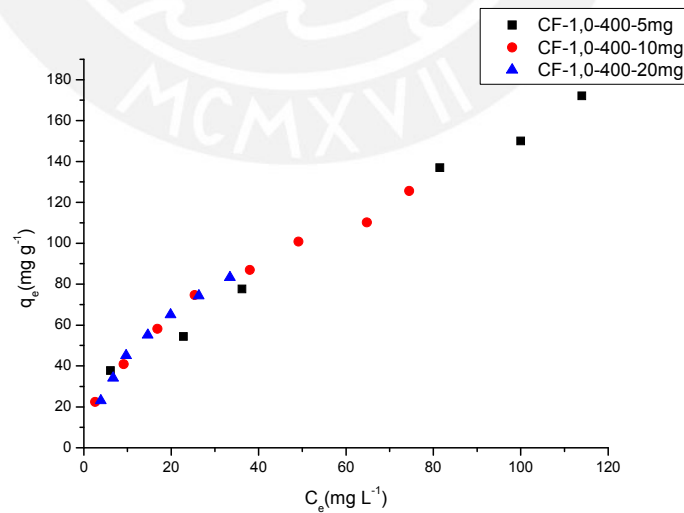


Figura 56. Isotherma de adsorción para el ácido salicílico. Efecto de la cantidad de adsorbente.

c) Fenol

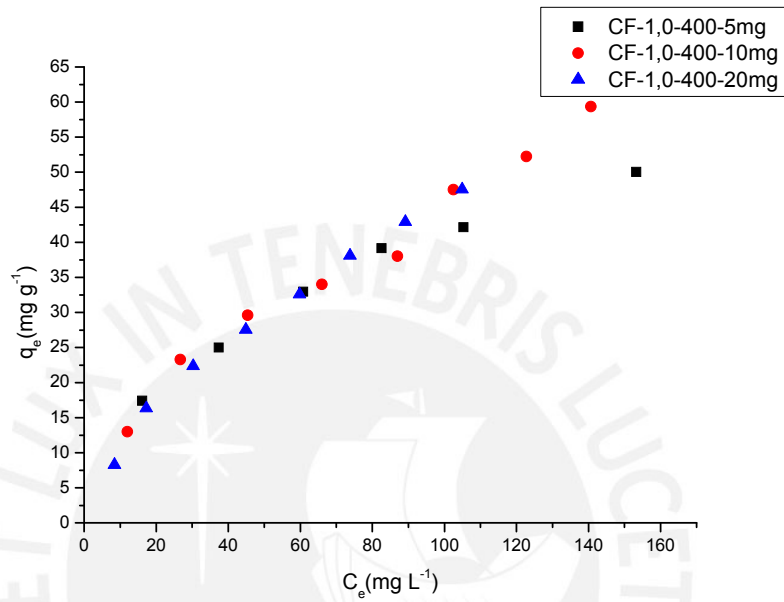


Figura 57. Isotherma de adsorción para el fenol. Efecto de la cantidad de adsorbente.

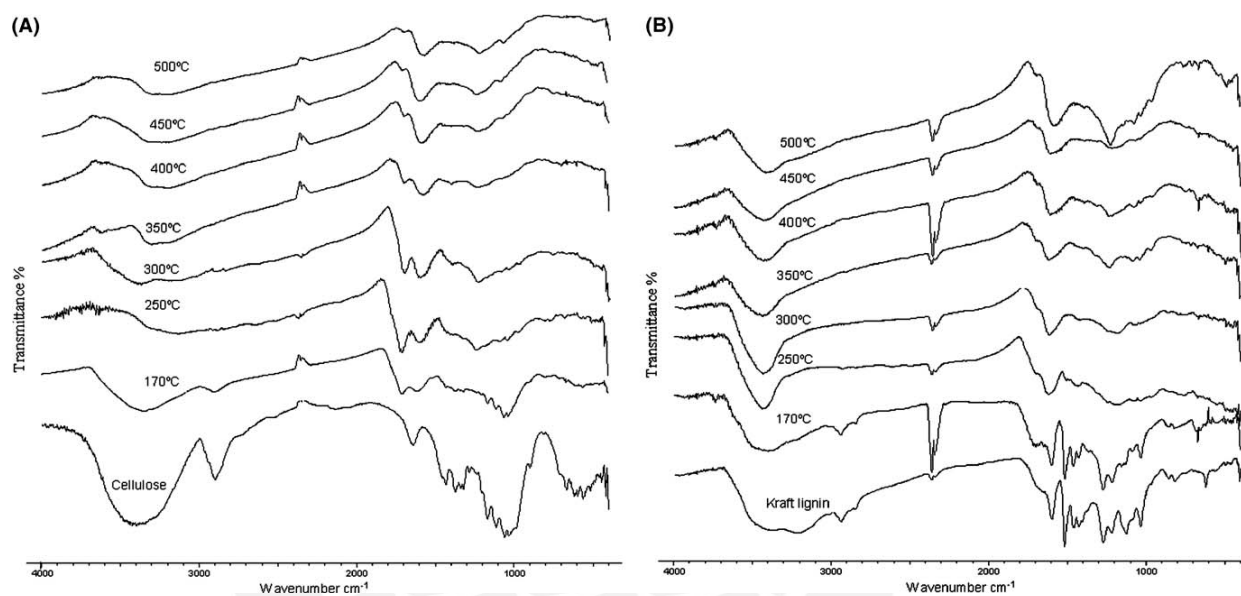
ANEXO 5. Espectros FTIR de la celulosa y la lignina puras.

Figura 58. Espectros FTIR de los carbones activados preparados a partir de (A) Celulosa y (B) Lignina (Guo y Rockstraw, 2006) [31]

ANEXO 6. Grupos ácidos para los principales componentes de los materiales lignocelulósicos.

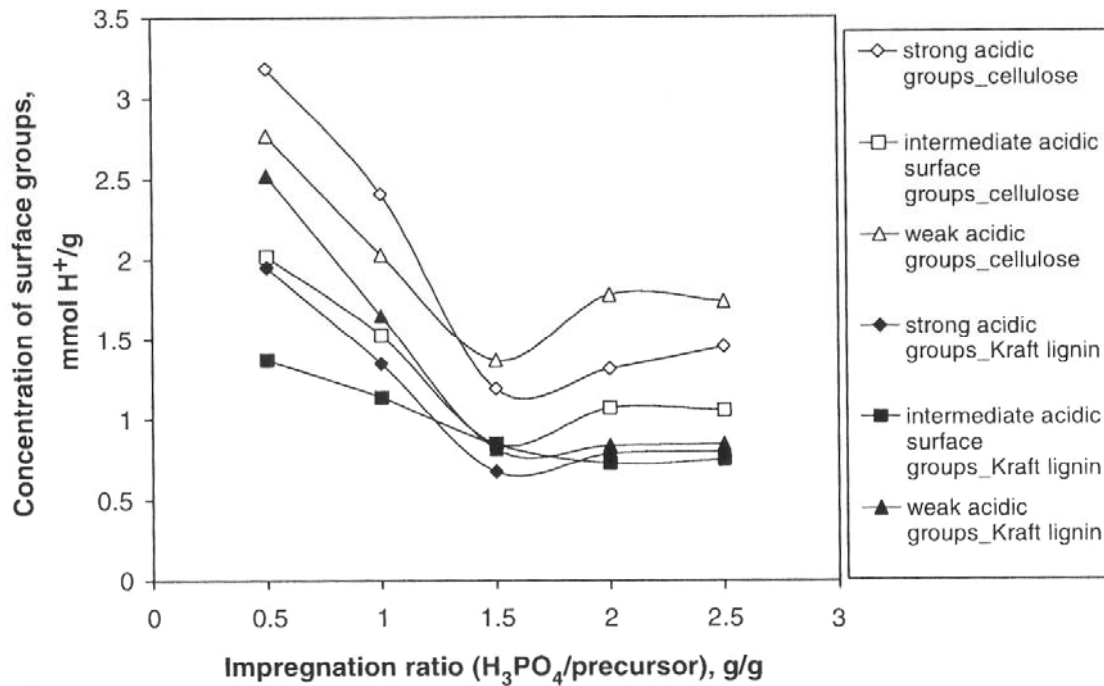


Figura 59. Resultados de la titulación Boehm de carbones preparados a partir de la celulosa y de la lignina Kraft con diferentes razones de impregnación a la temperatura de calcinación de 400°C (Tomado de Guo y Rockstraw, 2006) [31]