

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERÚ
ESCUELA DE POSGRADO



ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE FENOL, 4-NITROFENOL y 4-CLOROFENOL
UTILIZANDO CARBÓN ACTIVADO MODIFICADO CON COBRE

Tesis para optar el grado de Magíster en Química

Autor

Edwin Javier Aylas Orejón

Asesora

Dra. María del Rosario Sun Kou

San Miguel, 2018

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE FENOL, 4-NITROFENOL y 4-CLOROFENOL UTILIZANDO CARBÓN ACTIVADO MODIFICADO CON COBRE

Tesis para optar el grado de Magíster en Química

Autor

Edwin Javier Aylas Orejón

RESUMEN

El presente trabajo se centró en la síntesis y la caracterización de carbón activado modificado con cobre con el propósito de a) potenciar las propiedades del carbón como material adsorbente de compuestos fenólicos: fenol, 4-nitrofenol y 4-clorofenol, b) evidenciar la propiedad bacteriostática del carbón modificado con cobre en contacto con las cepas de *Escherichia coli*.

Se utilizaron como precursor semillas de aguaje (*Mauritia Fleuxuosa L.f.*), que es un material lignocelulósico, abundante y renovable.

Se estudió el efecto de la funcionalización ácida del carbón activado variando la concentración del ácido, temperatura y tiempo de contacto, y analizando su efecto en el cobre incorporado en la superficie del carbón. Los resultados mostraron una disminución en la capacidad de adsorción del carbón funcionalizado y modificado con cobre.

Se realizó el estudio de la capacidad adsorptiva del carbón impregnado con Cu sin la funcionalización ácida considerando los siguientes aspectos:

- a) La influencia de la cantidad de Cu incorporado, pH de la solución y temperatura de reducción. Los resultados mostraron un aumento en la capacidad de adsorción del 4-nitrofenol, una reducción con el fenol y ninguna variación con el 4-clorofenol.
- b) La quimisorción de los compuestos fenólicos en presencia de oxígeno molecular (O_2). Se obtuvo como resultado un incremento en la capacidad de adsorción del fenol y una reducción del 4-clorofenol y 4-nitrofenol.
- c) La evaluación de la propiedad bacteriostática del carbón modificado con cobre mostró la inactivación de las cepas de *Escherichia coli* puestas en contacto.
- d) El estudio cinético y en condiciones de equilibrio para evaluar el efecto del tiempo de equilibrio, pH de la solución, relación masa de carbón/volumen de solución y temperatura de adsorción. Los resultados experimentales se correlacionaron con los

modelos cinéticos y de isotermas. Como resultado final se determinó el proceso de adsorción de los compuestos fenólicos estudiados.

Palabras Claves: Carbón activado, incorporación de cobre, compuestos fenólicos

ABSTRACT

The present work focused on the synthesis and characterization of activated carbon modified with copper with the purpose of a) enhancing the properties of the coal as adsorbent material of phenolic compounds: phenol, 4-nitrophenol and 4-chlorophenol, b) evidencing the bacteriostatic property of copper-modified carbon in contact with strains of *Escherichia coli*.

It was used as precursor seeds of aguaje (*Mauritia Fleuxuosa* L.f.) that is an abundant and renewable lignocellulosic material.

The effect of acid functionalization of activated carbon was studied by varying the acid concentration, temperature and contact time, and analyzing its effect on the copper incorporated in the surface of the coal. The results showed a decrease in the adsorption capacity of the functionalized carbon and modified with copper.

The study of the adsorptive capacity of the coal impregnated with Cu without acid functionalization was carried out considering:

a) The influence of the amount of Cu incorporated, solution pH and reduction temperature. The results showed an increase in the adsorption capacity of 4-nitrophenol, a reduction with phenol and no variation with 4-chlorophenol.

b) The chemisorption of the phenolic compounds in the presence of molecular oxygen (O_2), resulting in an increase in the adsorption capacity of the phenol and a reduction with respect to 4-chlorophenol and 4-nitrophenol.

c) Evaluation of the bacteriostatic property of copper-modified carbon which showed the inactivation of strains of *Escherichia coli* brought into contact.

d) The kinetic study and under equilibrium conditions to evaluate the effect of equilibrium time, solution pH, mass ratio of carbon / volume of solution and adsorption temperature. The experimental results were correlated with kinetic and isothermal models. As a final result the adsorption process of the studied phenolic compounds was determined

Keywords: Activated carbon, copper impregnation, phenolic compounds



Dedicatoria

A mí amada familia,

Teresa, Mateo y Carolina

AGRADECIMIENTOS

A Dorita, mi madre, que me vio comenzar este trabajo y ahora me acompaña desde el cielo. Mi esposa Teresa por el amor incondicional y paciencia, mis hijos Mateo y Carolina, la motivación más importante de mi vida.

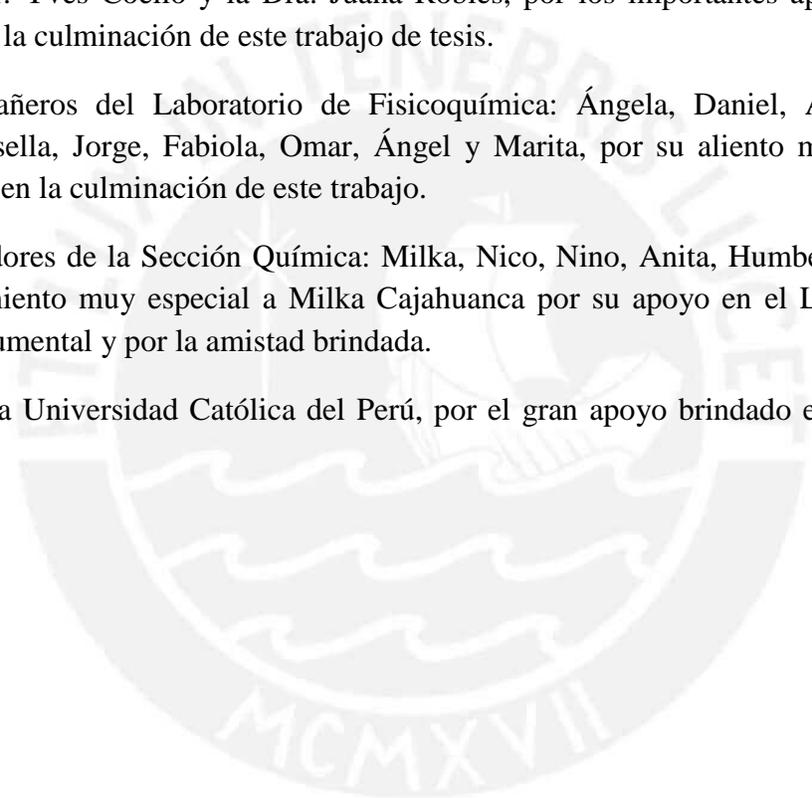
A la Dra. María del Rosario Sun Kou, por permitirme ser partícipe de los trabajos de investigación desarrollados en el transcurso de estos años, por sus enseñanzas, paciencia y sobre todo por su amistad.

A todos los profesores de la Sección Química de la PUCP, pues con los conocimientos que me dieron, pude desarrollar esta Tesis de la mejor manera posible. Un agradecimiento especial al Dr. Yves Coello y la Dra. Juana Robles, por los importantes aportes que me sirvieron para la culminación de este trabajo de tesis.

A mis compañeros del Laboratorio de Fisicoquímica: Ángela, Daniel, Anita, Alexis, Rodrigo, Guisella, Jorge, Fabiola, Omar, Ángel y Marita, por su aliento moral y apoyo incondicional en la culminación de este trabajo.

A los trabajadores de la Sección Química: Milka, Nico, Nino, Anita, Humberto y Gilmer. Un agradecimiento muy especial a Milka Cajahuanca por su apoyo en el Laboratorio de Análisis Instrumental y por la amistad brindada.

A la Pontificia Universidad Católica del Perú, por el gran apoyo brindado en los años de estudio.



ÍNDICE

	Página
ÍNDICE DE FIGURAS	IXI
ÍNDICE DE TABLAS	XII
1. INTRODUCCIÓN	1
2. OBJETIVOS	7
Principal	7
Específicos	7
3. MARCO TEÓRICO	8
3.1 Adsorción	8
3.1.1 Adsorción de compuestos orgánicos	10
3.1.2 Factores que afectan la adsorción de compuestos orgánicos	10
3.2 Cinética de la adsorción	11
3.2.1 Modelo de pseudo primer orden	11
3.2.2 Modelo de pseudo segundo orden	12
3.2.3 Modelo de difusividad intraparticular	12
3.3 Isotermas de adsorción en un sistema sólido-líquido	13
3.3.1 Modelos de isotermas	15
3.4 Compuestos orgánicos en estudio (adsorbatos)	21
3.5 Carbones activados (adsorbentes)	24
3.6 Modificación del carbón activado	25
3.6.1 Oxidación ácida de los carbones activados	26
3.6.2 Incorporación de metales de transición en los carbones activados	27
3.6.3 Factores que influyen en la selección del método de impregnación	30
4. PARTE EXPERIMENTAL	31
4.1 Preparación de los carbones activados	31
4.2 Caracterización físico-química	32
4.2.1 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)	32
4.2.2 Titulación Boehm	32
4.2.3 Punto de carga cero (pH_{PZC})	33
4.2.4 Adsorción-desorción de N_2	33
4.2.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM) acoplada con la espectroscopía de energía dispersa de rayos X (EDX)	35
4.3 Adsorción de compuestos orgánicos	35
4.3.1 Estudio de la cinética de adsorción	35
4.3.2 Estudio de las isotermas de adsorción	36

4.3.3 Estudio de la adsorción de los compuestos fenólicos mediante el cálculo de densidades electrónicas.	37
4.3.4 Efecto del pH de la solución en la adsorción de los compuestos fenólicos	38
4.3.5 Efecto de la relación masa de carbón-volumen de la solución para la adsorción de fenoles	38
4.3.6 Influencia de la temperatura de adsorción	38
4.3.7 Influencia de la presencia de oxígeno molecular en la adsorción	39
4.4 Incorporación de cobre sobre los carbones activados	39
4.5 Funcionalización ácida del CA con ácido nítrico	41
4.6 Análisis bacterioestático de CA y CACu10 %-500	43
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	44
5.1 Preparación de los carbones activados	44
5.2 Caracterización de los carbones activados	46
5.2.1 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)	46
5.2.2 Titulación Boehm	50
5.2.3 Determinación del punto de carga cero (pH_{PZC})	50
5.2.4 Adsorción-desorción de N_2	53
5.2.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM) acoplada con la espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX).	57
5.3 Adsorción de compuestos orgánicos	63
5.3.1 Determinación del tiempo de equilibrio en la adsorción de compuestos fenólicos	63
5.3.2 Estudio de la adsorción de los compuestos fenólicos mediante el cálculo de densidades electrónicas	68
5.3.3 Modelamiento de los resultados cinéticos experimentales	69
5.3.4 Efecto del pH de la solución en la adsorción de los compuestos fenólicos	76
5.3.5 Efecto de la relación masa de carbón-volumen de la solución para la adsorción de fenoles	79
5.3.6 Influencia de la temperatura de adsorción	81
5.4 Incorporación de cobre sobre los carbones activados	83
5.4.1 Efecto del porcentaje en peso de cobre impregnado en CA	83
5.4.2 Efecto del pH de la solución impregnante	85

5.4.3 Efecto de la reducción térmica	89
5.5 Funcionalización ácida del carbón activado	90
5.5.1 Efecto de la concentración del ácido	91
5.5.2 Efecto del tiempo de funcionalización ácida	93
5.5.3 Efecto de la temperatura de funcionalización ácida	94
5.5.4 Comparación de la capacidad adsorptiva del carbón activado (CA) y el carbón funcionalizado (ACA)	96
5.6 Actividad bacterioestático de los carbones CA y CACu10 %-500	98
5.7 Correlación de los datos experimentales con los modelos de las isothermas de adsorción	101
6. CONCLUSIONES	118
7. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	120



ÍNDICE DE FIGURAS

		Página
Figura 1	Esquema del mecanismo de adsorción del adsorbato a través de la estructura microporosa del adsorbente	8
Figura 2	Clasificación de Giles de las isothermas de adsorción en un sistema sólido líquido.	14
Figura 3	Síntesis de fenol.	22
Figura 4	Principales grupos superficiales presentes en un carbón activado.	25
Figura 5	Diagrama de flujo del proceso utilizado para la preparación de carbón activado.	31
Figura 6	Espectro FTIR del carbón activado (CA)	47
Figura 7	Espectros FTIR del carbón activado (CA) y carbón activado oxidado (ACA) con ácido nítrico (6 h, $[HNO_3] = 1 \text{ M}$ y $65 \text{ }^\circ\text{C}$ condiciones de funcionalización)	48
Figura 8	Espectros FTIR del CA y de carbón activado impregnado con Cu al 10% en peso y diferentes temperaturas de reducción térmica ($400 \text{ }^\circ\text{C}$, $500 \text{ }^\circ\text{C}$ y $600 \text{ }^\circ\text{C}$)	49
Figura 9	Determinación del punto de carga cero pH_{pzc} de los carbones CA y ACA	51
Figura 10	Determinación del punto de carga cero pH_{pzc} de los carbones impregnados con Cu y con diferentes temperaturas de reducción térmica.	52
Figura 11	Formación de grupos carboxílicos en la superficie del carbón activado.	52
Figura 12	Isothermas de adsorción de N_2 de las muestras: (A) CA y (B) ACA	54
Figura 13	Isothermas de adsorción de N_2 de las muestras: CACu10 %-400; CACu10 %-500 y CACu10 %-600	55
Figura 14	Distribución de poros de las muestras CA y ACA	56
Figura 15	Distribución de poros de las muestras impregnadas con Cu y diferentes temperaturas de reducción térmica	57
Figura 16	Micrografías SEM del carbón activado (CA) con aumentos de (a) 1000X y (b) 400X	59
Figura 17	Micrografías SEM del carbón activado oxidado (ACA) con aumentos de (a) 400X y (b) 1000X	60
Figura 18	Micrografías SEM del carbón activado impregnado con Cu reducido a 400°C (CACu10 %-400) con aumentos de (a) 1000X y (b) 400X	61
Figura 19	Micrografías SEM del carbón activado impregnado con Cu reducido a 500°C (CACu10 %-500) con aumentos de: (a) 3000X y (b) 800X	62
Figura 20	Micrografías SEM del carbón activado impregnado con Cu reducido a 600°C (CACu10 %-600) a los aumentos: (a) 800X y (b) 200X	63
Figura 21	Curva cinética de adsorción del fenol empleando CA como adsorbente. Condiciones de ensayo: masa= 0,02 g; $[Co]=100 \text{ ppm}$ y $pH=3$	64

Figura 22	Curva cinética de adsorción del 4-CF empleando CA como adsorbente. Condiciones de ensayo: masa=0,02 g; $[C]_0=100$ ppm y pH=3.	65
Figura 23	Curva cinética de adsorción del 4-NF empleando CA como adsorbente. Condiciones de ensayo: masa=0,02 g; $[C]_0=100$ ppm y pH=2.	65
Figura 24	Correlación de los datos experimentales de la adsorción del fenol sobre CA con el modelo de pseudo primer orden.	70
Figura 25	Correlación de los datos experimentales de la adsorción del 4-CF sobre CA con el modelo de pseudo primer orden.	70
Figura 26	Correlación de los datos experimentales de la adsorción del 4-NF sobre el CA con el modelo de pseudo primer orden.	71
Figura 27	Correlación de los datos experimentales de la adsorción del fenol sobre el carbón activado CA con el modelo de pseudo segundo orden.	72
Figura 28	Correlación de los datos experimentales de la adsorción del 4-clorofenol sobre el carbón activado CA con el modelo de pseudo segundo orden	73
Figura 29	Correlación de los datos experimentales de la adsorción del 4-nitrofenol sobre el carbón activado CA con el modelo de pseudo segundo orden.	73
Figura 30	Correlación de los datos experimentales de la adsorción del fenol sobre el carbón activado CA empleando el modelo de difusión intraparticular.	74
Figura 31	Correlación de los datos experimentales de la adsorción del 4-CF sobre CA empleando el modelo de difusión intraparticular.	75
Figura 32	Correlación de los datos experimentales de la adsorción del 4-NF sobre CA empleando el modelo de difusión intraparticular	75
Figura 33	Variación de la capacidad de adsorción de fenol, 4CF y 4-NF (mg/g) en CA en función del pH inicial de la solución.	76
Figura 34	Variación de la fracción de las especies protonada y desprotonada para: (A) fenol; (B) 4-CF y (C) 4-NF	78
Figura 35	Capacidad de adsorción q_e (mg/g) de CA vs cantidad de masa (g) por litro de solución en la adsorción del fenol, 4-CF y 4-NF.	80
Figura 36	Influencia de la masa de adsorbente en el porcentaje de adsorción del fenol, 4-CF y 4-NF.	80
Figura 37	Efecto de la temperatura en la capacidad de adsorción del fenol	82
Figura 38	Efecto de la temperatura en la capacidad de adsorción del 4-CF	82
Figura 39	Efecto de la temperatura en la capacidad de adsorción del 4-NF	83
Figura 40	Cinética de adsorción del fenol con diferentes porcentajes en peso de Cu	84
Figura 41	Cinética de adsorción del 4-CF con diferentes porcentajes en peso de Cu	85
Figura 42	Cinética de adsorción del 4-NF con diferentes porcentajes en peso de Cu	85
Figura 43	Capacidad de adsorción q_e (mg/g) del CACu10 % a diferentes pH de la solución impregnante.	86
Figura 44	Esquema del proceso de impregnación del Cu en carbón activado.	87
Figura 45	Capacidad de adsorción q_e (mg/g) del CACu10 % utilizando diferentes temperaturas de reducción.	89
Figura 46	Capacidad de adsorción q_e (mg/g) del CACu10 %-400 utilizando diferentes concentraciones de HNO_3 (mol/L).	91

Figura 47	Capacidad de adsorción q_e (mg/g) del ACACu10 %-400 utilizando diferentes tiempos de oxidación (h)	96
Figura 48	Capacidad de adsorción q_e (mg/g) del ACACu10 %-400 a diferentes temperaturas de funcionalización	95
Figura 49	Cinética de adsorción de fenol empleando las muestras CA y ACA como adsorbentes	97
Figura 50	Cinética de adsorción de 4-CF empleando las muestras CA y ACA como adsorbentes	97
Figura 51	Cinética de adsorción de 4-NF empleando las muestras CA y ACA como adsorbentes	98
Figura 52	Placas de superficie extendida conteniendo : CACu10 %-500, CA y Control	99
Figura 53	Número de células viables de <i>E. coli</i> en contacto con los diferentes sustratos: Control, CA y CACu10 %-500	100
Figura 54	Isoterma de adsorción del fenol, 4-CF y 4-NF utilizando carbón activado. 0,02 g de CA, 20 mL de solución, 4 h de tiempo de contacto, pH 3 para fenol y 4-CF, pH 2 para el 4-NF y temperatura ambiente.	103
Figura 55	Isoterma de adsorción del fenol, 4-CF y 4-NF utilizando carbón activado impregnado con cobre. 0,02 g de CACu10 %-500, 20 mL de solución, 4 h de tiempo de contacto, pH 3 para fenol y 4-CF, pH 2 para el 4-NF y temperatura ambiente	106
Figura 56	Determinación de la isoterma de adsorción. a) Etapa de agitación de muestras. b) Adsorción de compuestos fenólicos empleando CACu10%-500 con flujo controlado de oxígeno	110
Figura 57	Isoterma de adsorción del fenol con CA, CACu10 %-500 y CACu10 %-500-O ₂ . 0,02 g de cada carbón activado, 20 mL de solución, 4 h de tiempo de contacto, pH 3 y temperatura de 21°C.	111
Figura 58	Posible mecanismo de polimerización coordinada con metales de transición	112
Figura 59	Esquema del acoplamiento oxidativo de fenoles en presencia de oxígeno y catalizado por cobre	112
Figura 60	Isoterma de adsorción del 4-CF con CA, CACu10 %-500 y CACu10 %-500-O ₂ . 0,02 g de cada carbón activado, 20 mL de solución, 4 h de tiempo de contacto, pH 3 y temperatura de 21°C	114
Figura 61	Isoterma de adsorción del 4-NF con CA, CACu10%-500 y CACu10 %-500-O ₂ . 0,02 g de cada carbón activado, 20 mL de solución, 4 h de tiempo de contacto, pH 2 y temperatura 21°C	115

ÍNDICE DE TABLAS

		Página
Tabla 1.	Diferencias entre la adsorción física (fisorción) y química (químisorción)	9
Tabla 2.	Modelos de isotermas.	16
Tabla 3.	Propiedades físicas y químicas del fenol	22
Tabla 4.	Propiedades físicas y químicas del 4-nitrofenol	23
Tabla 5.	Propiedades físicas y químicas del 4-clorofenol	24
Tabla 6.	Relación de bases utilizadas para la titulación Boehm	32
Tabla 7.	Lista de los CA impregnados con cobre y sus correspondientes condiciones de impregnación	41
Tabla 8.	Lista de los CA funcionalizados con sus correspondientes condiciones de preparación	43
Tabla 9.	Rendimiento de los carbones activados impregnados con Cu con diferente: pH, porcentaje en peso de Cu y temperaturas de reducción térmica	45
Tabla 10.	Rendimiento de los carbones activados funcionalizados, impregnados con 10 % en peso de Cu y con diferente: concentración de ácido, tiempo y temperatura de funcionalización.	45
Tabla 11.	Grupos ácidos superficiales presentes en CA, ACA y CACu10 % con tres diferentes temperaturas de reducción ($\text{mmol H}^+/\text{g}$)	50
Tabla 12.	Parámetros texturales de los carbones impregnados con y sin cobre	55
Tabla 13.	Composición elemental de carbón activado (CA) determinado por EDX	57
Tabla 14.	Comparación de los tiempos de equilibrio para la adsorción de compuestos fenólicos empleando diferentes materiales porosos	66
Tabla 15.	Propiedades de los compuestos fenólicos	67
Tabla 16.	Valores de HOMO adsorbente-LUMO adsorbato determinadas por Hyperchem 7.	68
Tabla 17.	Constantes del modelo de pseudo primer orden para la adsorción de fenol, 4-CF y 4-NF, respectivamente, sobre CA.	71
Tabla 18.	Constantes del modelo de pseudo segundo orden para la adsorción de fenol, 4-CF y 4-NF, respectivamente, sobre CA.	72
Tabla 19.	Constante del modelo de difusión intraparticular para la adsorción de fenol, 4-CF y 4-NF, respectivamente, sobre CA.	75
Tabla 20.	Fracciones de la especie desprotonada para el fenol, 4-CF y 4-NF a pH ácidos	77
Tabla 21.	Especies de cobre presentes en la superficie del carbón activado a diferentes temperaturas de reducción	88
Tabla 22.	Capacidad de adsorción (q_e) de los compuestos fenólicos utilizando	93

	carbones activados funcionalizados con diferentes concentraciones de HNO ₃ e impregnados con Cu (10 % en peso). (T°funcionalización=ambiente; Tiempo funcionalización= 6 h)	
Tabla 23.	Variación de la capacidad de adsorción (q _e) de los compuestos fenólicos utilizando carbones activados funcionalizado con diferentes tiempos e impregnados con Cu (10 % en peso). (T°oxidación= ambiente; [HNO ₃]=1 mol/L)	94
Tabla 24.	Variación de la capacidad de adsorción (q _e) de los compuestos fenólicos utilizando carbones activados funcionalizados con diferentes temperaturas y posteriormente impregnados con Cu (10 % en peso).(Tiempo de oxidación:6 h; [HNO ₃]:1 mol/L)	95
Tabla 25.	Número de células viables de <i>E. coli</i> en contacto con los diferentes sustratos y valor de la actividad antibacteriana: Control, CA y CACu10 %-500	100
Tabla 26	Parámetros y coeficientes de correlación de los modelos de las isothermas de Langmuir, Freundlich, Temkin, Redlich Peterson y Toth para la adsorción de fenol, 4-CF y 4-NF, utilizando carbón activado CA como material adsorbente.	105
Tabla 27	Parámetros y coeficientes de correlación de los modelos de las isothermas de Langmuir, Freundlich, Temkin, Redlich Peterson y Toth para la adsorción de fenol, 4-CF y 4-NF, utilizando carbón activado CACu10 %-500 como material adsorbente	102
Tabla 28	Parámetros y coeficientes de correlación de los modelos de las isothermas de Langmuir, Freundlich, Temkin, Redlich Peterson y Toth para la adsorción de fenol, 4-CF y 4-NF, utilizando carbón activado CACu10 %-500-O ₂ como material adsorbente	116

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, existe un creciente interés por la mejora en la calidad de vida de las poblaciones, sumada a la reducción de las emisiones de productos contaminados al medio ambiente. Sin embargo, aún existe evidencia de la contaminación en medio acuoso por la presencia de compuestos fenólicos provenientes de los efluentes de diversas industrias como la farmacéutica, la industria del acero y los pesticidas, los cuales son vertidos de forma incontrolada al agua y causan un efecto muy perjudicial en la calidad de la misma [1].

En el Perú, el aumento de la producción del acero, que llegó hasta las 11,6 millones de toneladas en el año 2016 [2], incrementó la producción de coque, cuya elaboración conlleva a la formación de una gran cantidad de aguas residuales, las cuales contienen altas concentraciones de fenol y de otras sustancias tóxicas [3].

De la misma manera, se detectó la presencia de 4-clorofenol en los productos antisépticos de uso común y un exceso de 4-nitrofenol en las tierras de cultivo y en las aguas de regadío por el uso incontrolado de pesticidas como el Parathion [4].

La toxicidad de los compuestos fenólicos depende de las propiedades estructurales y químicas de estos compuestos, así como de la sensibilidad de los organismos sobre los que actúa.

En lo que se refiere a la naturaleza química, su toxicidad está en función del tipo de compuesto, así como de la posición de los grupos sustituidos en el anillo bencénico [5]. Se atribuye un mayor grado de toxicidad a aquellos grupos sustituyentes aceptores de electrones frente a los donadores de electrones. Entre los grupos aceptores se puede mencionar al grupo nitro como el de mayor preponderancia, por lo que los nitrofenoles tienen un mayor grado de toxicidad, seguido de los clorofenoles.

En cuanto a la posición relativa del grupo sustituyente, la toxicidad sigue la siguiente relación: *para-* > *meta-* > *orto-*, respecto al grupo hidroxilo del fenol, de acuerdo a esto el 4-nitrofenol se considera un compuesto tóxico prioritario, entre los compuestos fenólicos monosustituidos, junto con el 4-clorofenol.

Adicionalmente, la Agencia de Protección Ambiental de EE.UU. (USEPA) [6], considera al fenol y al 4-nitrofenol dentro de los 21 compuestos fenólicos contaminantes prioritarios, no solo por la toxicidad sino también por su frecuencia de aparición y persistencia. De igual forma, el Consejo de la Unión Europea (CEE, 1985) incluye al 4-clorofenol en la lista de los 9 contaminantes fenólicos de carácter prioritarios.

El 4-nitrofenol causa problemas cutáneos (corto tiempo), su ingesta o inhalación causa dolor de cabeza, somnolencia, náusea y cianosis (coloración azul en labios, orejas y uñas).

Los clorofenoles son tóxicos a concentraciones menores de 1 $\mu\text{g/L}$, pues inactivan las proteínas celulares vitales (incluidas enzimas). En este caso, se produce inicialmente la adsorción de estos a la pared celular, por interacción con enlaces de hidrógeno y luego se difunden dentro de la célula donde permanecen en suspensión y provocan la precipitación de las proteínas.

Los compuestos fenólicos contenidos en el agua pueden provocar efectos nocivos en anélidos, moluscos, crustáceos, equinodermos y peces. Estos organismos concentran en sus tejidos los productos absorbidos a través de las branquias o de la piel. En general, la concentración, la estructura del compuesto, el pH del medio, la velocidad de incorporación, el metabolismo y tipo de derivado sustituido del compuesto fenólico, determinan el grado en que afecta a los organismos, ya sea de manera crónica o por una toxicidad aguda [5].

La USEPA señala que los compuestos fenólicos afectan al hombre por ingestión y por el contacto con la piel. La dosis mínima que puede provocar la muerte es de 140 mg/kg de peso corporal.

Estos compuestos son sustancias mutagénicas que, en altas concentraciones, pueden ser absorbidas por la piel y afectan a los organismos vivos incluso a concentraciones bajas [7].

La Comisión Central de Control de la Contaminación (CPCB, por sus siglas en inglés) y la USEPA han clasificado al fenol, 4-nitrofenol y 4-clorofenol como contaminantes prioritarios, y han establecido límites máximos permisibles de 1 mg /L, 20 $\mu\text{g/L}$ y 0,5 mg/L respectivamente [6]. En el Perú, el Ministerio de Ambiente ha establecido como límite máximo permisible 3 $\mu\text{g/L}$ para los compuestos fenólicos presentes en aguas residuales [8]. Todo esto ha motivado la orientación de este trabajo al estudio de la reducción de estos tres compuestos fenólicos en medio acuoso.

En los últimos años, se han realizado diversas investigaciones con el fin de establecer métodos para reducir la contaminación causada por estos compuestos, entre los que se encuentran los métodos electroquímicos [9], la degradación oxidativa [10], la degradación fotocatalítica [11], la adsorción con arcillas modificadas [12], nanoesferas de carbono [13] y carbones activados [14]. La ventaja de los tres primeros métodos es que permiten realizar una descomposición directa, dependiendo del medio. La desventaja del método electroquímico es la pérdida energética debido a la distribución no homogénea de la corriente, el aumento en la caída de tensión y la formación de reacciones secundarias no deseables. El uso de peróxido de hidrógeno en la degradación oxidativa causa un elevado costo de procesamiento. La degradación fotocatalítica presenta la formación de subproductos; por ejemplo, la formación de CO₂, que es uno de los principales causantes del calentamiento global [15], entre otros.

El proceso de adsorción es el método más utilizado para controlar la contaminación causada por residuos inorgánicos y orgánicos (entre estos últimos, están comprendidos los compuestos fenólicos), principalmente por su eficacia, versatilidad, bajo costo y carácter amigable con el medio ambiente, dado que no forma subproductos no deseables. Para su uso se requiere materiales con una alta porosidad y reactividad química. Entre estos materiales, el carbón activado presenta una amplia cantidad de grupos funcionales superficiales, una alta área superficial y una estructura microporosa y mesoporosa interna bien desarrollada, las que le permiten asegurar una gran capacidad de adsorción para retener en su superficie diversos contaminantes metálicos, orgánicos e inorgánicos, los cuales pueden ser más fácilmente manipulables para su disposición final. Adicionalmente, el proceso no produce sustancias secundarias que puedan afectar el medio ambiente de alguna manera.

Si bien los carbones activados tienen una gran cantidad de grupos funcionales ácidos, básicos y neutros, estos no son muy específicos. Por tal razón, con la finalidad de incrementar su selectividad y potenciar su capacidad adsorptiva hacia los compuestos fenólicos que se desean estudiar, el carbón activado se debe modificar estructuralmente adicionando sobre su superficie diferentes tipos de sustancias, entre las cuales se incluyen metales de transición tales como el cobalto (Co), manganeso (Mn), níquel (Ni), hierro (Fe), cromo (Cr), vanadio (V) y cobre (Cu) [16]. De esta forma, en la superficie del material se

pueden crear nuevos sitios activos que permiten la remoción de compuestos orgánicos. Esto se ha evidenciado en trabajos donde la presencia de metales aumentó la capacidad adsorptiva de los carbones utilizados [17, 8, 19, 20].

A nivel mundial, la materia prima principal utilizada para la producción de carbón activado es la cáscara de coco. Así, una muestra de ello es que el Perú importa el 95 % de carbón activado (1354 toneladas anuales) para el consumo interno, principalmente producido a partir de la cáscara de coco [21]. Diversas investigaciones han demostrado que otros materiales lignocelulósicos oriundos de nuestro país pueden ser utilizados como materia prima adecuada para la producción de carbón activado; por ejemplo, es posible usar pepa de níspero [22], tallos de eucalipto [23] y cáscara de castaña [24]. La propuesta de utilizar las semillas de aguaje provenientes del Departamento de Ucayali como materia prima, se convierte en una alternativa interesante para la producción de carbón activado.

Por otro lado, el Perú es un país minero por excelencia, cuyo principal referente es el cobre. En el 2016, el Perú desplazó a China del segundo lugar en la producción mundial de este metal, y solo es superado actualmente por Chile [25]. De esta forma, la producción nacional de cobre alcanzó los 2,2 millones de toneladas métricas finas (TMF) [26]. Chile desde 1976 creó la Comisión Chilena del Cobre (CODELCO), para desarrollar proyectos de investigación enfocados a la aplicación del cobre, para, de esta manera, mantener la hegemonía mundial en la producción de este metal. En nuestro país no hay todavía una institución similar, razón por la que esta investigación es pertinente y de interés actualmente, porque se pretende obtener un material que contenga cobre para su aplicación en la descontaminación de compuestos orgánicos.

Los grupos superficiales ácidos, formados por complejos oxigenados presentes en la superficie de los carbones activados, son esenciales para la incorporación de metales, debido a la función quelante que poseen. En algunos trabajos de investigación sobre la incorporación de metales en carbón activado, se realizaron funcionalizaciones ácidas previas a este proceso, con la finalidad de crear nuevos grupos superficiales ácidos y así mejorar la distribución del metal sobre la superficie del carbón [27, 28]. También existen otros trabajos relacionados con la adsorción de compuestos orgánicos; en estos, el incremento de los grupos ácidos por el efecto de la funcionalización ácida no produjo en los carbones activados un incremento de la capacidad [29]. Otra desventaja que podría

presentar la funcionalización ácida es la disminución del área superficial, la cual influiría en la adsorción de compuestos orgánicos [30]. La presente investigación busca analizar el efecto de la funcionalización ácida del carbón activado, previo a la modificación con cobre, con el objetivo adicional de evaluar la ventaja o la desventaja de este proceso.

Por otra parte, es importante también considerar la posible presencia de bacterias en los efluentes domésticos e industriales provenientes de diversas fuentes infectadas, los cuales en contacto con un material adsorbente (por ejemplo, el carbón activado) pueden disminuir su capacidad de adsorción. Las bacterias tienen una capacidad de reproducción muy rápida y por esta razón, pueden convertir un material poroso y adsorbente en un posible foco de contaminación. En la actualidad, existen trabajos en los que se utilizan carbones activados impregnados con plata, con el propósito de inhibir el desarrollo bacteriano [31]. El carbón resultante es denominado bacteriostático.

Existen escasos trabajos de investigación que presenten evidencia sobre la propiedad bacteriostática del carbón activado modificado con cobre [32]. Sin embargo, diversos investigadores han demostrado, utilizando los criterios exigidos por la USEPA, que superficies no porosas que contienen cobre o sus aleaciones son capaces de eliminar en horas el 99,9 % de bacterias patógenas puestas en contacto, entre ellas *Escherichia coli*. [33].

Aunado a esto, se suma el gran impacto económico que significaría la sustitución de la plata por el cobre. El precio del cobre es de US\$ 2,52 por libra, mientras que el de la plata es de US\$ 275,04 por libra [34].

El análisis de este trabajo se centra en la modificación del carbón activado con cobre para incrementar su capacidad de adsorción hacia los compuestos fenólicos, y mostrar evidencia de la propiedad bacteriostática del material.

FORMULACIÓN DEL PROBLEMA

El incremento de la actividad industrial favorece la economía de un país; sin embargo, en cierta medida también se ve incrementada la contaminación, a causa del vertido irresponsable de los efluentes industriales, por ello es importante el tratamiento de descontaminación previo a su disposición. Dentro del grupo de los contaminantes orgánicos se encuentra el fenol, 4-nitrofenol y 4-clorofenol, que han sido clasificados por la Agencia de Protección Ambiental (USEPA) como contaminantes potencialmente tóxicos, incluso en bajas concentraciones. En la actualidad, aún persiste este problema ambiental. El tratamiento de efluentes contaminados por compuestos orgánicos, mediante el uso de un proceso de adsorción es una buena alternativa por su eficacia, versatilidad, bajo costo y porque no genera subproductos no deseados que afecten el medio ambiente.

Para el desarrollo de este proceso es importante utilizar materiales porosos, eficientes, selectivos y de bajo costo (este último punto es altamente recomendable). Considerando este aspecto, se plantea en la presente investigación el uso de carbones activados preparados a partir de la semilla de aguaje y modificado con cobre. La interrogante que se desprende de la preparación de este material es cuáles son las condiciones más adecuadas que deben detectarse para la incorporación del cobre y su posterior aplicación tanto en la remoción de compuestos fenólicos como en la inactivación de bacterias que pueden estar presentes en el efluente. Para esto se plantea estudiar el efecto de aplicar una funcionalización ácida previa a la modificación del carbón activado y encontrar los parámetros de preparación más adecuados (cantidad de cobre incorporado, pH de la solución impregnante y temperatura de reducción). Adicionalmente, se analizará el efecto de las condiciones en que se lleva a cabo la adsorción (pH de la solución, cantidad de adsorbente, temperatura de adsorción y la presencia de oxígeno molecular disuelto), evaluando además la influencia de los grupos $-\text{NO}_2$ y $-\text{Cl}$ del adsorbato y evidenciando paralelamente la propiedad bacteriostática del carbón modificado con cobre en contacto con las cepas de la bacteria *Escherichia coli*.

2. OBJETIVOS

Principal:

Mejorar la capacidad de adsorción de compuestos fenólicos (fenol, 4-nitrofenol y 4-clorofenol) y evidenciar la capacidad bacteriostática del carbón activado modificado con cobre.

Específicos:

1. Preparar carbón activado a partir de semillas de aguaje mediante activación química utilizando H_3PO_4 como agente activante.
2. Estudiar el efecto de los parámetros de adsorción (temperatura, pH de la solución y masa de adsorbente) en la adsorción del fenol, 4-nitrofenol y 4-clorofenol.
3. Determinar el efecto de la funcionalización ácida en la adsorción del fenol, 4-nitrofenol y 4-clorofenol.
4. Caracterizar los carbones activados funcionalizados e impregnados con cobre para establecer sus características texturales y estructurales.
5. Estudiar el efecto de la presencia de oxígeno molecular en la adsorción de los compuestos fenólicos.
6. Evaluar la propiedad bacteriostática del carbón activado modificado con cobre.
7. Realizar el estudio cinético y en condiciones de equilibrio del proceso de adsorción del fenol, 4-nitrofenol y 4-clorofenol.

3. Marco Teórico

3.1 Adsorción

La adsorción se define como un proceso que involucra el incremento de la concentración de masa del adsorbato (gas o líquido) en la superficie de un material adsorbente (generalmente un sólido) [35]. Este proceso puede ocurrir en la región entre dos fases, conocida como interfase y puede ser del tipo gas-sólido o líquido-sólido.

Adicionalmente, la adsorción es el resultado de la aparición de fuerzas moleculares en la superficie del adsorbente. Cuando este se pone en contacto con la fase líquida o gaseosa, se producen interacciones para compensar las fuerzas moleculares, mediante la atracción y retención de las moléculas presentes en dichas fases. El mecanismo del proceso de adsorción ocurre en tres etapas consecutivas:

1. Transferencia de masa externa o difusión externa. En esta fase el adsorbato se aproxima a la superficie externa del adsorbente.
2. Transferencia de masa interna o difusión interna. El adsorbato migra a través de la estructura porosa del adsorbente hacia los sitios activos ubicados en la superficie interior de los poros del adsorbente.
3. Se produce la adsorción propiamente dicha, donde el adsorbato queda retenido en los sitios activos. Una vez adsorbida la molécula, esta puede moverse sobre la superficie de poro a través de la difusión superficial.

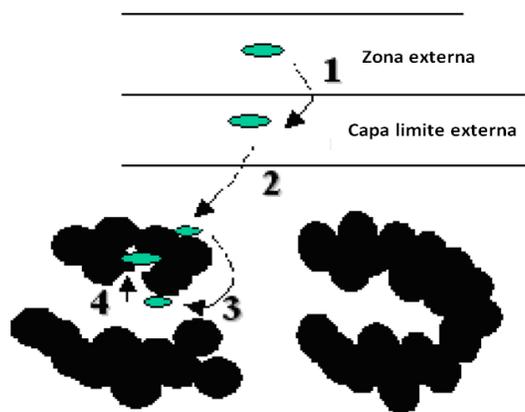


Figura 1. Esquema del mecanismo de adsorción del adsorbato a través de la estructura microporosa del adsorbente [36].

El adsorbato a menudo forma una sola capa sobre la superficie del adsorbente, pero también puede formar varias capas. Por lo tanto, al ser un fenómeno que sucede en la superficie ocurrirá que, mientras mayor sea el área superficial disponible en el adsorbente, mayor adsorción se puede producir [37].

De acuerdo con la naturaleza del proceso de adsorción existen dos tipos:

- a. Adsorción física o fisisorción. Este proceso es reversible e involucra interacciones físicas débiles como las fuerzas electrostáticas y las fuerzas de Van der Waals, entre las moléculas del adsorbato y las presente en la superficie del adsorbente.
- b. Adsorción química o quimisorción. Este proceso, por lo general es irreversible y específico, es el resultado de una fuerte interacción química (del mismo tipo de un enlace químico) entre la superficie del material adsorbente y el adsorbato formando una monocapa. En muchos procesos ambos tipos de adsorción ocurren a la vez. En la tabla 1, se muestran las diferencias entre fisisorción y quimisorción.

Tabla 1. Diferencias entre la adsorción física (fisisorción) y química (quimisorción)

Adsorción física	Adsorción química
Se forma una monocapa o multicapa	Se forma una monocapa
Enlaces débiles. Interacciones de Van der Waals y fuerzas electrostáticas	Enlaces fuertes del mismo tipo que un enlace químico
Bajo calor de adsorción (del orden de 2 o 3 veces el calor latente de vaporización). $\Delta H=20-40$ kJ/mol	Alto calor de adsorción (del orden del calor de una reacción química). $\Delta H=200-400$ kJ/mol
Se produce a temperaturas bajas. Es reversible y las especies que interaccionan mantienen su estructura.	Se produce en un amplio intervalo de temperaturas. Es irreversible y específico, donde las especies que interaccionan pueden cambiar su forma.
No hay transferencia de electrones pero puede producirse la polarización del adsorbato.	Hay transferencia de electrones, con formación de enlace entre el adsorbato y el adsorbente.
La fisisorción no presenta especificidad en cuanto a los sitios de adsorción.	La quimisorción se lleva a cabo en puntos específicos de la superficie del adsorbente

3.1.1 Adsorción de compuestos orgánicos

La adsorción de compuestos orgánicos constituye un proceso especial, que no se incluye estrictamente dentro de la adsorción física o la química [38]. Esta se realiza entre elementos estructurales identificables (grupos funcionales) del adsorbato y del adsorbente. Así, una adsorción específica puede ocurrir entre compuestos aromáticos con grupos hidroxilos, cloruros, nitros, etc., sobre la superficie de un carbón activado.

Bajo ciertas condiciones experimentales aparecen las interacciones electrostáticas debido a que el adsorbato es un electrolito que está disociado o protonado. Estas interacciones, que pueden ser atractivas o repulsivas, dependen de las densidades de carga del adsorbente y del adsorbato y de la fuerza iónica de la solución.

Las interacciones no electrostáticas son siempre atractivas e incluyen las fuerzas de Van der Waals y las interacciones hidrófobas. Los factores que influyen en el proceso de adsorción son las características del adsorbente y del adsorbato, la química de la disolución y la temperatura [39].

La adsorción de electrolitos orgánicos es un proceso complicado, puesto que se produce una combinación entre interacciones electrostáticas y no electrostáticas. Es decir, las fuerzas de interacción no son solo entre el adsorbente y el adsorbato, sino que también pueden involucrar las fuerzas de interacción entre adsorbente-disolvente y adsorbato-disolvente.

3.1.2 Factores que afectan la adsorción de compuestos orgánicos

La capacidad de adsorción de compuestos orgánicos en fase acuosa depende de una serie de factores [40, 41], entre los que es posible mencionar los siguientes:

- La naturaleza del adsorbente. El tipo de precursor empleado para la preparación de un material adsorbente determina sus características físicas y químicas. La estructura porosa y la presencia de los grupos funcionales, influyen directamente sobre la capacidad de adsorción del material.
- La naturaleza del adsorbato. La presencia de grupos sustituyentes tales como $-\text{CH}_3$, $-\text{Cl}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$, en el adsorbato, produce cambios en la solubilidad, en el carácter ácido y en el carácter nucleofílico [42].
- Las condiciones de operación o de adsorción, son las que a continuación se mencionan:

- El pH de la solución. Este determina la carga superficial del adsorbente y la posible disociación o protonación de los adsorbatos y de los compuestos orgánicos.
- La concentración del compuesto que se desea eliminar. La cantidad de adsorbente requerida es directamente proporcional a la concentración. Así, cuánto más alta sea la concentración del adsorbato será necesario más cantidad de adsorbente.
- Presencia de otros compuestos orgánicos, los cuales pueden competir con el adsorbato por los lugares de adsorción disponibles.
- La temperatura de adsorción, la cual está asociada con la solubilidad de los adsorbatos.

3.2 Cinética de la adsorción

La cinética de la adsorción describe la velocidad con la que cambia la concentración del adsorbato con el tiempo hasta llegar al equilibrio. La velocidad de adsorción está normalmente limitada por los mecanismos de transporte de masa y por las propiedades del adsorbente y adsorbato. La cinética de adsorción puede ser ajustada a tres modelos principalmente, los cuales son descritos a continuación.

3.2.1 Modelo de pseudo primer orden

Este modelo está basado en la adsorción física del adsorbato sobre el adsorbente [43]. La forma linealizada de la ecuación es:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1)$$

Donde:

q_e : Capacidad de adsorción o concentración del adsorbato en el sólido en condición de equilibrio (mg/g)

q_t : Capacidad de adsorción o concentración del adsorbato en el sólido en un tiempo t (mg/g)

k_1 : constante de velocidad del modelo de pseudo primer orden (min^{-1})

t : tiempo de adsorción (min).

3.2.2 Modelo de pseudo segundo orden

Se basa en la quimisorción del adsorbato sobre la superficie de materiales adsorbentes microporosos y mesoporosos en fase líquida [44]. La forma linealizada de este modelo es:

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

Donde:

q_t : Capacidad de adsorción en el tiempo t (mg/g)

t : Tiempo de adsorción (min)

q_e : Capacidad de adsorción en el equilibrio (mg/g)

k_2 : Constante de velocidad del modelo de pseudo segundo orden (g/mg.min)

3.2.3 Modelo de difusión intraparticular

El modelo de difusión intraparticular fue desarrollado por Weber y Morris [45], el cual se basa tanto de las características físicas y químicas del adsorbente como del proceso de transporte de masa.

Es bien sabido que el proceso de adsorción ocurre básicamente en tres etapas:

- Transporte del adsorbato a través de la interfase líquido-sólido hacia la superficie exterior del adsorbente
- Transporte del adsorbato hacia el interior de los poros del adsorbente, denominada también difusión intraparticular.
- Adsorción del adsorbato en los centros activos del adsorbente

La expresión linealizada de la ecuación propuesta por Weber para el modelo de difusión intraparticular es:

$$q_t = k_{dif} t^{0.5} + B \quad (3)$$

Donde:

q_t : Cantidad de compuesto fenólico adsorbido por gramo de carbón activado en un tiempo t (mg/g)

k_{dif} : Constante del modelo de difusión intraparticular (mg/g.min^{0.5})

t : Tiempo de adsorción (min)

La gráfica q_t vs $t^{0.5}$ representa las diferentes etapas de adsorción. La curva inicial corresponde a la difusión externa (interfase sólido-líquido) y el siguiente tramo de la gráfica se asocia a la difusión interna. K_{dif} , donde se puede calcular la pendiente. El valor del intercepto con el eje de las ordenadas, B , representa el límite de la capa de transferencia de masa adsorbato-adsorbente [46].

3.3 Isotermas de adsorción en un sistema sólido-líquido

En general se puede definir una isoterma como una función matemática que proporciona información sobre la cantidad de adsorbato que puede ser retenido sobre el adsorbente en el equilibrio.

Las isotermas se obtienen graficando a temperatura constante, la capacidad de adsorción (q_e), expresado en mg/g en función de la concentración del adsorbato en el equilibrio (C_e) en mg/L.

Tipos de isotermas de adsorción

La clasificación más utilizada de las isotermas de adsorción en un sistema sólido-líquido es la propuesta por Giles [47], que divide a las isotermas en cuatro clases en función de la forma del tramo inicial de las mismas, y en varios subgrupos dependiendo del tramo final.

- a) Isotherma clase S. Esta isoterma forma una curva sigmoidea, razón por la cual la adsorción se ve favorecida al inicio y a medida que aumenta la concentración de la fase líquida presenta un punto de inflexión, como resultado de dos mecanismos opuestos. Este hecho se presenta debido a asociaciones colaterales entre las moléculas adsorbidas (adsorción cooperativa). Se produce este tipo de isotermas cuando existe una moderada atracción intermolecular entre el adsorbato y el adsorbente, y se produce una fuerte competencia por los centros de adsorción con las moléculas de disolvente o de otros adsorbatos.

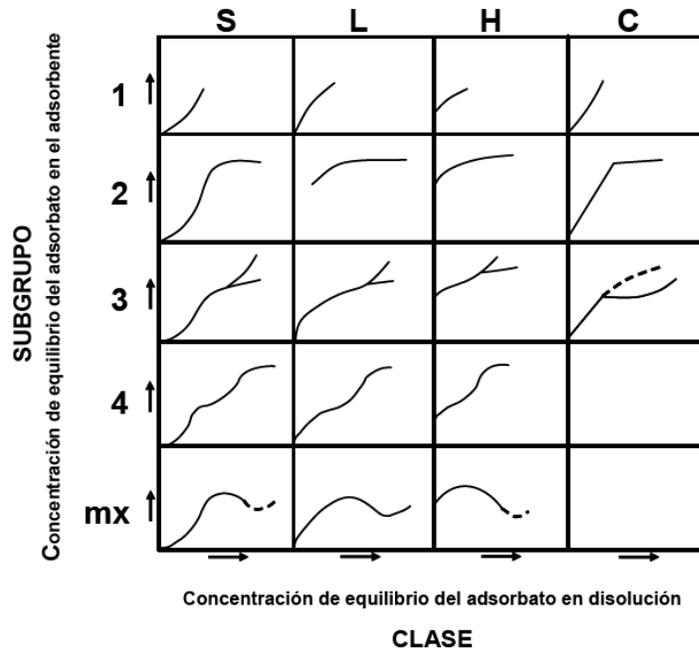


Figura 2. Clasificación de Giles de las isothermas de adsorción en un sistema sólido líquido. [47]

- b) Isotherma clase L. Esta isoterma tiene una forma cóncava respecto al eje de abscisas. Esta característica determina que, a medida que aumenta la concentración del adsorbente en el equilibrio en la fase líquida, la cantidad adsorbida aumenta más lentamente y sugiere una saturación progresiva del sólido cuando llega a una estabilización (formación de una meseta) o puede no observarse una capacidad límite de adsorción (no presenta meseta), y la curva sigue incrementándose con el aumento de la concentración del adsorbato.
- c) Isotherma clase H (o de alta afinidad). Es un caso especial del tipo L con una pendiente inicial muy pronunciada. El soluto tiene una fuerte afinidad hacia la fase sólida que, en disoluciones diluidas, se encuentra totalmente adsorbido. Se presenta en la adsorción de micelas iónicas o moléculas poliméricas, aunque a veces se puede tratar de iones simples que se intercambian por el adsorbente con otros de mucha menor afinidad. Un ejemplo de este tipo lo constituye la retención de pigmentos sulfonados sobre alúminas.

d) Isotherma clase C (o de partición constante). Esta isoterma presenta una forma lineal hasta alcanzar la capacidad máxima de adsorción lo cual indica que la concentración del compuesto remanente en la solución y la cantidad de adsorbato retenido es constante en el rango de concentraciones en el que se forma la isoterma. En algunos casos, en la fase final se produce un cambio brusco de la forma lineal hacia un tramo horizontal. Este tipo de adsorción indica que el adsorbato presenta mayor afinidad con el adsorbente que con el disolvente. Un ejemplo lo constituye la adsorción de fenoles en disolución acuosa sobre polipéptidos sintéticos.

Subgrupos. La segunda clasificación en subgrupos hace referencia al mecanismo de adsorción. Las curvas del subgrupo 1 representan sistemas en los que la monocapa no ha sido completada. En el subgrupo 2 y los siguientes subgrupos, se puede identificar una meseta de adsorción, que corresponde con el llenado de la monocapa. El aumento posterior representa el desarrollo de la segunda capa, la cual se completa en el subgrupo 4. En el subgrupo mx, se alcanza un punto en el cual las interacciones tipo Van der Waals (adsorbato-adsorbato) sobrepasan las interacciones de tipo adsorbato-adsorbente, de manera que, parte del adsorbato retenido se desorbe de la superficie.

3.3.1 Modelos de isotermas

Para establecer cómo se lleva a cabo el proceso de adsorción en un sistema determinado, es conveniente realizar una correlación de los resultados experimentales con diferentes modelos de isotermas los cuales se han obtenido en base a diferentes mecanismos de adsorción.

Algunos modelos tienen una base teórica (por ejemplo, la isoterma de Langmuir); sin embargo, pueden tener una utilidad experimental limitada solo porque los supuestos implicados en el desarrollo de la relación se aplican, de manera específica, a un número limitado de procesos de adsorción. Otros modelos son más empíricos; es decir, la base teórica es algo incierta, pero son generalmente más aplicables. Los diferentes modelos se aplican en la adsorción de un solo soluto (Freundlich, Temkin, etc.) o de varios solutos a la vez (Langmuir modificado, etc.). Además, los modelos de las isotermas son ecuaciones matemáticas dependientes de los parámetros propuestos por los autores. Por tal motivo una

apropiada aproximación depende de la cantidad de parámetros que se propongan. Existen modelos con dos parámetros (Langmuir, Freundlich, Temkin, etc.), tres parámetros (Redlich-Peterson, Toth, etc.) y otros con más parámetros, pero no muy prácticos en su aplicación. En la tabla 2 se presentan diversos modelos de isotermas.

Tabla 2. Modelos de isotermas. [48]

Isoterma	Ecuación	Forma Linealizada	Ploteo de Datos
Langmuir	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m}$	$\frac{C_e}{q_e}$ vs C_e
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n_L}}$	$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n_L} \ln C_e$	$\ln q_e$ vs $\ln C_e$
Temkin	$q_e = \frac{RT}{b} \ln AC_e$	$q_e = \left(\frac{RT}{b}\right) \ln A + \left(\frac{RT}{b}\right) \ln C_e$	q_e vs $\ln C_e$
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{A_{RP} C_e}{1 + B_{RP} C_e^G}$	$\ln\left(A_{RP} \frac{C_e}{q_e} - 1\right) = G \ln C_e + \ln B_{RP}$	$\ln\left(A_{RP} \frac{C_e}{q_e} - 1\right)$ vs $\ln(C_e)$
Toth	$q_e = \frac{K_T C_e}{(a_T + C_e)^i}$	$\ln\left(\frac{q_e}{K_T}\right) = \ln(C_e) - \frac{1}{i} \ln(a_T + C_e)$	$\ln\left(\frac{q_e}{K_T}\right)$ vs $\ln(C_e)$

Para el presente trabajo de investigación se ha considerado los siguientes modelos de isotermas, los cuales se agrupan considerando 2 ó 3 parámetros.

Los tipos de isotermas con dos parámetros son los propuestos por Langmuir, Freundlich y Temkin.

a) Isoterma de Langmuir. Es un modelo termodinámico que se basa en las siguientes suposiciones:

- La adsorción máxima corresponde a una monocapa saturada de moléculas de soluto sobre la superficie del adsorbente.
- La energía de adsorción es constante y uniforme en la superficie del adsorbente e independiente de la cantidad adsorbida.
- No existe migración de adsorbato sobre la superficie del adsorbente, es decir, no hay interacción con los sitios adyacentes.
- El sólido tiene una capacidad de adsorción limitada (q_{max}) la cual depende del nivel de saturación de la monocapa.

La expresión matemática que adopta este modelo es la siguiente:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4)$$

Donde:

q_e : Capacidad de adsorción en equilibrio (mg/g)

C_e : Concentración en el equilibrio del adsorbato remanente en la disolución (mg/L)

q_m : Capacidad de adsorción que forma una monocapa (mg/g)

K_L : Constante de equilibrio de Langmuir que varía con la temperatura según la ecuación de Van't Hoff.

$$K_L = k_0 e^{\left(\frac{-\Delta H}{RT}\right)} \quad (5)$$

Donde:

k_0 : Constante relacionada con la entropía

ΔH : Entalpía de adsorción J/mol

R : Constante universal de los gases (8,314 J/mol.K)

T : Temperatura (K)

- b) Isoterma de Freundlich. Este tipo de isoterma constituyen un modelo en el que se considera que la superficie no es homogénea, como suponía la ecuación de Langmuir, con la posible formación de multicapas. La ecuación supone que, al aumentar la energía libre de adsorción, el número de centros de adsorción disminuye exponencialmente, y no se desprecia la fuerza de interacción entre las moléculas de adsorbato, supone que los sitios de adsorción más fuertes están ocupados primero y que la fuerza de unión disminuye, con el aumento del grado de ocupación del sitio de adsorción. Estas suposiciones conducen a la expresión matemática siguiente:

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (6)$$

Donde:

K_F y n_F : Parámetros de Freundlich

q_e : Capacidad de adsorción en el equilibrio (mg/g)

C_e : Concentración del soluto remanente en la solución en equilibrio (mg/L)

c) Isoterma de Temkin. El modelo de Temkin representa adecuadamente los datos de adsorción de sistemas sólido-líquido que no siguen el modelo de Langmuir. Se basa en dos hipótesis:

- Asume que el calor de adsorción de todas las moléculas en la capa adsorbida disminuye linealmente con el cubrimiento debido a la repulsión entre el adsorbato-adsorbente.
- Considera que existe una distribución uniforme de las energías de adsorción del adsorbato sobre el adsorbente hasta alcanzar un máximo valor de energía de enlace.

Se representa matemáticamente de la siguiente manera:

$$q_e = \left(\frac{RT}{b} \right) \ln K_{te} C_e \quad (7)$$

Donde:

q_e : Capacidad de adsorción en el equilibrio (mg/g)

C_e : Concentración del soluto remanente en la solución en equilibrio (mg/L)

T : Temperatura absoluta (K)

R : Constante universal de los gases cuyo valor es 8,314J/mol.K,

b : Constante relacionada con el calor de adsorción (J/mol)

K_{te} : Constante de equilibrio de Temkin correspondiente a la máxima energía de enlace (L/mg)

Las isotermas de adsorción con tres parámetros son propuestos por Redlich-Peterson y la de Toth.

d) Isoterma de Redlich-Peterson. Este modelo, debido a su versatilidad, permite representar un sistema de adsorción en equilibrio para un amplio rango de concentraciones y puede ser aplicado tanto para sistemas homogéneos como heterogéneos, toma en cuenta las características de las isotermas de Langmuir y Freundlich en una sola ecuación, indicando que el mecanismo de adsorción es una combinación de ambas isotermas. La ecuación es la siguiente:

$$q_e = \frac{(K_{RT} C_e)}{1 + B_{RT} C_e^G} \quad (8)$$

Donde:

q_e : Capacidad de adsorción en el equilibrio (mg/g)

C_e : Concentración del soluto remanente en la solución en el equilibrio (mg/L)

K_{RT} (L/g), B_{RT} (L/mg) y G son los parámetros de Redlich-Peterson.

El valor de G varía entre 0 y 1, y determina el grado de heterogeneidad de la superficie, siendo más homogéneo al acercarse a 1. De esta manera, la constante G puede caracterizar una isoterma: si G es cercano a 1, la isoterma se aproxima más a la de Langmuir, mientras que, si G es cercano a 0, la ecuación se transforma en la ecuación de Henry.

- e) Isoterma de Toth. El modelo de Toth se utiliza para representar los datos de sistemas con superficie heterogénea. Este modelo se deriva de la teoría de potencial que asume una distribución cuasi-gaussiana; es decir, que la mayoría de los sitios presentan una menor energía con respecto a la energía máxima de adsorción. [49].

$$q_e = \frac{(K_T C_e)}{(a_T + C_e^t)^{1/t}} \quad (9)$$

Donde:

q_e : Capacidad de adsorción en el equilibrio (mg/g),

C_e : Concentración en equilibrio del soluto remanente presente en la solución en el equilibrio (mg/L)

t : Exponente de la isoterma de Toth

K_T (mg/g) y a_T (L/mg) constantes de la isoterma de Toth.

Funciones de Error

Para la evaluación del modelo que presenta el mejor ajuste con los datos experimentales se utiliza el cálculo del coeficiente de regresión lineal (R^2) y la desviación estándar normalizada ($\Delta q_e \%$).

- a) Coeficiente de regresión lineal. Representa el porcentaje de variabilidad en el parámetro dependiente, y se emplea para analizar el grado de ajuste tanto de la isoterma y los modelos cinéticos con los datos experimentales respectivos. Se representa por la siguiente ecuación:

$$R^2 = \frac{\left(q_{e(\text{exp})} - \overline{q_{e(\text{pro})}} \right)^2}{\sum \left(q_{e(\text{exp})} - \overline{q_{e(\text{pro})}} \right)^2 - \left(q_{e(\text{exp})} - q_{e(\text{pro})} \right)^2} \quad (10)$$

Donde:

R^2 : Coeficiente de regresión lineal cuyo valor varía de 0 a 1,

$q_{e(\text{exp})}$: Valor experimental (mg/g),

$q_{e(\text{pro})}$: Valor correspondiente al q_e (mg/g) pronosticado de acuerdo al modelo.

- b) Desviación estándar normalizada. Esta desviación se determina individualmente para evaluar la correlación global y la dispersión de los errores relativos. Esta se calcula de la siguiente ecuación:

$$\Delta q_e (\%) = 100 \sqrt{\frac{\sum \left[\left(q_{e(\text{exp})} - q_{e(\text{pro})} \right) / q_{e(\text{exp})} \right]^2}{N}} \quad (11)$$

Donde:

$q_{e(\text{exp})}$: Valor experimental (mg/g),

$q_{e(\text{pro})}$: Valor correspondiente al q_e (mg/g) pronosticado de acuerdo al modelo,

N : Número de mediciones.

El menor valor obtenido en la desviación estándar normalizada (< 25%) indica el mejor ajuste de los resultados obtenidos experimentalmente con el modelo.

3.4 Compuestos orgánicos en estudio (adsorbatos)

Los compuestos fenólicos son ampliamente usados en la industria, pero que a su vez son potencialmente tóxicos para la salud humana y alteran el equilibrio en los ecosistemas en contacto, incluso en muy bajas concentraciones [50]. Por esta razón, en los últimos años, se han realizado diversas investigaciones con el fin de reducir la contaminación causada por estos compuestos. En el Perú, el incremento de la actividad industrial, observado en los diez últimos años, ha favorecido la economía del país, sin embargo, paralelamente se ha incrementado la contaminación asociada al vertido de los efluentes industriales. Un ejemplo de este hecho es la producción del coque utilizado en la metalurgia del acero, el cual genera la formación de aguas residuales con concentraciones considerables de fenoles. Particularmente, el fenol, el 4-nitrofenol y el 4-clorofenol se incluyen en el grupo de los contaminantes orgánicos, los cuales han sido clasificados por la Agencia de Protección Medioambiental de los Estados Unidos (USEPA) y la Organización Panamericana de la Salud (OPS) como contaminantes prioritarios. Esta clasificación se ha realizado considerando los siguientes criterios [51]:

- a) Indicación o sospecha de peligro para la salud humana;
- b) Grado probable de producción y empleo;
- c) Potencial de persistencia en el medio ambiente;
- d) Potencial de acumulación en la biota y en el medio ambiente; y
- e) Tipo y magnitud de las poblaciones que probablemente estarán expuestas.

a) Fenol

El fenol es considerado uno de los principales compuestos aromáticos derivados del benceno que ha sido sintetizado por el hombre. En la actualidad la producción del fenol se realiza mediante la alquilación del benceno con propileno para dar cumeno (isopropilbenceno), el cual se oxida con aire y da hidroperóxido de cumeno; a su vez este, al ser tratado con ácido, se transforma en fenol y acetona. Esta síntesis se representa en la figura 3.

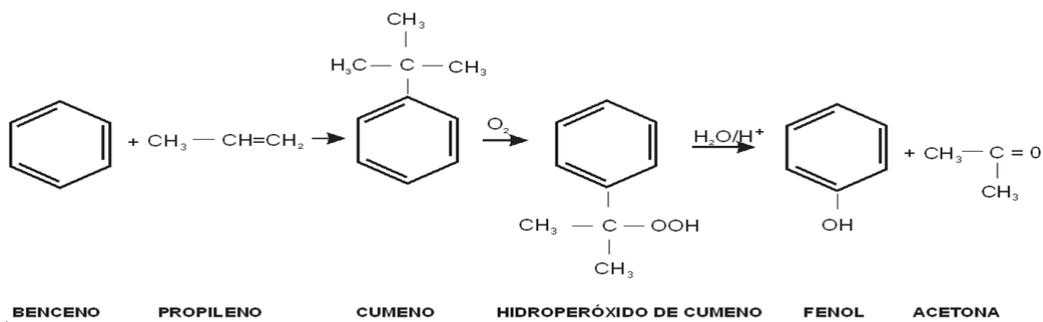


Figura 3. Síntesis de fenol. Adaptada de [52]

El fenol es usado en diferentes industrias tales como: petroquímica, farmacéutica, refinerías de aceite, pesticidas y colorantes. En la tabla 3 se muestra las propiedades físicas y químicas del fenol.

La Unión Europea clasifica al fenol como un mutágeno categoría 3, es decir, es un compuesto a partir del cual se producen otras sustancias que pueden provocar cáncer.

El fenol tiene un límite máximo permisible de 1 mg/L establecido por la USEPA. Los estándares aprobados son aplicables a los cuerpos de agua de un territorio en su estado natural y son obligatorios en el diseño de las normas legales y en las políticas públicas, de manera que constituyen un referente obligatorio en el diseño y aplicación de todos los instrumentos de gestión ambiental.

Tabla 3. Propiedades físicas y químicas del fenol [53]

Nombre	Fenol
Fórmula molecular	C ₆ H ₆ O
Masa molar (g/mol)	94,1
Dimensión molecular (Å)	5,76 x 4,17
Solubilidad en agua a 25 °C (g/L)	83
pKa	9,89
Punto de fusión (°C)	43
Punto de ebullición (°C)	181,7
Densidad relativa (20 °C)	1,0722
Potencial de oxidación crítica (V)	1,089

b) 4-nitrofenol (4-NF)

Los nitrofenoles son compuestos fenólicos de gran importancia industrial ya que se emplea en la síntesis de explosivos, fármacos, pesticidas, colorantes y conservantes de la madera [52]. El 4-NF es tóxico y persistente, ya que puede contaminar el ambiente a través del vertido de los efluentes líquidos industriales, agrícolas y hospitalarios no tratados [54]. La USEPA ha establecido como límite máximo permisible del 4-NF el valor de 20 µg/L.

Un plaguicida muy conocido es el parathion, el cual produce 4-NF al descomponerse. Este fue discontinuado en su forma de emulsión concentrada, pero sí es permitido en la forma de un polvo soluble con el nombre comercial de Folidol 2,5 % [55]. En la tabla 4 se muestra las propiedades físicas y químicas del 4-NF.

Tabla 4. Propiedades físicas y químicas del 4-nitrofenol [53]

Nombre	4-nitrofenol
Fórmula molecular	C ₆ H ₅ O ₃ N
Masa molar (g/mol)	139,1
Dimensión molecular (Å)	6,84 x 4,17
Solubilidad en agua a 25 °C (g/L)	17
pKa	7,15
Punto de fusión (°C)	114,9
Punto de ebullición (°C)	279
Densidad relativa (40 °C)	1,4790
Potencial de oxidación crítica (V)	1,433

c) 4-clorofenol (4-CF)

El fenol reacciona con el cloro del agua y produce clorofenoles. Una cantidad importante de clorofenoles se puede obtener a partir de los procesos de cloración, blanqueo del papel y en los procesos de mantenimiento y limpieza de las torres de refrigeración de las centrales hidroeléctricas [52]. Estas sustancias son tóxicas a concentraciones superiores de 1 µg/L [52]. La combustión de materiales contaminados con clorofenoles puede generar la formación de dioxinas y/o dibenzofuranos [56], que son los productos químicos de

mayor toxicidad existentes en la actualidad, al igual que el benzo (a) pireno cuyo límite permisible en agua es 0,0007 mg/L [8]. La USEPA ha establecido como límite máximo permisible del 4-CF el valor de 0,5 mg/L. En la tabla 5 se muestra las propiedades físicas y químicas del 4-CF.

Tabla 5. Propiedades físicas y químicas del 4-clorofenol [53]

Nombre	4-clorofenol
Fórmula molecular	C ₆ H ₅ OCl
Masa molar (g/mol)	128,6
Dimensión molecular (Å)	6,47 x 4,17
Solubilidad en agua a 25 °C (g/L)	27
PKa	9,37
Punto de fusión (°C)	43
Punto de ebullición (°C)	220
Densidad relativa (20 °C)	1,30
Potencial de oxidación crítica (V)	1,094

3.5 Carbones activados (adsorbentes)

El concepto de carbón activado se aplica a una serie de materiales carbonosos, cuyas principales características son su alta porosidad, su elevada superficie específica y su reactividad química que le permite retener o adsorber una gran variedad de gases y sustancias dispersas en líquidos [23].

Los carbones activados son materiales amorfos constituidos por capas desordenadas de carbono, formadas a partir de materiales con alto contenido de este elemento, llamados precursores y mediante una activación química o física.

En un carbón activado las propiedades texturales (formadas por intersticios y poros), así como las propiedades químicas superficiales (conformadas por diferentes grupos funcionales), dependen del precursor utilizado, el método de preparación y los tratamientos posteriores a los que este se somete [22]. Además, cuando un carbón es activado por encima de los 600 °C en ausencia de oxígeno y enfriado en atmósfera inerte, la superficie se carga negativamente y adsorbe preferentemente moléculas ácidas en soluciones acuosas.

Si el carbón es activado a temperaturas inferiores de 500 °C en presencia de oxígeno, la superficie se carga positivamente y este permite la adsorción de moléculas básicas. Cuando los carbones se activan a temperaturas entre 500 y 600 °C, o a temperaturas mayores y con presencia de oxígeno en el enfriamiento, no se ha detectado una preferencia en la adsorción de moléculas ácidas o básicas. [57].

Los principales grupos funcionales presentes en la superficie del carbón activado se presentan en la figura 4. Se evidencia que la mayoría de los grupos son oxigenados: carbonilo, carboxilo, hidroxilo, éter, lactona, quinona, pirona, etc. La presencia de estos grupos funcionales en el carbón se debe a los heteroátomos del material precursor y al medio al que está expuesto el precursor durante la activación.

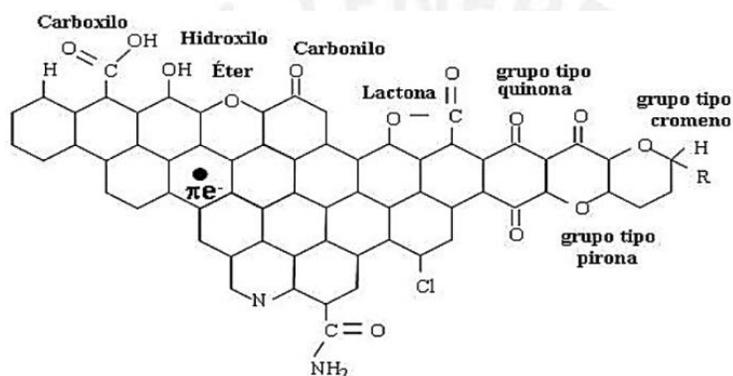


Figura 4. Principales grupos superficiales presentes en un carbón activado. [58].

3.6 Modificación del carbón activado

Se han realizado diversos estudios [32,59,60], en los cuales se compara las ventajas y desventajas de las diferentes metodologías empleadas para modificar la superficie de los carbones activados empleados como adsorbentes para la eliminación de contaminantes en fase acuosa, tanto orgánicos como inorgánicos.

En el caso de la adsorción de los compuestos orgánicos contaminantes, se puede mencionar a la oxidación ácida y la impregnación de metales, como dos procedimientos importantes directamente relacionados con la modificación de la superficie del adsorbente.

3.6.1 Oxidación ácida de los carbones activados

Es conocido que la superficie de los carbones activados puede mostrar características ácidas, básicas o neutras, debido a la variedad de grupos superficiales presentes en el material, por ello, el carbón activado presenta naturaleza anfótera [61]. Sin embargo, esta puede ser modificada tratándolo con ácidos, proceso conocido como funcionalización. Este proceso puede formar grupos funcionales más específicos que le podrían otorgar al carbón activado una mayor selectividad hacia algunas sustancias determinadas [62]. Así, la adsorción química (quimisorción) se debe a la formación de enlaces entre la especie adsorbida y los grupos funcionales superficiales ácidos presentes en los carbones activados. Los metales son incorporados o retenidos en la superficie del carbón activado mediante la formación de complejos debido al atributo quelante que poseen los grupos funcionales tal como se muestra en la ecuación 12:



Donde:

- M^{n+} : Cation en la solución
 $n(-COOH)$: Grupo ácido en la superficie del carbón activado
 $(-COO)_n M$: Complejo formado
 nH^+ : Protones liberados en la solución

La reacción anterior se produce debido al mecanismo de intercambio catiónico, en el cual el catión metálico intercambia sitio con el ion hidrógeno. Esto ha motivado la investigación seleccionada con la modificación de la superficie del carbón activado con el objetivo de aumentar los grupos ácidos superficiales y así aumentar la capacidad de incorporar o retener metales.

Smith et al. [27] impregnaron cobre en un carbón activado para mejorar la capacidad de adsorción de estos. De esta forma determinaron que el tratamiento previo del carbón activado con ácido nítrico mejoró la capacidad de retención del metal, debido a la mejor distribución metálica lograda en la superficie de carbón. Basaron la demostración en pruebas de SEM y EDX, mediante las cuales se evidenció una concentración más homogénea del cobre impregnado en la superficie del carbón activado [28].

En otros trabajos, Moreno et al. [29] detectaron que la oxidación ácida de los carbones activados producía una disminución del área superficial S_{BET} antes de la oxidación. El carbón activado utilizado era altamente poroso ($S_{\text{BET}} = 1400 \text{ m}^2/\text{g}$), después de ser tratado con ácido nítrico, el área superficie del material disminuyó considerablemente ($S_{\text{BET}} = 870 \text{ m}^2/\text{g}$). Un efecto potencial detectado fue que la estructura porosa del carbón activado (principalmente la superficie microporosa) se destruyó parcialmente por el fuerte efecto oxidativo de la solución de ácido nítrico y por lo tanto, no se logró detectar microporos.

Teniendo en cuenta las ventajas y desventajas de la funcionalización ácida, en el presente trabajo de tesis se realizaron pretratamientos de oxidación a los carbones activados antes de impregnar cobre y posteriormente, se evaluó la capacidad adsortiva del carbón resultante en la retención del fenol, 4-NF y 4-CF.

3.6.2 Incorporación de metales de transición en los carbones activados

La incorporación de metales de transición, como cobalto (Co), manganeso (Mn), níquel(Ni), hierro (Fe), cromo (Cr), vanadio (V) y cobre (Cu) [16], sobre sólidos porosos ha creado un creciente interés, debido a la mayor eficiencia observada en estos materiales en los procesos de adsorción [17,63,64]. Por ejemplo, ftalatos procedentes de aguas residuales industriales fueron removidos utilizando carbón activado impregnado con cobre, aumentando en casi dos veces la capacidad de adsorción en comparación con el mismo carbón sin impregnar [65]. En otro trabajo realizado por Moreno et al. [20], se impregnó cobre sobre un carbón activado, previamente tratado con ácido nítrico, y se determinó que la capacidad de adsorción del propanotiol mejoró en un 84 % con respecto al carbón sin impregnar. Este incremento en la capacidad de adsorción fue atribuido a que el cobre proporcionó nuevos sitios activos de adsorción.

Por otro lado, considerando la alta porosidad que presenta los carbones activados estas características los hacen propensos a la colonización por microorganismos, debido principalmente, a que estos carbones son utilizados mayoritariamente en el tratamiento del agua, la cual puede contener una gran diversidad de microorganismos. El efecto principal de la colonización microbiológica es el crecimiento excesivo de bacterias que originan caídas de presiones en el medio acuoso, y pérdidas de sitios activos en el material adsorbente. Por ejemplo, es posible que las bacterias con tamaño entre 0,4 y 20 μm puedan

depositarse y reproducirse sobre la superficie más externa del material poroso. Otros microorganismos, como los virus de menor tamaño (10 a 300 nm), pueden depositarse en los meso y macroporos del carbón.

Una de las razones por las cuales se seleccionó el cobre como material impregnante en el presente trabajo de investigación, fue que este metal presenta una propiedad bacteriostática, [66], por lo que se espera que su incorporación en el carbón activado mejore el tratamiento de las aguas contaminadas con los compuestos fenólicos en estudio.

A continuación, se presentan los diferentes métodos de impregnación de los metales en la superficie de diversos materiales porosos utilizados como soporte.

a) Impregnación por inmersión o con un exceso de disolución. En este método, se pone en contacto el metal en solución con el material que se va a impregnar y el exceso de líquido se elimina por evaporación. La deposición del metal no es fácilmente cuantificado, puesto que la cantidad depositada depende de la relación sólido-líquido. Además, la deposición es muy lenta y por tanto, se requiere varias horas o días para formar una capa de un espesor determinado. Se puede producir una amplia reestructuración de la superficie (uno de estos efectos es la pérdida de área superficial del material), sin embargo, el método puede dar una buena distribución y dispersión del metal. Este método puede funcionar mejor si las interacciones ion-sólido están involucradas.

b) Impregnación seca. Las cantidades requeridas del metal son introducidas de acuerdo con el volumen correspondiente a los poros del material poroso. Este método es el más adecuado para la deposición de las especies metálicas que interactúan muy débilmente con la superficie y que la cantidad no supere el número de sitios de adsorción en el material. Si el número de especies que puede adsorberse en la superficie es más pequeño, se puede producir un mayor efecto atrayente a la salida de los poros, este efecto en la redistribución metálica dentro de los poros puede ser lento.

c) Impregnación a humedad incipiente. El método consiste en poner en contacto el material poroso (soporte) con un volumen de solución impregnante igual al volumen de poros del soporte. Por efecto de las fuerzas capilares, la solución impregnante ingresa en los poros del soporte y se distribuye en un breve periodo de tiempo. Es recomendable usar el soporte

previamente seco para evitar obstrucciones en el llenado de los poros con la solución impregnante, debido a la presencia de aire. Este método se emplea para preparar catalizadores en los que la fase activa está conformada por un material caro y poco abundante. El objetivo de este método es lograr una mayor dispersión sobre la superficie del soporte.

d) Impregnación por percolación. Consiste en que el metal es incorporado por intercambio iónico mediante percolación (paso lento del líquido a través de los materiales porosos) de la solución de impregnación a través de una pequeña columna rellena con el soporte. Hay mucha similitud entre este método y la impregnación con un exceso de solución, sin embargo, la ventaja de la impregnación por percolación es que, mediante este método se alcanza más rápido el equilibrio. Además, es posible seguir el avance del proceso mediante el análisis del efluente, sin embargo, la distribución del metal no es uniforme dado que puede haber diferencias en el grado de deposición a lo largo de la columna rellena con el soporte.

e) Coimpregnación. Este método supone la presencia de dos o varios componentes activos, que son introducidos al mismo tiempo. La dificultad en la coimpregnación es lograr una distribución uniforme y sin segregación de especies.

f) Impregnación sucesiva. En este método, dos o varios componentes activos se introducen en varias etapas secuencialmente y se realiza un secado o calcinación entre cada etapa de impregnación.

g) Precipitación-deposición. Es una técnica especial en la que un elemento activo se deposita sobre un soporte en suspensión. Mediante esta técnica se aprovecha el hecho de que la precipitación en el soporte requiere una sobresaturación más baja que la formación de la nueva fase directamente desde el líquido. Este aspecto es esencial para mantener la sobresaturación en un nivel moderado constante, lo cual se consigue mediante la liberación del agente precipitante de forma continua, o mediante la adición controlada y progresiva del agente precipitante. Esta técnica se utiliza cuando el soporte es poco poroso.

3.6.3 Factores que influyen en la selección del método de impregnación.

Los factores a considerar en la selección de un adecuado método de impregnación son:

- a) Solubilidad del compuesto que contiene al metal. La solubilidad del compuesto (sales, bases y ácidos) puede llegar a limitar la cantidad que puede ser depositada sobre el soporte. Si la solubilidad del compuesto es baja, es posible que se requiera una impregnación en etapas sucesivas para obtener la cantidad deseada sobre el soporte. Por ejemplo, el nitrato de cobre trihidratado, tiene una solubilidad en agua relativamente alta, de 2670 g/L a 20 °C [67], la cual hace que sea una sustancia adecuada para la impregnación de cobre.
- b) Estabilidad de la solución impregnante. Es importante que la solución impregnante sea estable durante la preparación del material, para evitar que la misma precipite o sufra transformaciones indeseables durante la impregnación.
- c) Condiciones de impregnación. Las condiciones en que se desarrolla el proceso de impregnación son importantes, dado que estas pueden modificar el estado superficial del soporte. Por ejemplo, los tipos de sitios donde se adsorbe el compuesto en estudio depende del soporte empleado y de las condiciones del medio.
- d) Presencia de aniones. Otro factor que debe considerarse en la elección de la solución impregnante es que los aniones que acompañan al catión a depositar (Cl^- , NO_3^- , etc.) sean fácilmente eliminables por lavado o calcinación. Por ejemplo, la descomposición térmica del nitrato de cobre se puede llevar a cabo a temperaturas superiores a los 350 °C [28].
- e) Volumen de la solución impregnante. Es necesario determinar el volumen óptimo de la solución impregnante, puesto que un exceso de volumen dificulta la eliminación del solvente y también incrementa el consumo de energía en lograrlo. Si el volumen es muy pequeño, podría ser insuficiente para mojar todo el soporte, en consecuencia, se obtendría una distribución heterogénea de la fase metálica y el método resultaría casi impracticable.

Uno de los objetivos del presente trabajo de investigación es preparar carbones activados impregnados con cobre, por lo que con los factores antes mencionados y en concordancia con las características del carbón y del cobre, se seleccionó el método de impregnación a humedad incipiente para la preparación de los materiales adsorbentes.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Preparación de los carbones activados

Los carbones activados se prepararon a partir de las semillas de aguaje (*Mauritia flexuosa L.f.*) provenientes del Departamento de Ucayali-Perú, por activación química con ácido fosfórico como agente de activación. Inicialmente, el precursor seco fue molido en forma granular y se tamizó hasta obtener un tamaño de partícula uniforme (3-5 mm). La impregnación se llevó a cabo a 85 °C con una solución de ácido fosfórico en una proporción de 0,75 g_{ácido}/g_{precursor}. Después de la impregnación, se aplicó un tratamiento térmico a 600 °C, usando una rampa de calentamiento de 8 °C/ min y con un flujo de nitrógeno de 250 mL/ min. Finalmente, las muestras se lavaron con abundante agua destilada, se secó a 100 °C y se tamizó utilizando una malla con un tamaño de apertura de 0,25 mm. En la figura 5 se presenta el diagrama de flujo de todo el proceso empleado.

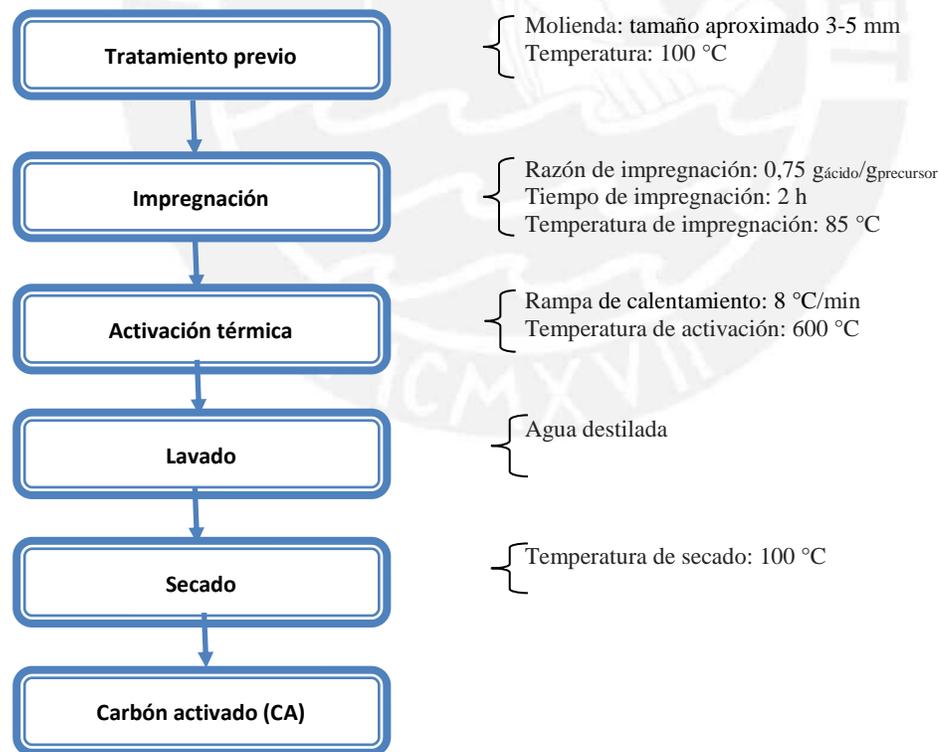


Figura 5. Diagrama de flujo del proceso utilizado para la preparación de carbón activado.

El carbón activado obtenido se denominó:

- **CA:** Carbón activado.

4.2 Caracterización físico-química

4.2.1 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Los grupos funcionales superficiales presentes en las diferentes muestras preparadas fueron determinadas mediante espectrometría infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) utilizando un espectrofotómetro FTIR Perkin Elmer Spectrum 100, ubicado en el laboratorio de Análisis Instrumental de la Sección Química - PUCP.

Se pesó 0,01g de la muestra a analizar, la cual fue pulverizada y mezclada con 0,09 g de KBr (previamente secado a 105 °C) usando un mortero de ágata. La mezcla fue comprimida en una prensa hidráulica utilizando una presión de 128,4 bar hasta obtener una pastilla fina, la cual fue colocada en el espectrofotómetro y analizada en un rango espectral de 4000 a 400 cm^{-1} .

4.2.2 Titulación de Boehm

El método de titulación Boehm, permite determinar los grupos ácidos superficiales presentes en materiales carbonosos, los cuales son neutralizados con bases de diferentes fuerzas. En este método se utilizan tres bases que presentan diferentes fortaleza ácida, esto permitió establecer una clasificación de los grupos ácidos según la función química que tienen (grupos carboxílicos, lactónicos y fenólicos); tal como se muestra en la tabla 6.

Tabla 6. Relación de bases utilizadas para la titulación Boehm [68]

Base	Fuerza de la base	pKa (25 °C)	Grupo Funcional neutralizado
Bicarbonato de sodio (NaHCO ₃)	Débil	6,37	Carboxílico
Carbonato de sodio (Na ₂ CO ₃)	Medio	10,30	Carboxílico, lactónico
Hidróxido de sodio (NaOH)	Fuerte	15,74	Carboxílico, lactónico, fenólico

La estandarización del NaOH (base mas fuerte), se realizó primero utilizando biftalato de potasio, luego esta solución se usó para valorar la solución de HCl, y finalmente ésta se usó para estandarizar las dos bases restantes.

Para los análisis se colocaron 20 mg de la muestra (carbón activado sin y con funcionalización) en 20 mL de las bases (NaOH, NaHCO₃ y Na₂CO₃) cada una a concentración de 0,05 M en matraces erlenmeyer de 200 mL. Los matraces fueron sellados y agitados por 24 h en un agitador magnético (VELP SCIENTIFICA, modelo F20330164).

Después de finalizado el tiempo de contacto las soluciones se filtraron y se valoró por titulación el exceso de base utilizando soluciones de HCl 0,05 M

A partir de la diferencia en la concentración de cada base, antes y después de estar en contacto con el carbón, se determinó la cantidad de grupos ácidos presentes de acuerdo a su fortaleza ácida.

Para las titulaciones se utilizó un potenciómetro SI analytics, modelo 850 con un electrodo SI analytics, modelo BlueLine 14pH, en el que se monitoreó el cambio de pH. Todas las medidas fueron realizadas por duplicado.

4.2.3 Punto de carga cero (pH_{PZC})

El punto de carga cero fue determinado mediante el método de “solución en equilibrio” [69]. Para el análisis se puso en contacto 10 mg de la muestra de carbón con 20 mL de solución HNO₃ 0,1 M a diferentes pH (ajustado con solución de NaOH 0,1 M y HNO₃ 0,1 M) por 24 h en agitación constante, empleando un agitador múltiple (VELP *Scientific Multistiner* 15). Una vez concluido dicho tiempo, las muestras se filtraron utilizando papel filtro Whatman N° 40. Se midió el pH inicial y pH final de las soluciones con las que se construyó una gráfica. El pH_{PZC} es el punto donde la curva obtenida de la diferencia de pH (ΔpH) corta al eje de pH inicial.

4.2.4 Adsorción-desorción de N₂

Los parámetros de textura (área superficial y distribución de poros) fueron evaluados por adsorción-desorción de N₂ a 77 K, en el intervalo de presión relativa desde 0,005 a 1.

Las isotermas de adsorción se obtuvieron graficando el volumen adsorbido de N₂ versus presión relativa (P/P₀). El equipo utilizado para este análisis fue un Gemini VII 2390t

ubicado en el laboratorio de Investigación en Físico Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería.

Previo al análisis todas las muestras fueron secadas en estufa a 120 °C por aproximadamente 24 h. Luego fueron desgasificadas en alto vacío en un ambiente inerte de He por 2 h a 250 °C.

A partir de la isoterma de N₂, se calculó el área específica (S_{BET}) utilizando el modelo de Brunauer-Emmett-Teller. El volumen y el área microporosa se determinó utilizando el método de t-plot, con el cual se calculó el espesor estadístico de la capa adsorbida versus el volumen adsorbido.

Ecuación BET

$$\frac{1}{v \left[\left(\frac{p_0}{p} \right) - 1 \right]} = \frac{c-1}{v_m c} \left(\frac{p}{p_0} \right) + \frac{1}{v_m c} \quad (13)$$

Donde:

P y P_0 : son la presión en equilibrio y la presión de saturación del adsorbente, respectivamente.

V : Volumen adsorbido de N₂ (cm³/g)

V_m : Volumen del gas adsorbido en la monocapa (cm³)

c : Constante BET

Método t-plot

$$t = \left[\frac{13,99}{0,034 - \log\left(\frac{p}{p_0}\right)} \right]^{0,5} \quad (14)$$

Donde:

t = grosor estadístico de la capa adsorbida de N₂ (nm)

(P/P_0) = presión relativa.

El área mesoporosa se determinó por diferencia entre el área superficial (S_{BET}) y el área microporosa.

4.2.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM) acoplada con la espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX)

El análisis químico se realizó mediante la espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX) y el estudio morfológico de todos los carbones se llevó a cabo a través de la microscopía electrónica de barrido. Ambos ensayos se realizaron utilizando un microscopio electrónico de barrido marca FEI, modelo Quanta 650, ubicado en el Centro de Caracterización de Materiales (CAM-PUCP). El microscopio posee tres tipos de sistemas de detección: electrones secundarios (LFD), electrones retrodispersos (SSD) y detección mixta (MIX).

Previo al ensayo de la muestra a analizar, esta se seco a 105 °C en la estufa durante 24 h para eliminar cualquier traza de humedad. Luego una pequeña cantidad de la muestra se esparció en una oblea de carbono y fue colocada en un porta muestra especial.

4.3 Adsorción de compuestos orgánicos

Para este estudio se determinaron las curvas cinéticas y las curvas de equilibrio (isotermas de adsorción).

4.3.1 Estudio de la cinética de adsorción

El estudio de la cinética de adsorción permitió determinar tanto el tiempo requerido para que el sistema alcance el equilibrio, así como la constante de la velocidad con la que se adsorbe un adsorbato.

En este caso se trabajó con los carbones activados con y sin funcionalización con cobre como material adsorbente y con soluciones de fenol, 4-NF y 4-CF como adsorbatos.

Los ensayos cinéticos se llevaron a cabo en un sistema por lotes. Para ello se colocaron en diferentes viales 0,02 g de adsorbente con 20 mL de una solución conteniendo el adsorbato (compuesto fenólico) a una concentración inicial de 100 ppm (C_0). La mezcla se mantuvo en agitación constante, utilizando un agitador múltiple (Agitador magnético (VELP SCIENTIFICA, modelo F20330164), durante diferentes intervalos de tiempo (10, 60, 120, 180 y 480 min), a la temperatura de 21 °C.

Una vez finalizado el tiempo de contacto establecido para cada muestra, se filtró y la solución filtrada se almacenó en otro vial de vidrio.

La concentración remanente de adsorbato en cada vial fue determinada mediante espectroscopia UV-visible por el cambio de la absorbancia de la solución. El procedimiento se repitió hasta alcanzar el tiempo de equilibrio.

Las curvas cinéticas se obtuvieron graficando la capacidad de adsorción en el tiempo t (q_t) versus el tiempo (min). La capacidad de adsorción se determinó utilizando la ecuación 15

$$q_t = \frac{V(C_0 - C_t)}{m} \quad (15)$$

Donde:

q_t : Capacidad de adsorción en el tiempo t (mg/g)

C_0 y C_t : Concentración de compuesto fenólico inicial y en el tiempo t , respectivamente (mg/L)

V : Volumen de solución (L)

m : Masa del material adsorbente (g)

Todos los resultados experimentales se correlacionaron con los modelos cinéticos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y difusión intraparticular.

4.3.2 Estudio de las isotermas de adsorción

De manera previa a los ensayos de adsorción de compuestos fenólicos, se prepararon soluciones de 5, 10, 15, 20, 40, 60, 80 y 100 ppm y un blanco, de cada uno de los tres compuestos fenólicos (fenol, 4-NF y 4-CF), para determinar sus absorbancias mediante la técnica de espectroscopia UV-visible. Se utilizó el Espectrofotómetro UV-Visible Agilent, modelo 8453; en el rango de medición de 190-1100 nm. Este equipo se encuentra ubicado en el Laboratorio de Análisis Instrumental de la Sección Química-PUCP.

Las absorbancias de los compuestos fenólicos fueron determinadas a 270 nm (Fenol), 280 nm (4-CF) y 317 nm (4-NF).

Todos los ensayos se realizaron por duplicado en un sistema por lotes. Para analizar la influencia de cada parámetro (relación masa/volumen de solución; pH; temperatura y presencia de oxígeno molecular) las otras condiciones del proceso se mantuvieron constantes y se determinó la concentración del compuesto fenólico en la solución inicial y residual una vez alcanzado el equilibrio.

La capacidad de adsorción (q_e) que indica la cantidad de compuesto fenólico retenido en el carbón activado en el equilibrio se calculó mediante la siguiente fórmula:

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (16)$$

Donde:

q_e : Capacidad de adsorción del compuesto fenólico en el equilibrio (mg/g)

C_0 y C_e : Concentración de compuesto fenólico inicial y en equilibrio, respectivamente (mg/L)

V : Volumen de solución (L)

m : masa de material adsorbente (g)

Todos los resultados experimentales se correlacionaron con los modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin, Redlich-Peterson y Toth.

4.3.3 Estudio de la adsorción de los compuestos fenólicos mediante el cálculo de densidades electrónicas.

Este estudio se realizó con la finalidad de corroborar la tendencia de la capacidad de adsorción del fenol, 4-CF y 4-NF en el CA. Para ello realizó un análisis con el modelo semiempírico y el método AM1 del programa Hyperchem versión 7. El modelo del CA se realizó en base a los grupos superficiales encontrados por el método de titulación de Boehm.

4.3.4 Efecto del pH de la solución en la adsorción de los compuestos fenólicos

La influencia del pH inicial de la solución sobre la adsorción de los compuestos fenólicos fue analizada colocando 0,02 g de adsorbente en contacto con 20 mL de solución del compuesto fenólico en estudio ($C_0=100$ ppm) a diferentes valores de pH ($1,5 \leq \text{pH} \leq 9$) y a temperatura ambiente. El tiempo de contacto fue de 4 h, en agitación constante, al término del cual se calculó la capacidad de adsorción de los compuestos fenólicos (q_e) retenidos en el carbón activado y se graficó la capacidad de adsorción versus pH de la solución.

4.3.5 Efecto de la relación masa de carbón-volumen de la solución para la adsorción de fenoles

La influencia de la cantidad de adsorbente por volumen de la solución, en la adsorción de los compuestos fenólicos, fue estudiada colocando diferentes cantidades del adsorbente ($0,01 \text{ g} \leq m \leq 0,2 \text{ g}$) en contacto con 20 mL de solución del compuesto fenólico (esto equivale al rango de 0,5 g/L hasta 10 g/L), con una concentración inicial de 100 ppm de cada compuesto fenólico y a temperatura ambiente. El tiempo de contacto fue de 4h en agitación constante, al término del cual se calculó la capacidad de adsorción del compuesto fenólico (q_e) retenido en el adsorbente y se gráfico la capacidad de adsorción versus la masa de adsorbente, obteniéndose la relación de 0,02 g de adsorbente por 20 mL de solución como la más óptima.

4.3.6 Influencia de la temperatura de adsorción

Los estudios de la temperatura de adsorción se llevaron a cabo con los siguientes valores: 298, 323 y 353 K, con la finalidad de evaluar su efecto en la capacidad de adsorción de compuestos fenólicos. En cada caso, se utilizó 0,02 g de carbón en 20 mL de solución de cada compuesto fenólico, a una concentración inicial de 100 ppm a pH 2 para el 4-NF y pH 3 tanto para el fenol como para el 4-CF, por un tiempo de 4 h en agitación constante, al término del cual se calculó la capacidad de adsorción de los compuestos fenólicos (q_e) retenidos en el carbón activado y se gráfico la cinética del proceso, obteniéndose una temperatura optima de 298 K.

4.3.7 Influencia de la presencia de oxígeno molecular en la adsorción

Para determinar la influencia del oxígeno molecular en la adsorción, se determinaron las isotermas con los tres compuestos fenólicos. La adsorción del fenol, 4-CF y 4-NF, se realizó a 25 °C, pH 2 para el 4-NF y pH 3 tanto para fenol como para el 4-CF, se trabajó con 0,02 g de carbón activado en 20 mL de solución con un tiempo de contacto de 4 h y variando la concentración de compuesto fenólico entre 50 ppm y 500 ppm. Además, se mantuvo un flujo de O₂ de 125 mL/min, durante todo el proceso y finalmente, se calculó la capacidad de adsorción (q_e) de los compuestos fenólicos mediante la ecuación 16.

4.4 Incorporación del cobre sobre los carbones activados

Los carbones activados (CA) preparados en la sección 4.1 fueron impregnados con cobre, siguiendo el método estándar de impregnación húmeda incipiente [70]. Para la impregnación se utilizó una solución de nitrato de cobre trihidratado (Cu(NO₃)₂·3H₂O, Merck, pa). Para estudiar las condiciones de impregnación, se variaron los valores de pH de la solución impregnante, el porcentaje en peso de cobre y la temperatura de reducción del metal.

a) Impregnación húmeda incipiente

Para la impregnación de cobre sobre el carbón activado se aplicó el procedimiento descrito por Ferreti [70]:

Se prepararon soluciones de nitrato de cobre trihidratado (Cu(NO₃)₂·3H₂O, Merck, pa) con las siguientes relaciones de impregnación: 0,05; 0,1 y 0,2 g_{Cu}/g_{CA}, que corresponden al 5; 10 y 20 % en peso de cobre, respectivamente, los cuales fueron impregnados en 2g de CA, para lo cual, se agregó 50 mL de la solución impregnante, homogeneizando el sólido y la solución con un equipo de ultrasonido por una hora y a una temperatura de 60 °C. Luego la mezcla obtenida fue colocada a un rotaevaporador (Heidolph, Hei VAP Advantage) con control automático de presión, agitación, temperatura y tiempo. Este proceso se dividió de la siguiente manera:

Primera fase: 6 horas a 60 °C con agitación constante (120 RPM) y presión atmosférica.

Segunda fase: 1 hora a 80 °C con 120 RPM de velocidad y presión manométrica de 100 mmHg. Al término de la segunda fase, toda la solución impregnante se evaporó y se

obtuvo el CA impregnado con el cobre. El CA impregnado con cobre se dejó secar por 12 h en una estufa a 100 °C, para su posterior tratamiento de reducción térmica.

b) Efecto del pH de la solución impregnante

Para analizar el efecto del pH en la impregnación del cobre se prepararon soluciones con soluciones de 0,05; 0,1 y 0,2 g_{Cu}/g_{CA} . Se siguió el procedimiento de impregnación húmeda incipiente descrita en el ítem anteriormente, variando el pH de la solución entre 2 a 5.

c) Efecto del tratamiento de reducción térmica del carbón activado impregnado con cobre

El objetivo de este tratamiento de reducción térmica fue transformar el nitrato cúprico en óxidos de cobre in situ. Para esto, los carbones activados impregnados con cobre fueron introducidos en un horno tubular, donde fueron sometidos a un tratamiento térmico en atmósfera inerte de nitrógeno (N_2), hasta obtener diferentes especies de cobre (Cu^{+2} , Cu^{+1} , Cu).

Para las muestras sometidas a un tratamiento de reducción térmica menor o igual a 300 °C (110 °C, 150 °C, 200 °C, 250 °C y 300 °C), se empleó una rampa de calentamiento de 10 °C/min, hasta 105 °C, y se utilizó un flujo de nitrógeno de 250 mL/min. Se mantuvo a esta temperatura durante 30 minutos y luego se continuó el calentamiento hasta llegar a la temperatura final donde se mantuvo por 3 horas.

Para las muestras con tratamiento térmico de 400 °C, 500 °C y 600 °C, también se utilizó una rampa de calentamiento de 10 °C/min, hasta 105 °C con un flujo de nitrógeno de 250 mL/min. Se mantuvo a esta temperatura durante 30 minutos, luego se utilizó una segunda rampa de calentamiento con las mismas condiciones anteriores, hasta 300 °C, donde se mantuvo por 30 min. Posteriormente se continuó el calentamiento hasta llegar a la temperatura final y se mantuvo a esa temperatura por 3 h. El enfriamiento se realizó en atmósfera inerte (N_2).

Finalmente, las muestras se lavaron con agua destilada hasta obtener un pH constante, se secó a 100 °C y se tamizó hasta obtener tamaño de partículas de 0,25 mm (malla ASTM, N° 60).

Nomenclatura de CA impregnado con cobre

En esta parte de la investigación se utilizó la siguiente nomenclatura para los materiales impregnados con cobre: el primer número indica la concentración de ácido nítrico (M) utilizado en la impregnación y en el caso de la concentración 3 M no se coloca el número, por ser esta la concentración recomendada en la bibliografía, CACuX%=Carbón activado preparado en la sección 4.1, impregnado con X % en peso de cobre. El último número indica la temperatura de reducción térmica (°C). Por ejemplo, la muestra 2CACu10%-400, se preparó con CA impregnado con una solución de ácido nítrico 2 M, contiene 10 % en peso de cobre y se aplica una temperatura de reducción térmica de 400 °C. En la tabla 7, se muestran los adsorbentes preparados y las condiciones empleadas en la impregnación de cobre.

Tabla 7. Lista de los CA impregnados con cobre y sus correspondientes condiciones de impregnación.

Nomenclatura	pH solución de impregnación	% de cobre impregnado	Temperatura de reducción
2CACu10%-400	2	10	400
CACu10%-400	3	10	400
5CACu10%-400	5	10	400
CACu5%-400	3	5	400
CACu20%-400	3	20	400
CACu10%-500	3	10	500
CACu10%-600	3	10	600

4.5 Funcionalización ácida del CA con ácido nítrico

Para la funcionalización ácida del CA se empleó 2 g de carbón, los cuales se mezclaron con 160 mL de una solución de HNO₃ cuya concentración, así como el tiempo de contacto y temperatura de operación, fueron variados de la siguiente manera:

En primer lugar, se usaron varias concentraciones de ácido nítrico entre 0,025 M y 2 M, manteniendo constante el tiempo de contacto de 6 h y la temperatura de operación que fue 21°C. De estos ensayos previos se obtuvieron las condiciones más óptimas que se emplearon en las siguientes pruebas.

En segundo lugar, se varió el tiempo de contacto entre 2 h a 8 h, manteniendo constante la concentración del ácido en 1 M y la temperatura de operación de 21 °C.

En tercer lugar, se varió la temperatura de operación entre 21 a 80 °C, considerando constante la concentración del ácido en 1 M y un tiempo de contacto de 6 h.

Posteriormente, la mezcla se filtró y el carbón resultante fue lavado con agua destilada a fin de eliminar los restos de ácido. La muestra se secó a 100 °C durante 24 h. Finalmente, todas las muestras fueron impregnadas con 10 % en peso de cobre, debido a que en la sección 5,3 se encontró que fue este porcentaje en peso de impregnación el más óptimo.

Nomenclatura de los CA con funcionalización ácida

En esta parte de la investigación se utilizó la siguiente nomenclatura para los materiales con funcionalización ácida: el primer número indica la concentración de ácido utilizado (M), el término ACACu=Carbón activado preparado en la sección 4.1 con funcionalización ácida y además impregnado con 10 % en peso de cobre, el segundo número representa el tiempo de contacto empleado en la funcionalización (h) y el último número indica la temperatura de funcionalización (°C). Por ejemplo, en la muestra 2ACACu-6-21, el CA se funcionalizó con ácido nítrico 2 M, con un tiempo de 6 h, a la temperatura de 21 °C e impregnado con 10 % en peso de cobre. En la tabla 8, se muestra la lista de adsorbentes preparados y las condiciones empleadas para su funcionalización ácida.

Cabe indicar que la muestra ACA es un carbón activado funcionalizado a una temperatura de 65°C, con una concentración 1 M de ácido nítrico, 6 h de funcionalización y no fue impregnada con cobre.

Tabla 8. Lista de los CA funcionalizados con sus correspondientes condiciones de preparación.

Nomenclatura	[HNO ₃] para la funcionalización (M)	Tiempo de funcionalización (h)	Temperatura de funcionalización (°C)
0,025ACACu-6-21	0,025	6	21
0,05ACACu-6-21	0,05	6	21
0,1ACACu-6-21	0,1	6	21
0,5ACACu-6-21	0,5	6	21
1ACACu-6-21	1	6	21
2ACACu-6-21	2	6	21
1ACACu-2-21	1	2	21
1ACACu-4-21	1	4	21
1ACACu-8-21	1	8	21
1ACACu-6-36	1	6	36
1ACACu-6-52	1	6	52
1ACACu-6-65	1	6	65
1ACACu-6-72	1	6	72
1ACACu-6-80	1	6	80
ACA	1	6	65

4.6 Análisis bacteriostático de CA y CACu10%-500

Para realizar el análisis bacteriostático del CA y del CACu10%-500, se mezcló 0,1 g de la muestra esterilizada en 30 mL de una suspensión que contiene una concentración conocida de *E. coli* en un matraz Erlenmeyer de 200 mL y se agitó a 200 RPM a 37 °C, por 10 min. Paralelamente, se llevó a cabo, un experimento de control sin carbón activado.

Se tomó 1 mL del cultivo de bacterias del matraz y se hicieron diluciones sucesivas de la muestra inicial.

A continuación, se realizó la incubación, para esto se extendió una gota de 0,1 mL de la muestra diluida sobre placas conteniendo agar y las muestras fueron colocadas en una incubadora. Este ensayo se realizó por triplicado.

Después de la incubación de las placas a 37 °C durante 24 h, se contó el número de células viables (colonias) manualmente.

Los resultados después de la multiplicación con el factor de dilución, se expresaron como unidades formadoras de colonias (UFC) por mililitro (UFC/mL) [71].

Estas pruebas se realizaron en el Laboratorio de Ecología Microbiana y Biotecnología Marino Tabusso de la Universidad Nacional Agraria La Molina.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Preparación de carbones activados

Los carbones activados (CA) fueron preparados siguiendo el procedimiento descrito en la sección 4.1 y con un grado de impregnación de $0,75 \text{ g}_{\text{H}_3\text{PO}_4}/\text{g}_{\text{precursor}}$. La cantidad inicial de precursor fue de 50 g, luego del proceso se obtuvo 22 g de CA con un rendimiento del 44 %.

La pérdida de material se debe a la pirólisis térmica que sufre el precursor, la eliminación de materiales volátiles y la descomposición de compuestos que contienen oxígeno, nitrógeno, azufre, entre otros, que presenta el precursor en su estado natural.

El rendimiento obtenido, inferior al 50%, se encuentra dentro de lo reportado anteriormente en otros trabajos realizados con el mismo precursor [58,72].

Por otro lado, cuando los carbones son activados por encima de los $600 \text{ }^\circ\text{C}$ en ausencia de oxígeno, y se enfrían en una atmósfera inerte, se cargan negativamente, lo cual les permite adsorber preferentemente moléculas orgánicas [57].

La elección de las condiciones de preparación del CA, con un grado de impregnación de $0,75 \text{ g}_{\text{H}_3\text{PO}_4}/\text{g}_{\text{precursor}}$ y a una temperatura de $600 \text{ }^\circ\text{C}$, se debió a que en estas condiciones el material presentó una alta área y una buena capacidad de adsorción tanto de metales pesados [73], como de compuestos orgánicos [58].

En la tabla 9, se presentan los rendimientos obtenidos de los carbones activados impregnados con cobre sin funcionalización, en este se modificó: el pH de impregnación, el porcentaje en peso de cobre y el tratamiento térmico de reducción. De igual forma en la tabla 10, se muestran los rendimientos de los carbones activados con funcionalización ácida e impregnados con 10 % en peso de cobre. En esta serie se varió: concentración del ácido, tiempo y temperatura de funcionalización.

Tabla 9. Rendimiento de los carbones activados impregnados con Cu con diferente: pH, porcentaje en peso de Cu y temperaturas de reducción térmica.

Muestra	Peso inicial de CA		Rendimiento (%)
	impregnado (g)	Peso final obtenido (g)	
2CACu10%-400	2,20	1,97	89,54
5CACu10%-400	2,20	2,04	92,72
CACu5%-400	2,21	1,97	89,14
CACu10%-400	2,22	2,08	93,69
CACu20%-400	2,21	1,99	90,04
CACu10%-500	2,20	2,08	94,54
CACu10%-600	2,22	2,06	92,79
Promedio			91,78

Tabla 10. Rendimiento de los carbones activados funcionalizados, impregnados con 10 % en peso de Cu y con diferente: concentración de ácido, tiempo y temperatura de funcionalización.

Muestra	Peso inicial de CA funcionalizado e		Rendimiento (%)
	impregnado (g)	Peso final obtenido (g)	
0,025ACACu-6-21	2,20	1,97	89,54
0,05ACACu-6-21	2,20	2,01	91,36
0,1ACACu-6-21	2,21	2,00	90,49
0,5ACACu-6-21	2,20	1,97	89,54
1ACACu-6-21	2,20	1,87	85,00
2ACACu-6-21	2,20	2,01	91,36
1ACACu-2-21	2,20	2,01	91,36
1ACACu-4-21	2,22	2,00	90,09
1ACACu-8-21	2,21	2,00	90,49
1ACACu-6-36	2,20	2,01	91,36
1ACACu-6-52	2,20	2,00	90,49
1ACACu-6-65	2,20	2,01	91,36
1ACACu-6-72	2,21	2,00	90,49
1ACACu-6-80	2,21	1,98	89,59
ACA	2,01	1,89	94,02
Promedio			90,43

En el caso de los carbones impregnados con cobre mostrados en la tabla 9, la disminución del peso fue atribuida básicamente al desgaste mecánico de las muestras debido al proceso de incorporación de cobre en la matriz del CA.

Así mismo, se puede apreciar que el promedio del rendimiento de los carbones funcionalizados (tabla 10) fue inferior a los no funcionalizados (tabla 9). Esta disminución en peso observada en las muestras tratadas con ácido nítrico se debió a la eliminación tanto del material inorgánico en la forma de cenizas, como del material aglomerante presente en los poros del carbón. Este hecho fue también observado por otros investigadores [28,74].

Cabe indicar que para ambas series de carbones el rendimiento fue alto, esto es debido al hecho de que el cobre impregnado protege la matriz del mismo en los tratamientos térmicos. [75].

5.2 Caracterización de los carbones activados

Las pruebas de caracterización permitieron obtener información relacionada con la química superficial, la morfología y los parámetros texturales de los materiales adsorbentes en estudio.

5.2.1 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

a. Análisis FTIR del carbón activado (CA)

En la figura 6, se muestra el espectro FTIR del CA, donde se observa una banda ancha e intensa a 3425 cm^{-1} , atribuida a las vibraciones de alargamiento O-H en grupos carboxílicos [76]. Esta banda es característica de carbones activados preparados a partir de precursores lignocelulósicos, tal como se reportaron en las investigaciones realizadas por Peralta [23], Delgadillo [22] y Paredes [24], quienes emplearon como precursores tallos de eucalipto, pepas de níspero y cáscara de castaña, respectivamente.

La señal mostrada en el espectro alrededor de 1716 cm^{-1} , corresponde a la tensión del enlace C=O en ésteres láctónicos. A 1573 cm^{-1} se puede apreciar un pico atribuido a vibraciones de tensión de C=C en anillos aromáticos [77,78].

La señal a 1170 cm^{-1} se debió a las tensiones de P-O-P en las cadenas de polifosfatos, P=O en ésteres de fosfatos, y los estiramiento C-O en P-O-C. Según Puziy et al. [79], las

señales presentadas en un rango de 1220 a 990 cm^{-1} son atribuidas a grupos funcionales que contienen fósforo. La señal a 1082 cm^{-1} , se debe a deformaciones de flexiones de C-O, atribuidas a grupos carbonílicos.

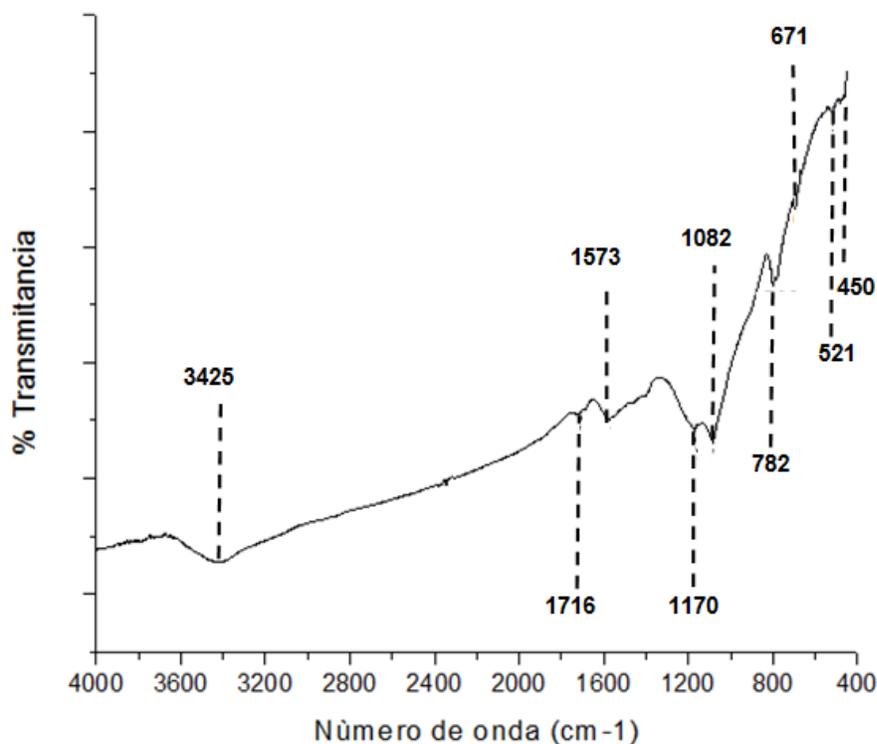


Figura 6. Espectro FTIR del carbón activado (CA)

La señal presentada a 782 cm^{-1} se atribuyó a la flexión fuera del plano, del enlace C-H del anillo aromático [76]. Así mismo, la señal a 671 cm^{-1} se le atribuye a la tensión del enlace C-P. Las señales a 450 y 521 cm^{-1} se debieron a las deformaciones del anillo aromático en el plano.

b. Análisis FTIR del carbón activado funcionalizado ácido (ACA)

En la figura 7, se presenta el espectro FTIR del carbón activado funcionalizado con ácido nítrico (ACA) y en forma comparativa se muestra el espectro FTIR del carbón activado original. Como puede apreciarse hay un incremento en la intensidad del pico de 3425 cm^{-1} , el cual se debe al estiramiento del O-H de los grupos carboxílicos. Esto evidencia el aumento de los grupos carboxílicos con respecto a la muestra original. En el espectro FTIR del ACA se observan los mismos picos del carbón sin funcionalizar (CA),

con un aumento en la intensidad de los mismos. Puede observarse fundamentalmente una mayor intensidad en los picos que representan a los grupos derivados del fósforo (990-1220 cm^{-1}), que muy probablemente sea la fijación de grupos nitros [60].

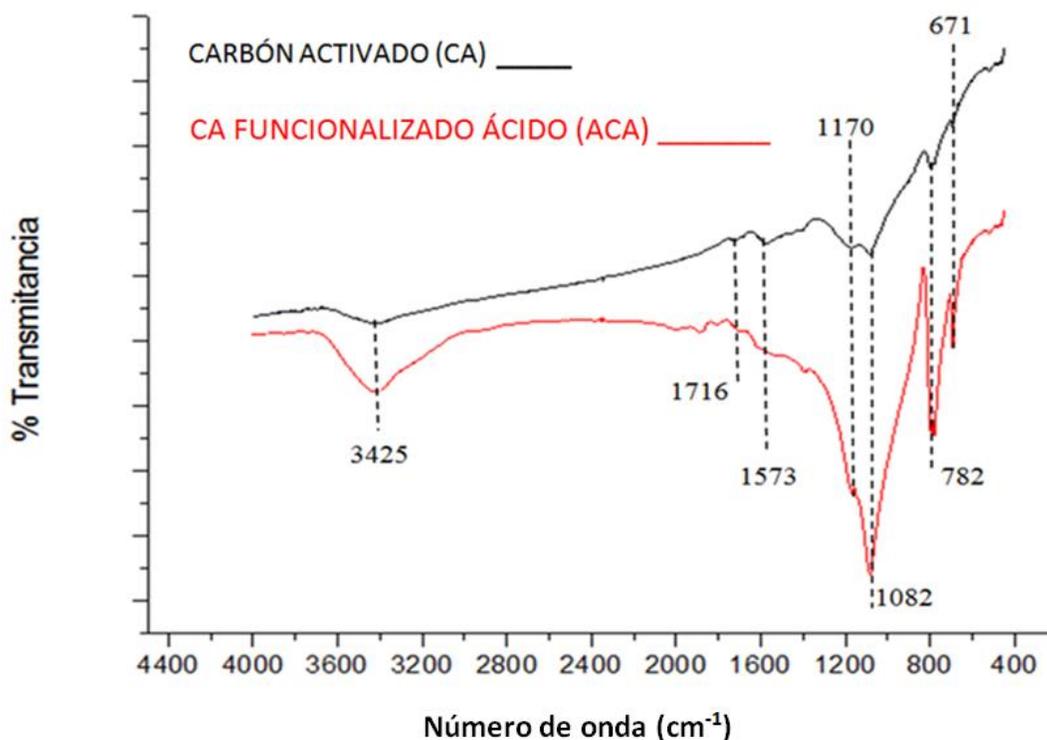


Figura 7. Espectros FTIR del carbón activado (CA) y carbón activado oxidado (ACA) con ácido nítrico (6 h, $[\text{HNO}_3] = 1 \text{ M}$ y 65°C condiciones de funcionalización)

En la muestra ACA se puede observar a 782 cm^{-1} la aparición de una banda muy intensa atribuido al enlace N-O [76]. Estas señales se atribuyen, a los grupos nitrogenados como consecuencia del tratamiento con ácido nítrico [60]. Se puede apreciar un incremento en la intensidad de la banda a 671 cm^{-1} , que corresponde a la flexión de C-C anular fuera del plano en fenoles [76], lo cual concuerda con el aumento de los grupos fenólicos mostrados en la tabla 11 (sección 5.2.2).

c. Análisis FTIR de los CA impregnados con cobre.

En la figura 8, se presenta el espectro FTIR de los carbones impregnados con cobre, 10 % porcentaje en peso y reducido a diferentes temperaturas 400, 500 y 600°C . Comparativamente, también se muestra el espectro del CA sin impregnación. Se observa en los carbones impregnados que la señal a 1170 cm^{-1} prácticamente desaparece, mientras que

las otras señales se mantienen aun después de la impregnación con cobre. Resultados similares de reducción en la intensidad de las señales en FTIR fueron obtenidos por Liu et al [18], cuando impregnaron cobre en carbón activado a partir de una solución de nitrato de cobre. También se evidencia la aparición de un nuevo pico a 502 cm^{-1} , región de deformaciones del anillo aromático en el plano. Esta señal se asocia al enlace químico del cobre con el carbón activado [18].

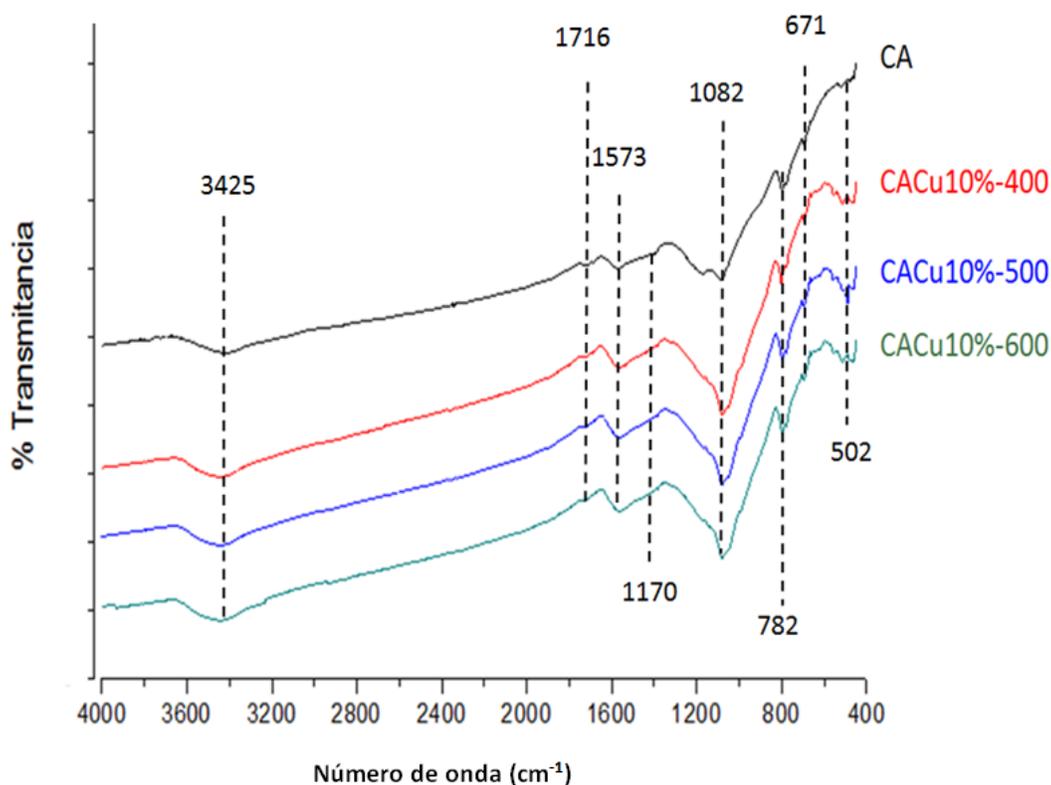


Figura 8. Espectros FTIR del CA y de carbón activado impregnado con Cu al 10% en peso y diferentes temperaturas de reducción térmica (400, 500 y 600 °C)

El efecto de la temperatura de reducción térmica se aprecia en la intensidad de la señal a 1082 cm^{-1} que se reduce levemente con el incremento de la temperatura. Esta variación también está asociada con el incremento de los grupos fenólicos presentes en los carbones activados impregnados con cobre, mostrados en la tabla 11. En general se puede apreciar que los carbones activados impregnados con cobre mantienen la presencia de las señales presentes en el carbón sin impregnar.

5.2.2 Titulación Boehm

Los resultados obtenidos para la cuantificación de la acidez superficial de los carbones activados mediante titulación Boehm se muestran en la tabla 11. El carbón activado de partida (CA) presenta una variedad de grupos superficiales, con una mayor cantidad de grupos lactónicos ($3,08 \text{ mmolH}^+/\text{g}$), seguida por los grupos carboxílicos ($1,12 \text{ mmol H}^+/\text{g}$) y fenólicos ($0,03 \text{ mmol H}^+/\text{g}$). Lo anterior es evidencia de que el carácter de la superficie del carbón activado es predominantemente ácida. Este es un factor importante en la adsorción de compuestos orgánicos.

Como se esperaba la acidez superficial en el carbón funcionalizado (ACA) se incrementa con respecto al material de partida. Este incremento se debió a los grupos carboxílicos y fenólicos. Por el contrario, la incorporación de cobre produce una reducción de la acidez superficial comparado con el material inicial (CA), la cual se ve reflejada en una fuerte reducción de los grupos lactónicos; si bien este efecto es levemente compensado por el incremento de los grupos carboxílicos y fenólicos, los cuales muestran un bajo incremento al aumentar la temperatura de reducción ($> 500 \text{ }^\circ\text{C}$)

Tabla 11. Grupos ácidos superficiales presentes en CA, ACA y CACu10 % con tres diferentes temperaturas de reducción

Muestra	Carboxílicos mmol H^+/g	Lactónicos mmol H^+/g	Fenólicos mmol H^+/g	Totales mmol H^+/g
CA	$1,12 \pm 0,04$	$3,08 \pm 0,04$	$0,03 \pm 0,12$	$4,23 \pm 0,12$
ACA	$4,10 \pm 0,14$	$0,05 \pm 0,16$	$0,67 \pm 0,22$	$4,82 \pm 0,21$
CACu10%-400	$1,34 \pm 0,08$	$0,50 \pm 0,16$	$1,51 \pm 0,18$	$3,35 \pm 0,11$
CACu10%-500	$1,68 \pm 0,20$	$0,30 \pm 0,29$	$1,65 \pm 0,26$	$3,63 \pm 0,16$
CACu10%-600	$1,70 \pm 0,11$	$0,31 \pm 0,21$	$1,55 \pm 0,20$	$3,56 \pm 0,08$

5.2.3 Determinación del punto de carga cero (pH_{PZC})

Otro parámetro de caracterización de la superficie del carbón activado, que está relacionado con el contenido de los grupos superficiales, es el punto de carga cero, pH_{PZC} , (figura 9) el cual permite establecer la carga promedio de la superficie del sólido dependiendo de las condiciones de pH.

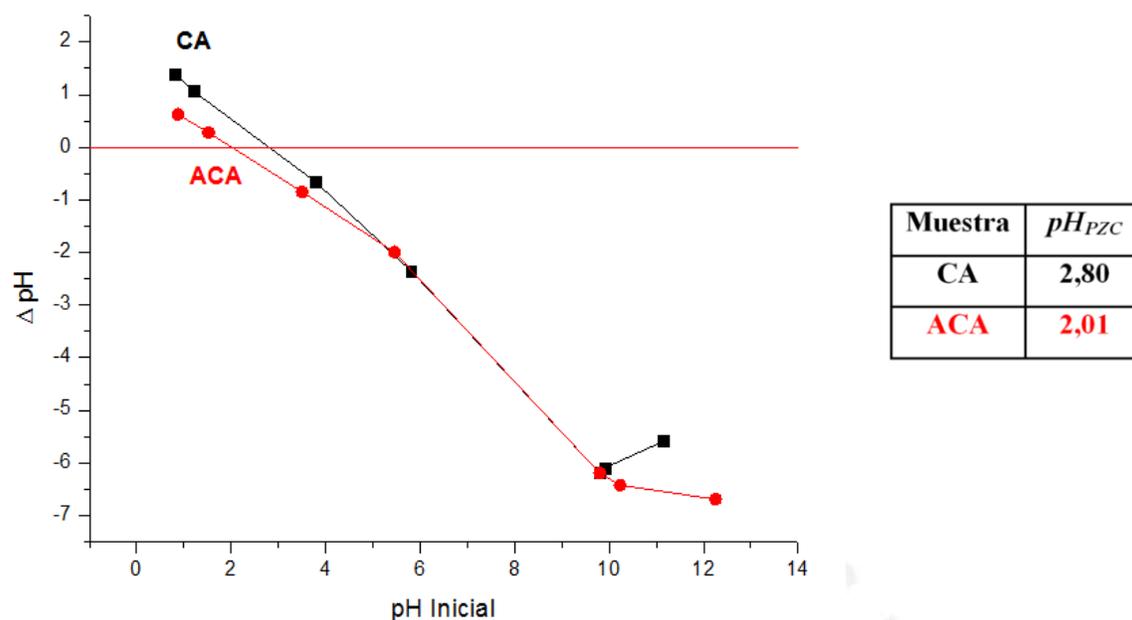


Figura 9. Determinación del punto de carga cero pH_{PZC} de los carbones CA y ACA

Confirmando los resultados de la cuantificación de la acidez del carbón activado CA, el valor de pH_{PZC} es de 2,80, lo que indica que la superficie del material es ácida.

La funcionalización del carbón con ácido nítrico (ACA) incrementó la cantidad de grupos ácidos en la superficie del carbón. La acidez superficial total aumentó de 4,23 a 4,82 mmol H^{+1}/g (tabla 11), y el punto de carga cero disminuyó de 2,80 a 2,01 (figura 9). Este hecho es corroborado por los resultados presentados en los espectros FTIR del carbón activado (CA) y el carbón activado funcionalizado ácido (ACA), en los cuales se observa el fortalecimiento de las señales relacionadas con los grupos oxigenados para este último. Este incremento en la acidez tiene como principal fuente el incremento de los grupos carboxílicos (de 1,12 a 4,10 mmol H^{+1}/g).

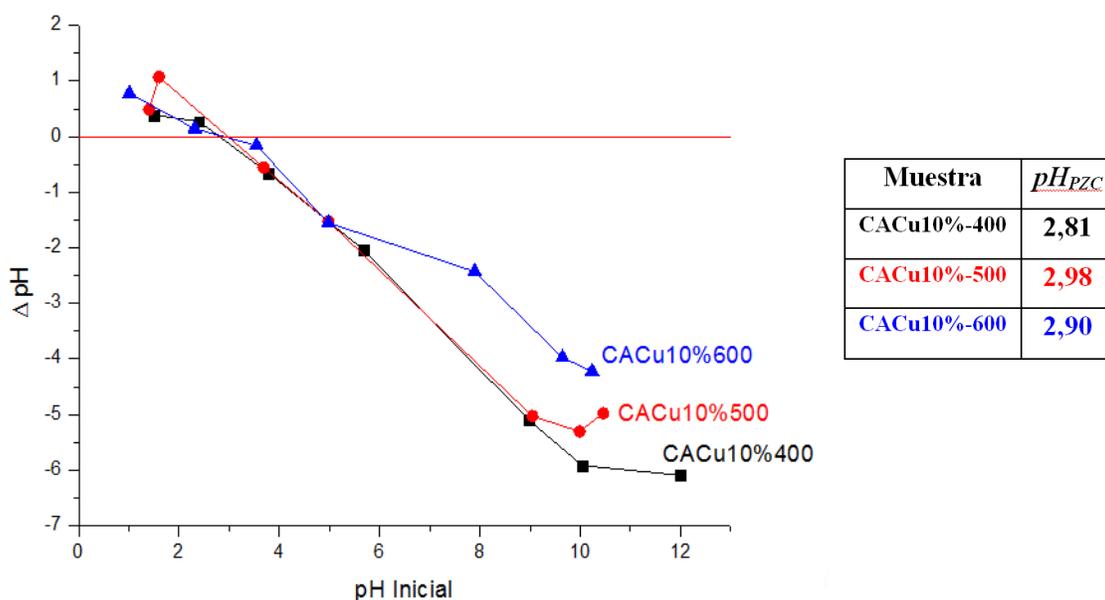


Figura 10. Determinación del punto de carga cero pH_{PZC} de los carbones impregnados con Cu y con diferentes temperaturas de reducción térmica.

Por otro lado, la impregnación de cobre provoca la descomposición de los grupos funcionales ácidos, principalmente los grupos láctónicos y este es mucho más acentuado con el incremento de la temperatura de reducción térmica ($> 500\text{ }^{\circ}\text{C}$); efecto que se asocia con la leve variación del pH_{PZC} mostrados en la figura 10.

La formación de grupos carboxílicos se produce en el lado alifático de las moléculas, especialmente en las cadenas laterales donde hay mayor cantidad de átomos de carbono (figura 11). La reacción se realiza por la división del enlace C-C de la posición orto del átomo de carbono bencílico, el cual termina formando grupos dicarboxílicos.

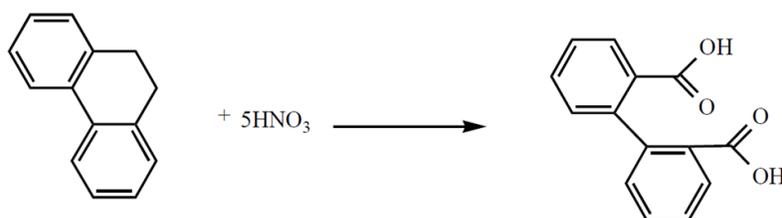


Figura 11. Formación de grupos carboxílicos en la superficie del carbón activado

Moreno et al [60], estudiaron carbones activados con tres diferentes agentes oxidantes (peróxido de oxígeno, ácido nítrico y peroxidisulfato de amonio), y constataron que el ácido nítrico introdujo la mayor cantidad de grupos oxigenados en la superficie del carbón activado con cambios más drásticos en los poros del material.

Los valores obtenidos en las figuras 9 y 10, muestran puntos de carga cero menores que 7, lo que evidencia el carácter ácido de todos los carbones obtenidos. Esto se explica por el empleo del agente impregnante, ácido fosfórico, en la activación del carbón activado CA y se potencializa por el proceso de funcionalización ácida (ACA). Los valores de pH_{PZC} corroboran los resultados obtenidos de la cuantificación de la acidez superficial de los carbones.

Giraldo et al. [80], estudiaron la adsorción de compuestos fenólicos (fenol y 4-nitrofenol) en diferentes carbones activados y observaron que el carbón activado con el menor valor de pH_{PZC} y con mayor contenido de grupos ácidos presentó menores interacciones entre el adsorbato y el adsorbente. Esto se vio reflejado en una disminución de la cantidad adsorbida de los compuestos fenólicos, lo que fue atribuida a la presencia de grupos oxigenados ácidos.

5.2.4 Adsorción-desorción de N₂

En la figura 12 se muestran las isotermas de adsorción de N₂ del CA y ACA. Los adsorbentes preparados presentan en general isotermas de adsorción de N₂ del tipo I según la clasificación de la IUPAC [73], correspondiente a materiales microporosos. Se aprecia una mayor cantidad de N₂ adsorbido a bajas presiones por parte del carbón funcionalizado (ACA), lo que evidencia una mayor área superficial, principalmente del tipo microporoso. Esto se puede atribuir a que la funcionalización con ácido nítrico elimina el material inorgánico presente y apertura nuevos poros, aumentando de esta manera el área superficial. En ningún caso se observa la formación de un bucle de histéresis por lo que se asume que los poros en ambos materiales son del tipo cilíndrico.

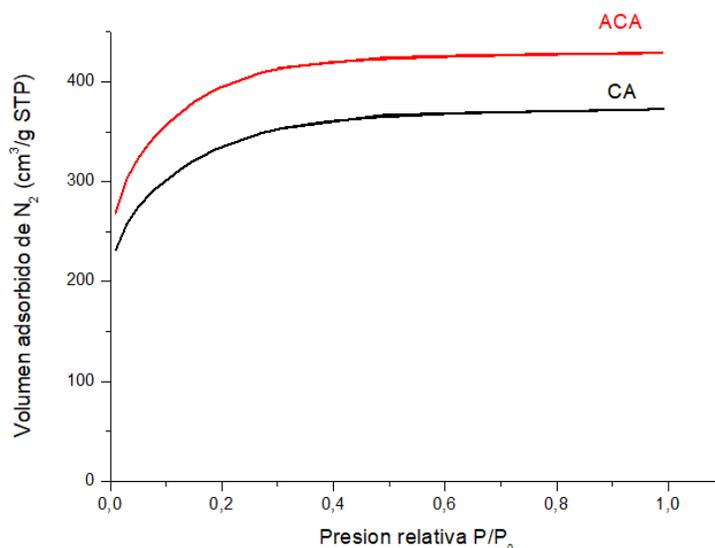


Figura 12. Isotermas de adsorción de N₂ de las muestras: (A) CA y (B) ACA

En la figura 13 se puede apreciar en forma comparativa las isotermas de N₂, de los carbones modificados con cobre. La isoterma de la muestra CACu10%-400 es del tipo IV, propio de materiales micro-mesoporo con un pequeño bucle de histéresis del tipo H1, el cual es característico de poros estrechos o cilíndricos. Por otro lado, las muestras CACu10%-500 y CACu10%-600, presentan también isotermas del tipo IV, y en estos casos se observa la formación de un bucle de histéresis del tipo H2 asociado con la formación de poros de tipo cuello de botella. La aparición de la histéresis en las curvas de adsorción de N₂ de los carbones CACu10%-400, CACu10%-500 y CACu10%-600, especialmente en las dos últimas se asocia a la impregnación del cobre, metal que se enlaza con los grupos oxígenos ubicados a la entrada de los poros, bloqueando su acceso. Esto se puede apreciar por la disminución del área superficial y el volumen de microporos que se muestra en la tabla 12. La mayor reducción del área superficial en las muestras CACu10%-500 y CACu10%-600 probablemente se asocien al hecho de que a temperaturas superiores a los 450 °C las especies reducidas son Cu⁺¹ y Cu⁰, cuyos diámetros son mayores que la especie Cu⁺² presentes a temperaturas inferiores de 450°C. El radio atómico del Cu⁰ es 128 pm, mientras que para el Cu⁺¹ es 96 pm y para el Cu⁺² es 72 pm. [19, 81, 82, 83]. A medida que la temperatura de reducción se incrementa, el cobre impregnado reduce su estado de oxidación. Sin embargo la distribución bimodal del material (figuras 14 y 15), se mantiene,

puesto que el cobre impregnado actúa como un agente retardante en la calcinación y por lo tanto, protege la matriz del carbón [75].

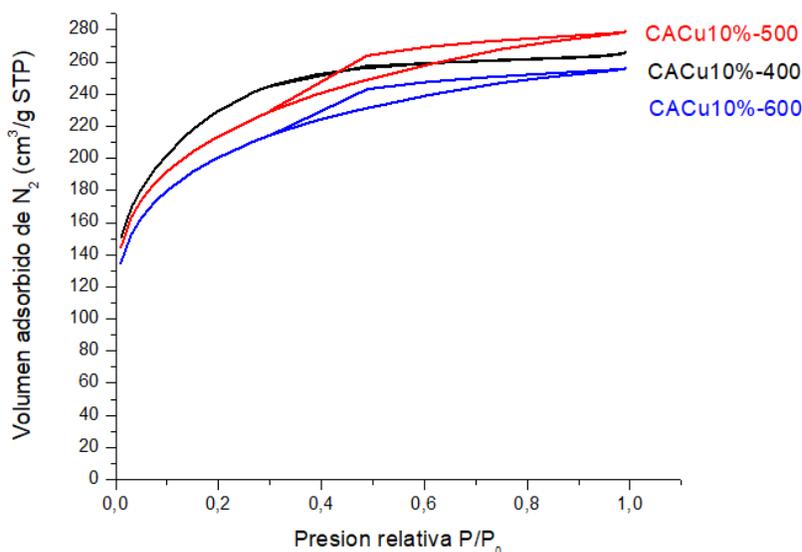


Figura 13. Isotermas de adsorción de N_2 de las muestras: CACu10%-400; CACu10%-500 y CACu10%-600

Los parámetros texturales de los carbones con y sin modificación son mostrados en la tabla 12. Como se puede apreciar el CA preparado a partir de las semillas de aguaje, presentan una alta área superficial, mayor a $600 \text{ m}^2/\text{g}$, formado principalmente por micro y mesoporos, tal como se documentó en investigaciones anteriores [58,72,73].

Tabla 12. Parámetros texturales de los carbones impregnados con y sin cobre

Muestra	Área superficial S_{BET} (m^2/g)	Área microporosa t-plot (m^2/g)	Área mesoporosa (m^2/g)	Volumen microporoso (cm^3/g)	Diámetro promedio de poro (nm)
CA	1194	1083	111	0,57	2,87
ACA	1410	1272	138	0,66	2,81
CACu 10%-400	787	751	36	0,40	2,93
CACu 10% -500	760	673	87	0,39	3,07
CACu 10% -600	714	635	79	0,36	3,04

En la tabla 12, se evidenció un aumento en el área superficial del carbón funcionalizado con ácido nítrico ACA ($1410 \text{ m}^2/\text{g}$) en comparación del carbón activado precursor CA

(1194 m²/g). Esto puede estar asociado al hecho que para el tratamiento, se utilizó una concentración 1 M de ácido nítrico y 6 h de contacto, lo cual permitió mantener la forma estructural del carbón activado sin afectar su morfología, a la vez que se favoreció la formación de grupos oxigenados; como se observa en la tabla 12, no hay una variación significativa en el diámetro de poros, tanto del CA (2,87 nm) como del ACA (2,81 nm) [62]. Además, el tratamiento con ácido nítrico elimina el material inorgánico presente en la proximidad de la entrada de los poros favoreciendo el acceso del adsorbato en estudio [74]. En la figura 14, se muestra la distribución de poros de las muestras CA y ACA, los cuales se realizaron empleando el método de Horvath-Kawazoe [84]. Ambos carbones activados presentan mayor cantidad de poros en el rango de 1,5 a 4 nm, concentrándose la mayor cantidad entre 2,3 y 3,2 nm. Esta distribución es mayor para ACA en comparación con la muestra CA.

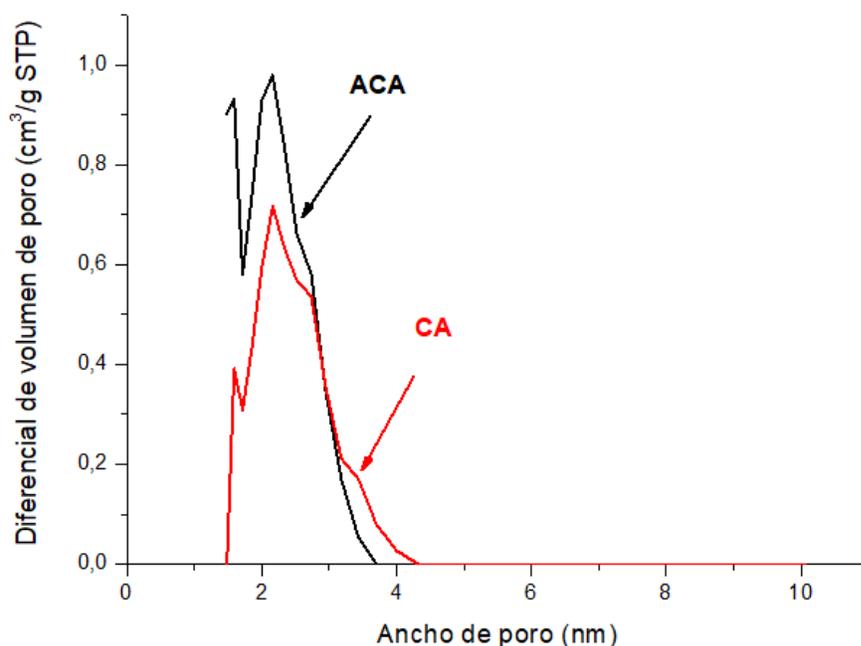


Figura 14. Distribución de poros de las muestras CA y ACA

De la misma forma, en la figura 15 se presenta la distribución de poros de las muestras CACu10%-400, CACu10%-500 y CACu10%-600, donde la mayor cantidad de poros se ubica en el rango entre 1,7 a 6 nm, concentrándose la mayor cantidad entre 2,3 y 4 nm. En esta figura se puede apreciar claramente que en el caso de las muestras CACu10%-500 y

CACu10%-600, disminuye la distribución de poro, debido posiblemente al mayor tamaño de las especies de cobre presentes a estas temperaturas.

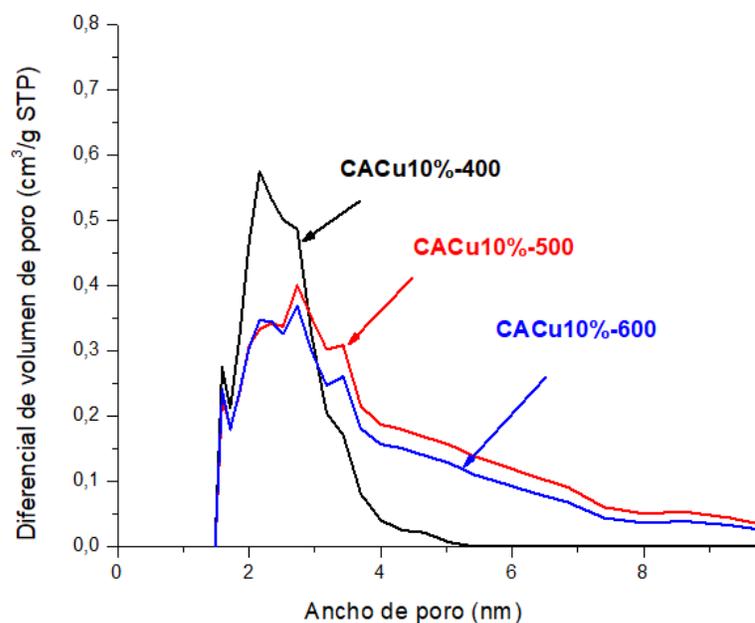


Figura 15. Distribución de poros de las muestras impregnadas con Cu y diferentes temperaturas de reducción térmica

5.2.5 Microscopia electrónica de barrido (SEM) acoplada con la espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX).

La morfología de los carbones preparados fue analizada mediante microscopia electrónica de barrido.

Tabla 13. Composición elemental de carbón activado (CA) determinado por EDX

Elemento	Material adsorbente (% masa)		
	CA	ACA	
Carbono	77,62	73,77	
Oxígeno	17,28	18,38	
Fosforo	5,1	7,85	
Elemento	CACu10%-400	CACu10%-500	CACu10%-600
Carbono	63,12	64,84	66,62
Oxígeno	19,84	15,96	17,21
Fosforo	8,86	9,30	7,02
Cobre	8,18	9,88	9,15

En la figura 16 se muestra la micrografía del carbón activado (CA), en donde se puede apreciar la presencia de micro y mesoporos bien definidos. La estructura porosa está conformada por poros circulares pequeños, entre 2 y 3 μm de diámetro, y poros de mayor tamaño entre 25 y 30 μm de diámetro. Esta característica porosa se forma debido a la activación con ácido fosfórico que se aplicó a las semillas de aguaje como ya fue demostrado en diversos trabajos [58, 72, 85].

En la tabla 13 se presenta en forma comparativa los resultados de la composición elemental determinados por EDX de los 5 carbones estudiados

El carbón activado precursor (CA) está conformado por carbono (77,62 %), oxígeno (17,28 %) y fósforo (5,1 %), este último proveniente del agente activante. La relación aproximada de 5:1 de carbón a oxígeno es coherente con los resultados encontrados en trabajos anteriores [58].

En la figura 17 se presentan las micrográficas SEM de las muestras ACA, la cual muestra una estructura porosa más fraccionada que el CA lo que parece indicar que la estructura formada es aparentemente más frágil, con formación en algunos casos de poros de mayor tamaño. En relación con la comparación química (tabla 13) se observa que el contenido de oxígeno aumenta de 17,28 % (CA) a 18,38 % (ACA), debido a la acción oxidante del ácido nítrico utilizado en la funcionalización. El ácido nítrico incrementa la cantidad de grupos oxigenados en la superficie del carbón activado, principalmente ácido carboxílico. Similares resultados fueron encontrados por Zhu et al. [74].

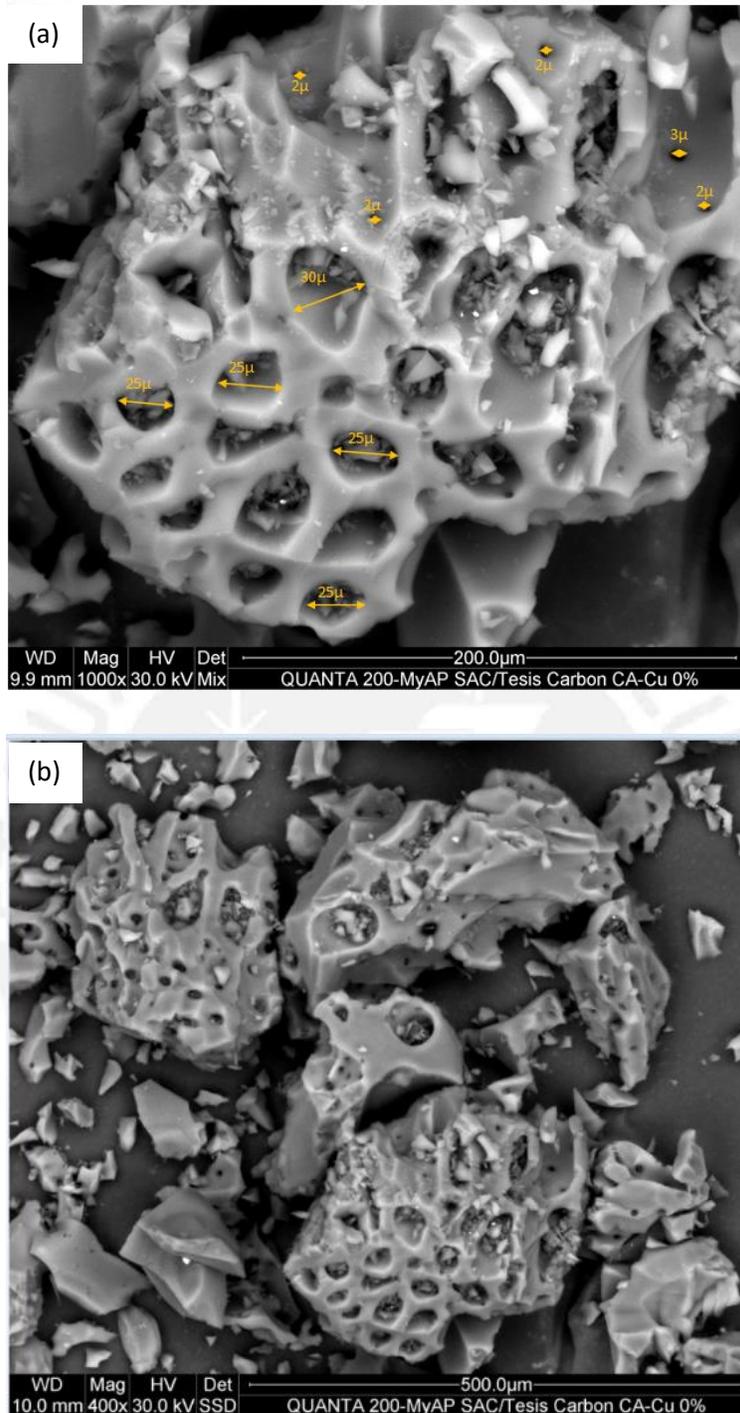


Figura 16. Micrografías SEM del carbón activado (CA) con aumentos de (a) 1000X y (b) 400X

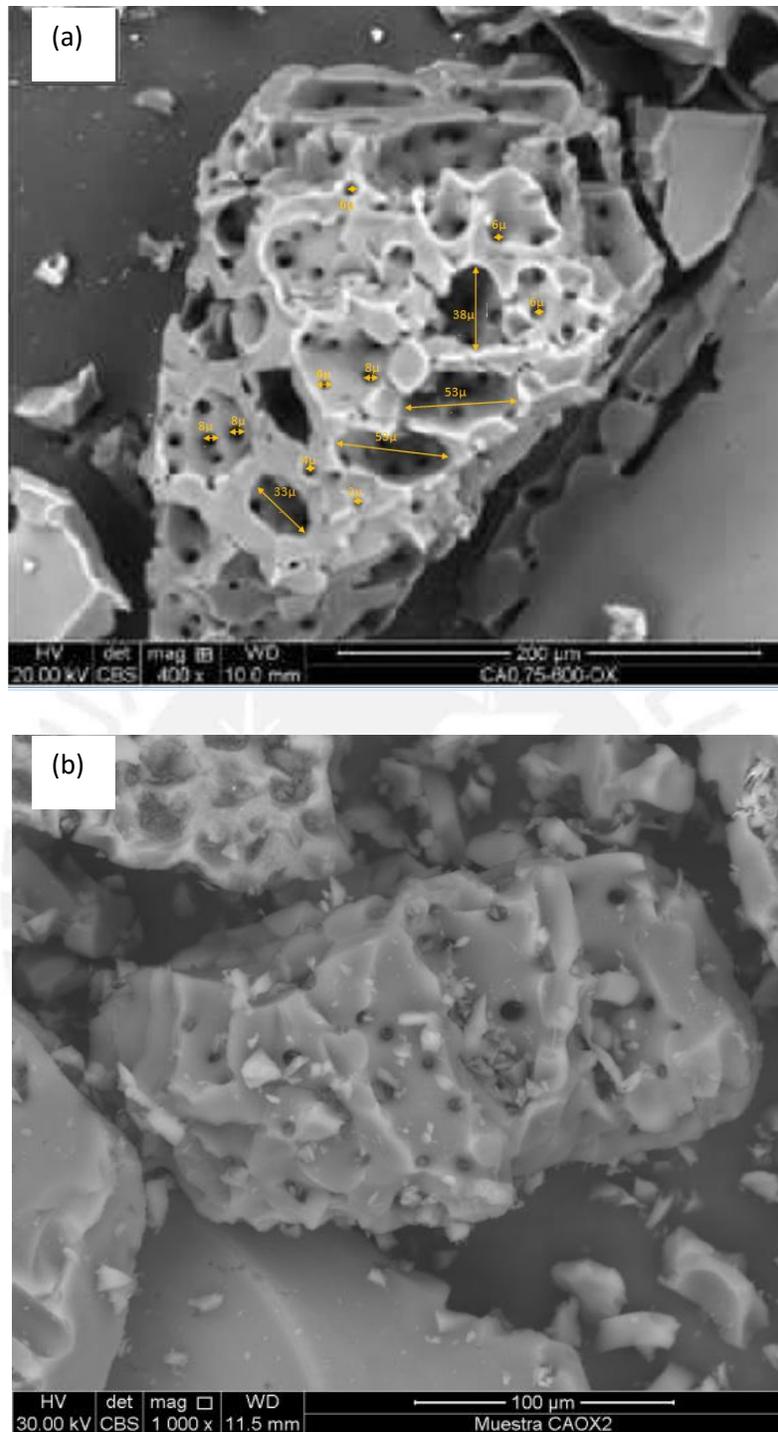


Figura 17. Micrografías SEM del carbón activado oxidado (ACA) con aumentos de (a) 400X y (b) 1000X

En las figuras 18, 19 y 20 se muestran las micrografías SEM de los carbones activados impregnados con cobre y a diferentes temperaturas de reducción. En todas ellas se puede apreciar que la estructura porosa se encuentra parcialmente cubierta por pequeñas

partículas. Las micrografías con mayor aumento, muestran que las partículas son de cobre, no tienen una forma definida y se encuentran sobre la superficie externa o dentro de los poros del material.

En la muestra CACu10%-400 (figura 18) se puede apreciar que una buena parte del cobre impregnado se encuentra ubicado encima o dentro de la estructura porosa lo que explica la reducción del área superficial del material (tabla 12). A la temperatura de reducción térmica de 400 °C la especie de cobre predominante es el Cu^{+2} [19].

De acuerdo con los resultados de EDX en esta muestra (tabla 13), el porcentaje en masa de cobre impregnado (8,18 %), es cercano al valor teórico calculado (10 %).

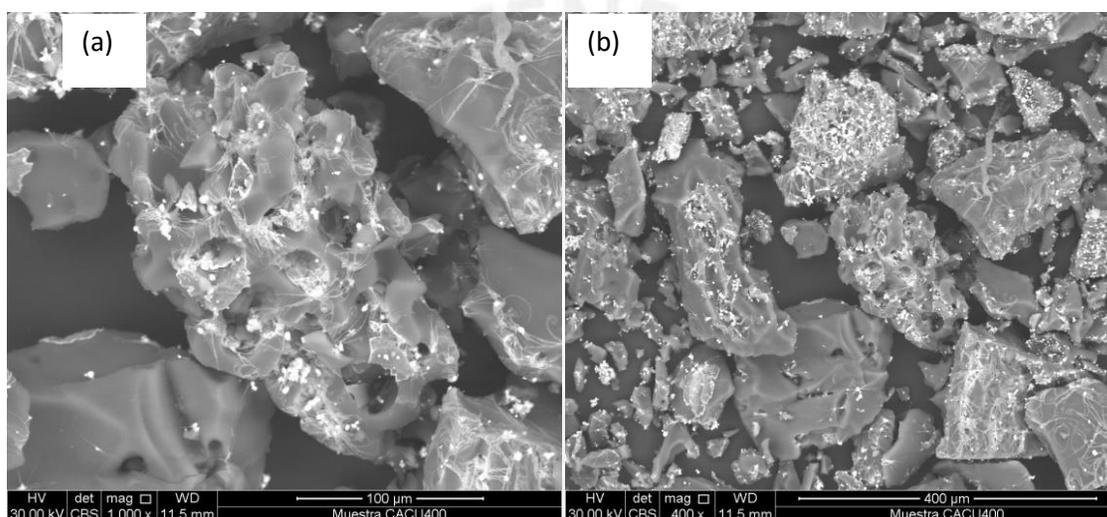


Figura 18. Micrografías SEM del carbón activado impregnado con Cu reducido a 400 °C (CACu10% 400°C) con aumentos de (a) 1000X y (b) 400X

La figura 19 muestra la micrografía del carbón activado reducido a 500 °C, en este caso el cobre impregnado se encuentra mayoritariamente adherido sobre la superficie del carbón. En este material, la especie de cobre impregnado es Cu^{+1} . Este carbón evidencia una mayor capacidad de adsorción de compuestos fenólicos con respecto al carbón reducido a 400 °C, ya que, según lo propuesto en esta tesis, la adsorción mejora con el Cu^{+1} , por su naturaleza más reactiva como se observará con los resultados de adsorción de los compuestos fenólicos. Adicionalmente, esta muestra presenta un aumento del porcentaje de cobre impregnado (9,88 %) según el análisis EDX (tabla 13), este hecho podría deberse al aumento de la temperatura de reducción que produce una mayor descomposición y

reducción de la sal de cobre impregnante, y como consecuencia se obtiene una mayor cantidad de cobre disponible.

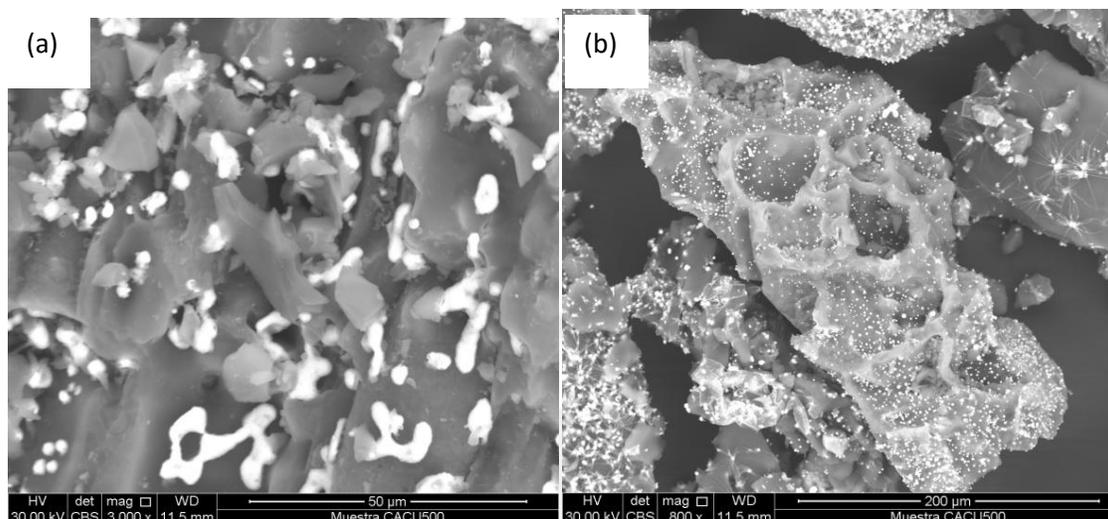


Figura 19. Micrografías SEM del carbón activado impregnado con Cu reducido a 500 °C (CACu10% 500 °C) con aumentos de: (a) 3000X y (b) 800X

En la figura 20 se presenta las micrografías obtenidas del carbón activado impregnado con cobre y reducido a 600 °C, en este caso se observa que el cobre se encuentra no solo adherido a la superficie y en los poros del carbón activado, sino que también se encuentra disperso en el medio. El tamaño de las partículas del metal también es mayor comparándolo con los dos casos anteriores, este hecho puede estar asociado a la mayor temperatura de reducción (600 °C) lo que ocasiona que la especie predominante sea el Cu^0 , cuyo radio atómico es mayor comparado con las otras especies de cobre. Este hecho también ha afectado al área superficial disponible del material, la cual se ha reducido y la forma del poro ha cambiado de cilíndrico a cuello de botella, posiblemente por el bloqueo de las partículas de cobre a la entrada de los poros.

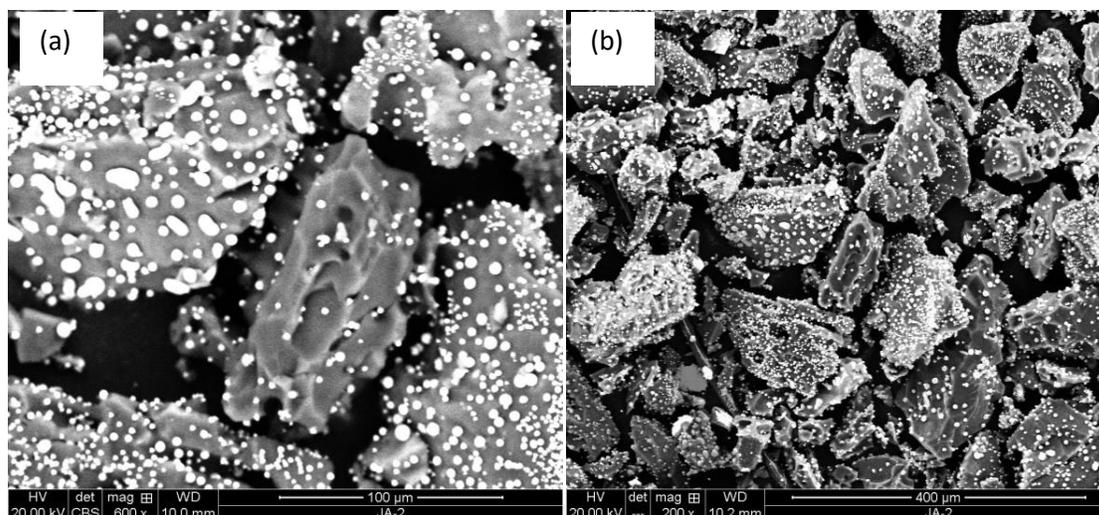


Figura 20. Micrografías SEM del carbón activado impregnado con Cu reducido a 600 °C (CACu10% 600°C) a los aumentos: (a) 800X y (b) 200X

5.3 Adsorción de compuestos orgánicos

5.3.1 Determinación del tiempo de equilibrio en la adsorción de compuestos fenólicos

El tiempo de contacto necesario para que el adsorbente interactúe con el adsorbato en la interfase sólido-líquido hasta llegar al equilibrio se determinó mediante las curvas cinéticas de adsorción de los compuestos fenólicos. Del mismo estudio se pudo determinar las constantes de velocidad con que se adsorbe el adsorbato, mediante la correlación de los resultados experimentales con los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y el modelo de difusividad intraparticular.

Para la obtención de las curvas cinéticas se siguió la metodología indicada en el ítem 4.3.1 tomando como referencia la relación de 0,02 g de adsorbente en 20 mL de solución, la misma que fue utilizada en otros trabajos de investigación con compuestos fenólicos [13, 24]. En dichos trabajos se determinó que el pH óptimo de solución variaba entre 2 y 3. Considerando estos valores y la relación directa existente entre el pH de la solución y el pKa de los adsorbatos, se utilizó como parámetros iniciales un pH 2 para el 4-NF y pH 3 tanto para el fenol como para el 4-CF, considerando que el pKa del 4-NF es 7,08, el cual es menor que el fenol (pKa=9,89) y el 4-CF (pKa=9,37).

Teniendo en cuenta una masa de 0,02 g de adsorbente y una concentración inicial de 100 ppm del adsorbato, en las figuras 21, 22 y 23 se presentan las curvas cinéticas del fenol, 4-CF y 4-NF, respectivamente. En las mismas se puede observar que la curva cinética alcanza un valor constante en aproximadamente 2 h de iniciada la adsorción de los tres compuestos fenólicos, este sería el tiempo de equilibrio que indica la cantidad máxima de compuesto fenólico que es retenido en la superficie del carbón activado.

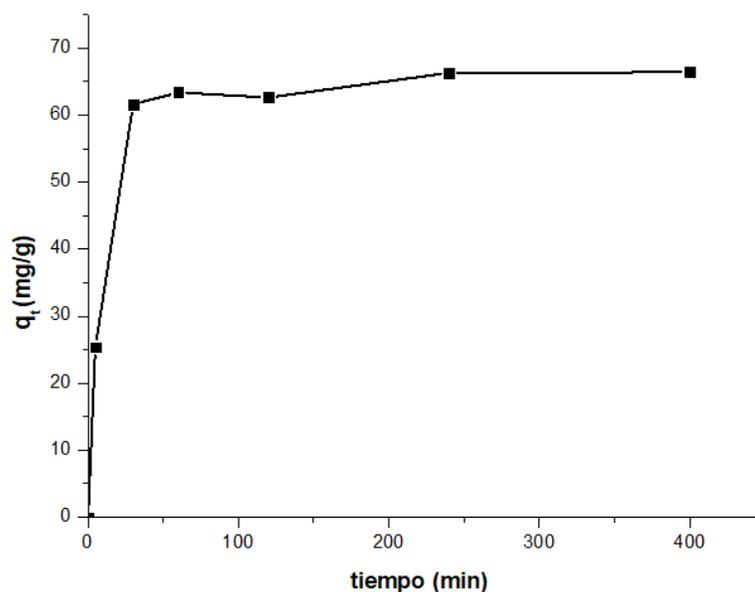


Figura 21. Curva cinética de adsorción del fenol empleando CA como adsorbente. Condiciones de ensayo: masa= 0,02 g; [C₀]=100 ppm y pH=3.

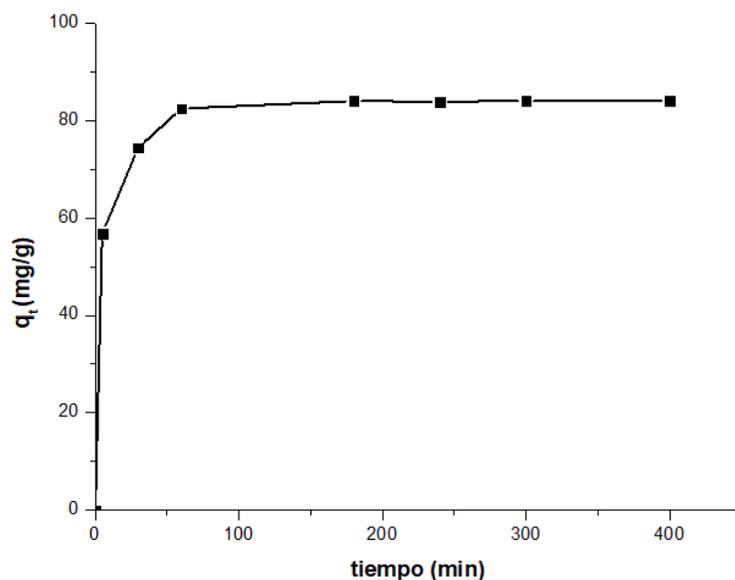


Figura 22. Curva cinética de adsorción del 4-CF empleando CA como adsorbente. Condiciones de ensayo: masa=0,02 g; [C₀]=100 ppm y pH=3.

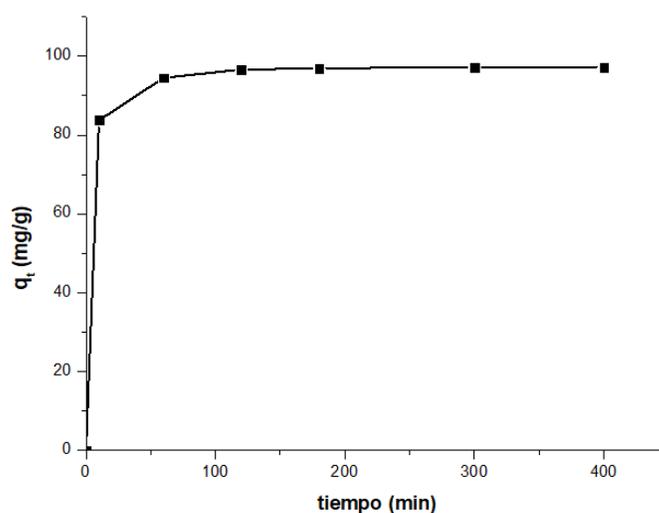


Figura 23. Curva cinética de adsorción del 4-NF empleando CA como adsorbente. Condiciones de ensayo: masa=0,02 g; [C₀]=100 ppm y pH=2.

En la tabla 14 se presentan los tiempos de equilibrio reportados por otros investigadores para la adsorción de compuestos fenólicos, los cuales oscilan entre 1 a 3 h. Para asegurar que en cada ensayo se alcanzara las condiciones de equilibrio se empleó un tiempo mínimo de 4 h de contacto en todas las pruebas de adsorción.

Tabla 14. Comparación de los tiempos de equilibrio para la adsorción de compuestos fenólicos empleando diferentes materiales porosos.

Material adsorbente	Adsorbato	Tiempo de equilibrio (min)	Referencia
Bioadsorbente	Fenol	180	Mandil L. et al. [86]
Carbón activado	Fenol	120	Giraldo L & col. [87]
Nanoesferas de carbono	Fenol, 2,4-dinitrofenol, 4-nitrofenol, 2-nitrofenol	90	Lazo J. [13]
Carbón activado	Fenol, 2-clorofenol, 2-nitrofenol y 2,4-dimetilfenol	60	Contreras J. & Col. [88]
Carbón activado	2-clorofenol, 2-nitrofenol y 2-cresol	60	Jimenez M. & Col [89]
Carbón activado	Fenol, ácido salicílico y ácido benzoico	45	Paredes A. [24]

Comparando las curvas cinéticas se observa, para las mismas condiciones iniciales, una mayor remoción de 4-NF seguido del 4-CF y fenol. Esta preferencia en la adsorción se puede asociar a la presencia de los grupos sustituyentes en el anillo aromático. El grupo nitro (-NO₂) es fuertemente desactivante, el átomo de cloro (-Cl) es débilmente desactivante y el grupo hidroxilo (-OH) es fuertemente activante, lo que se relaciona con el mecanismo donador–aceptor (el llamado complejo π o de “transferencia de carga”). En este mecanismo, el oxígeno del grupo carbonilo en la superficie de carbón actúa como el donante de electrones, mientras que el anillo aromático del fenol actúa como el aceptor.

El mecanismo de adsorción involucra la interacción de la densidad electrónica π deslocalizada en la superficie del carbón proveniente de las láminas de grafeno del carbón activado y la densidad electrónica π del anillo bencénico en la estructura del fenol, 4-NF y 4-CF. La presencia del grupo nitro en el caso del 4-NF da una mayor estabilidad de la carga negativa, debido a que tiene característica de ser atractor de la densidad electrónica. La sustitución del grupo nitro en el anillo aromático del fenol causa un aumento de la electrofilicidad, es decir, aumenta la capacidad de recibir densidad electrónica al ser un fuerte extractor de electrones. La carga se deslocaliza en los átomos de oxígeno o nitrógeno que son fuertemente electronegativos. En condiciones ácidas existe una menor densidad electrónica π , en el anillo bencénico por lo que las especies se encuentran más atraídas hacia la superficie del carbón activado que dona densidad electrónica.

El átomo de cloro (-Cl) es débilmente desactivante, reduciendo de esta manera su energía de interacción con el agua, esto le da una menor solubilidad y una característica más hidrofóbica comparada con el fenol.

Así mismo, este comportamiento está relacionado con la solubilidad y pKa de los compuesto fenólicos. En la tabla 15, se puede apreciar que la solubilidad del 4-NF es menor que la del 4-CF y este a su vez menor que la del fenol. De igual manera el pKa del fenol es mayor que del 4-CF y este mayor que del 4-NF. Por los resultados experimentales, se puede establecer que el CA tiene mayor capacidad de adsorción hacia los compuestos fenólicos de menor solubilidad y menor pKa.

Esto se asemeja a otros trabajos de investigación donde se adsorbieron compuestos fenólicos con diferentes grupos sustituyentes. Moreno J. et al [29] estudiaron la capacidad de la adsorción de compuestos fenólicos (fenol y 4-nitrofenol) en cinco diferentes carbones activados y reportaron una mayor adsorción del 4-nitrofenol sobre el fenol en todos ellos.

Tabla 15. Propiedades de los compuestos fenólicos

Compuesto fenólico	Masa molar (g/mol)	Dimensión molecular (Å)	Solubilidad a 25 °C (g/L)	pKa
Fenol	94,1	5,76 x 4,17	93	9,89
4-CF	128,6	6,47 x 4,17	27	9,37
4-NF	139,1	6,84 x 4,17	16	7,08

Jain S. et al [90], encontraron que el orden para remover compuestos fenólicos en carbón activado fue 2,4-diclorofenol > 4-clorofenol > 2-clorofenol > fenol. Esto lo explican mediante un mecanismo complejo donador-aceptor para la adsorción de fenol sobre carbón activado. El efecto donador-aceptor es más pronunciado en el caso de 2,4-diclorofenol con la presencia de átomos de cloro (-Cl) que están a favor de la formación de enlaces entre los grupos carbonilo de la superficie y el anillo aromático deficiente en electrones del fenol.

5.3.2 Estudio de la adsorción de los compuestos fenólicos mediante el cálculo de densidades electrónicas

Como se puede apreciar en la sección anterior (5.3.1) el CA tiene una mayor capacidad de adsorción para adsorber 4-NF, seguido del 4-CF y por último el fenol. Este resultado fue

corroborado por el análisis de las diferencias electrónicas HOMO-LUMO del adsorbente y del adsorbato, respectivamente.

Para comprobar esta tendencia de adsorción, se realizó un análisis con el modelo semiempírico y el método AM1 del programa Hyperchem versión 7. Los resultados de este estudio se presentan en la tabla 16.

Se estableció como método el modelo semiempírico, puesto que este tiene como ventaja una gran rapidez, facilidad de uso y los resultados son confiables para moléculas orgánicas [91, 92].

Tabla 16. Valores de $HOMO_{adsorbente}-LUMO_{adsorbato}$ determinadas por Hyperchem 7.

COMPUESTO	HOMO (eV)	LUMO (eV)
Fenol	-9,129	0,03
4-CF	-9,367	0,028
4-NF	-10,062	-1,207
Carbón activado CA	-8,375	-1,246

COMPUESTO	Diferencia energética (eV)	Densidad electrónica en el anillo aromático
Fenol	8,778	-0,645
4-CF	8,403	-0,552
4-NF	7,167	-0,503

Como se puede apreciar en la tabla 16, para el caso del 4-NF se encontró la menor diferencia energética entre el orbital LUMO del adsorbato y el HOMO del adsorbente (7,167 eV), seguido del 4-CF (8,403 eV) y el de mayor diferencia fue para el fenol (8,778 eV). El carbón activado se convierte en una especie nucleófila y los adsorbatos en electrófilos. Esto puede explicarse por la diferencia estructural de los adsorbatos. El 4-NF tiene un grupo atractor de electrones bastante fuerte que es el nitro, esto le resta bastante densidad electrónica al anillo electrónico. El 4-CF, tiene al cloro, el cual también es un

grupo atractor de electrones, pero de menor intensidad que el nitro. En cambio el fenol, presenta a un grupo (-OH), el cual tiene propiedades opuestas al grupo nitro.

Así también, puede verse que el adsorbato de menor densidad electrónica y por lo tanto mejor nucleofilicidad es el 4-NF (-0,503 eV), seguido del 4-CF (-0,552 eV) y el fenol (-0,645 eV) en ese orden.

Las diferencias energéticas (ΔE) encontradas para los procesos de adsorción muestran que para el fenol y el 4-CF estos son reversibles, porque los ΔE son mayores a 7,34 eV. En el caso especial del 4-NF, este proceso es aparentemente irreversible [93].

5.3.3 Modelamiento de los resultados cinético experimentales

a) Modelo de pseudo primer orden

Las figuras 24, 25 y 26 muestran las correlaciones de los resultados cinéticos (q_t) con el modelo de pseudo primer orden en la adsorción del fenol, 4-CF y 4-FN, respectivamente, sobre el carbón activado (CA). En estas figuras se puede observar claramente que no hay una buena correlación con el modelo de primer orden propuesto por Lagergren, al suponer una adsorción netamente física del adsorbato sobre el adsorbente.

En la tabla 17, se puede distinguir una baja correlación de los resultados experimentales con los calculados por el modelo de primer orden para el fenol ($R^2 < 0,46$), 4-CF ($R^2 < 0,76$) y 4-NF ($R^2 < 0,96$). Los datos de desviación estándar normalizados ($\Delta q_t > 65,6\%$) presentan altos valores para los compuestos fenólicos, de lo que podemos concluir que la adsorción de compuestos fenólicos no sigue el modelo de pseudo primer orden.

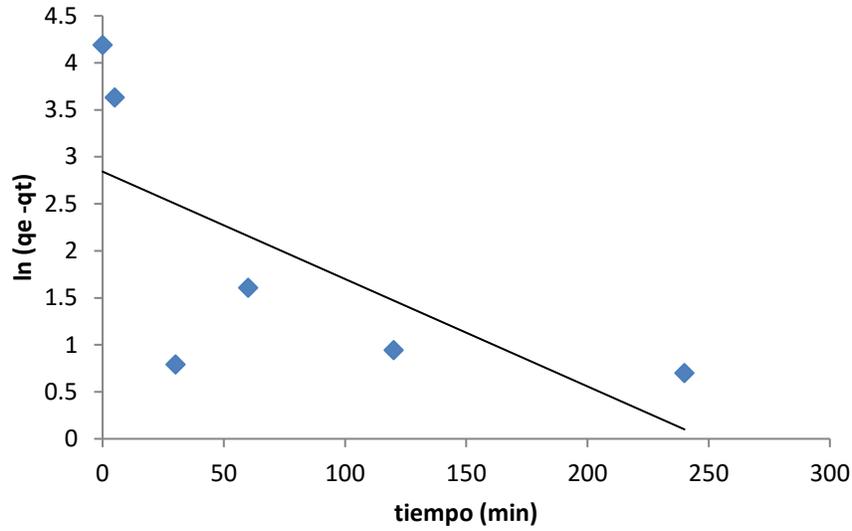


Figura 24. Correlación de los datos experimentales de la adsorción del fenol empleando CA y utilizando el modelo de pseudo primer orden.

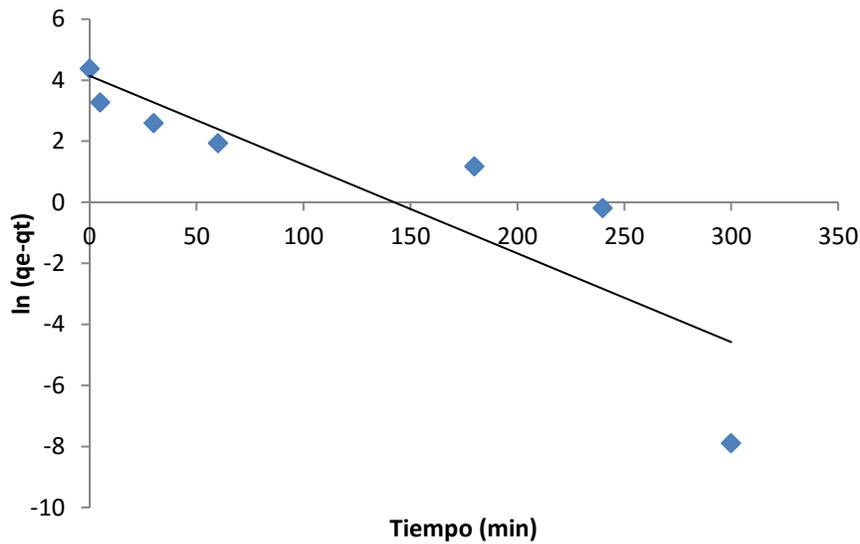


Figura 25. Correlación de los datos experimentales de la adsorción del 4-CF empleando CA y utilizando el modelo de pseudo primer orden.

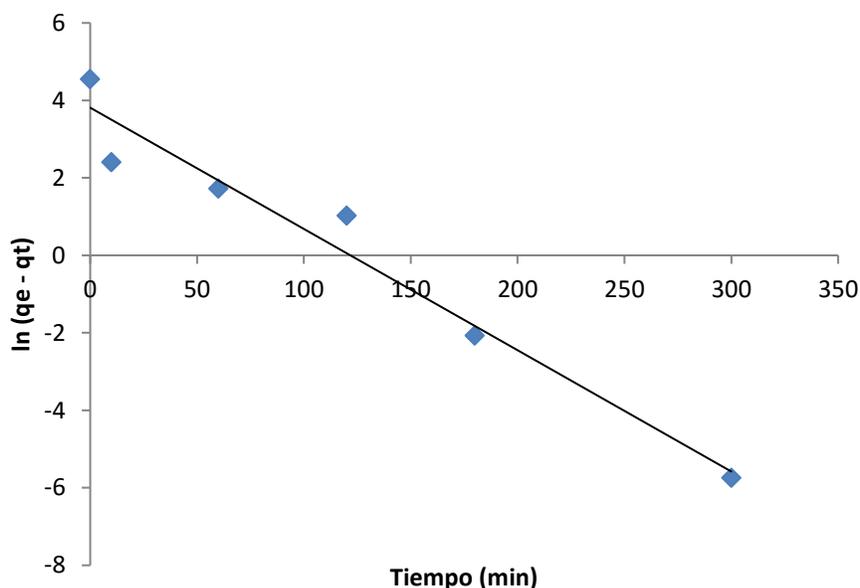


Figura 26. Correlación de los datos experimentales de la adsorción del 4-NF empleando CA y utilizando el modelo de pseudo primer orden.

Tabla 17. Constantes del modelo de pseudo primer orden para la adsorción de fenol, 4-CF y 4-NF.

Compuesto	k_1 (min^{-1})	q_t (exp) (mg/g)	q_t (cal) (mg/g)	Δq_t %	R^2
Fenol	0,01	65,90	17,17	92,41	0,46
4-CF	0,03	80,19	62,88	51,87	0,76
4-NF	0,03	94,84	45,25	65,54	0,96

b) Modelo de pseudo segundo orden

Las figuras 27, 28 y 29 muestran las correlaciones de los resultados cinéticos empleando el modelo de pseudo segundo orden en la adsorción de los compuestos fenólicos, con el uso del CA como adsorbato. Se observa un buen ajuste de los resultados cinéticos experimentales con este modelo, en base a lo cual se puede establecer que el proceso de adsorción depende principalmente de los sitios activos disponibles.

En la tabla 18 se observa que la correlación obtenida en todos los casos es cercana a 1 ($R^2 > 0,99$) y los valores de la desviación estándar normalizadas son bajos ($\Delta q_t < 13\%$), esto indica que se ha logrado un buen ajuste de los resultados experimentales con este modelo.

Las constantes cinéticas obtenidas en la adsorción de los tres adsorbatos son muy similares y con valores bajos, por lo que se puede establecer que no hay ninguna selectividad preferente del carbón por estos adsorbatos.

Tabla 18. Constantes obtenidas utilizando el modelo de pseudo segundo orden para la adsorción de fenol, 4-CF y 4-NF.

Compuesto	k_2 (mg/g.min)	q_t (exp) (mg/g)	q_t (cal) (mg/g)	Δq_t %	R^2
Fenol	0,003	65,90	66,38	8,55	0,99
4-CF	0,002	80,19	81,23	12,26	0,99
4-NF	0,004	94,84	95,61	5,42	0,99

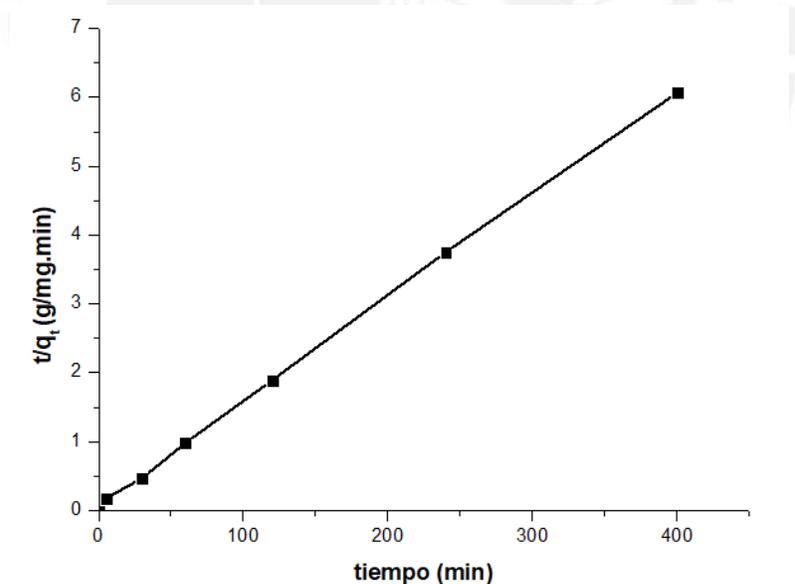


Figura 27. Correlación de los resultados experimentales de la adsorción del fenol sobre el CA empleando el modelo de pseudo segundo orden.

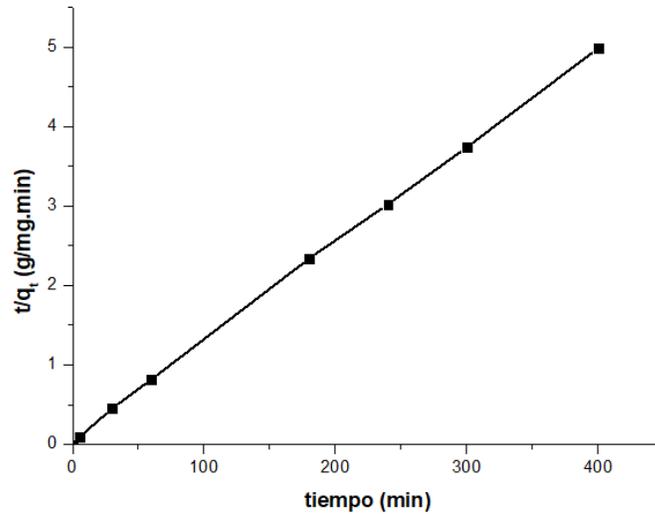


Figura 28. Correlación de los resultados experimentales de la adsorción del 4-CF sobre el carbón activado CA empleando el modelo de pseudo segundo orden.

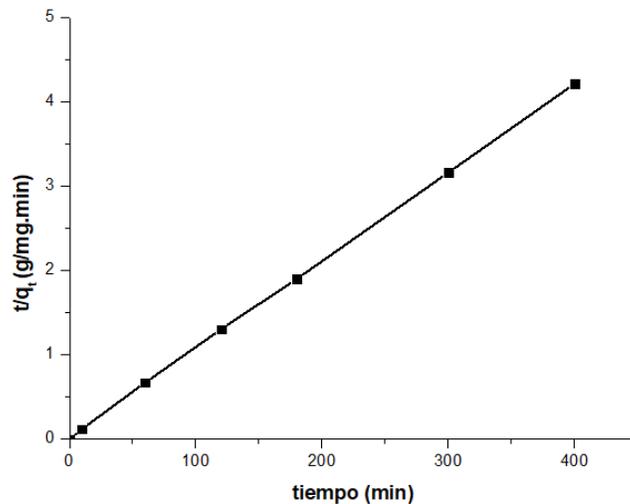


Figura 29. Correlación de los resultados experimentales de la adsorción del 4-NF sobre el carbón activado CA empleando el modelo de pseudo segundo orden.

c) Modelo de difusividad intraparticular

En las figuras 30, 31 y 32 se observan las correlaciones de los resultados cinéticos con el modelo de difusividad intraparticular en la adsorción para los compuestos fenólicos empleando el carbón activado como adsorbente.

En la tabla 19 se observa una buena correlación ($R^2 > 0,9$) de los datos con el modelo de difusividad intraparticular, lo cual es corroborado por los valores de la desviación estándar normalizadas ($\Delta q_t < 13\%$). De acuerdo a este modelo se observan dos etapas que controlan la adsorción. La primera etapa se relaciona con la adsorción superficial externa que depende de la transferencia del adsorbato a través de la interfase líquido-sólido. La segunda etapa está asociada al transporte del adsorbato dentro de la intercapa y el medio orgánico; en esta etapa la difusión es controlada por la velocidad. Como el gráfico no es lineal en todo el rango, se puede establecer que más de un proceso afecta la adsorción. El ajuste lineal de la segunda etapa, no pasa por el origen de la gráfica, lo cual indicaría que la difusividad intraparticular no es el único factor limitante en el proceso de adsorción y solo prevalece en la última etapa en la que la velocidad de adsorción disminuye por la menor concentración del adsorbato que queda en la solución. El intercepto positivo indica que la adsorción es rápida y se da en un periodo corto de tiempo.

De los resultados de las constantes cinéticas (k_{dif}) de la segunda etapa, se puede observar un mayor valor para el 4-CF ($k_{dif}=0,75 \text{ mg/g}\cdot\text{min}^{0,5}$) esto aparentemente indicaría que la difusión en la intercapa del 4-CF es mayor comparado con los otros adsorbatos.

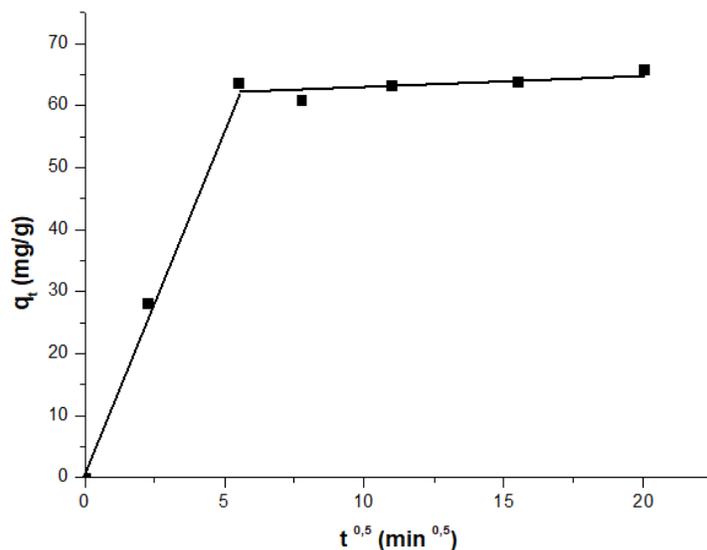


Figura 30. Correlación de los datos experimentales de la adsorción del fenol sobre el carbón activado empleando el modelo de difusión intraparticular.

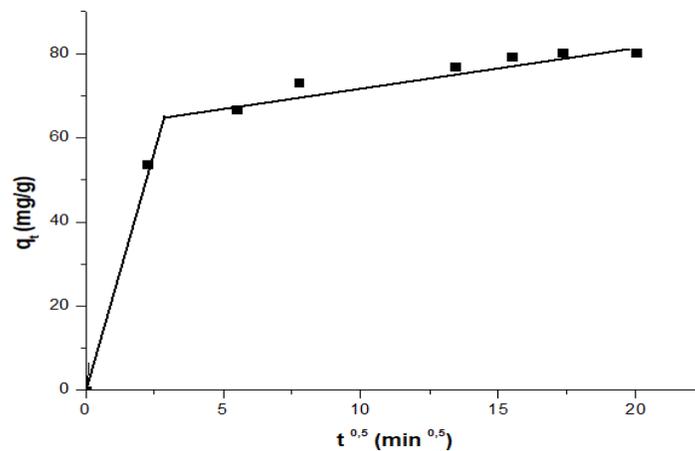


Figura 31. Correlación de los datos experimentales de la adsorción del 4-CF sobre CA empleando el modelo de difusión intraparticular.

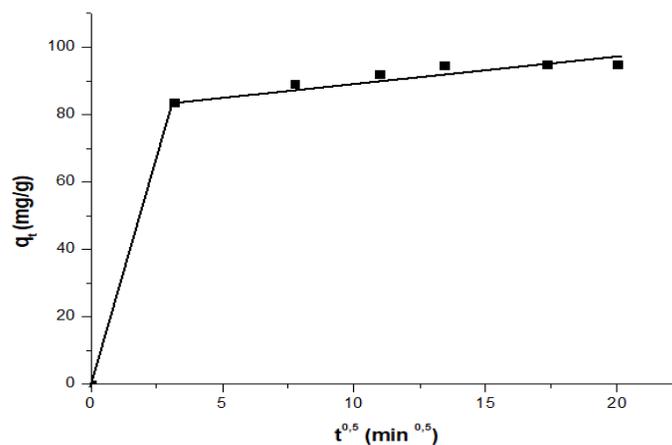


Figura 32. Correlación de los datos experimentales de la adsorción del 4-NF sobre CA empleando el modelo de difusión intraparticular.

Tabla 19. Constante del modelo de difusión intraparticular para la adsorción de fenol, 4-CF y 4-NF, respectivamente, sobre CA.

Compuesto	k_{dif} (mg/g.min ^{0.5})	Δq_e %	R^2
Fenol	0,37	2,61	0,93
4-CF	0,75	12,00	0,99
4-NF	0,26	4,16	0,92

5.3.4 Efecto del pH de la solución en la adsorción de los compuestos fenólicos

En la figura 33 se presenta la variación de la capacidad adsorptiva (q_e) del CA en función del pH inicial de la solución, para la adsorción de los compuestos fenólicos: fenol, 4-CF y 4-NF.

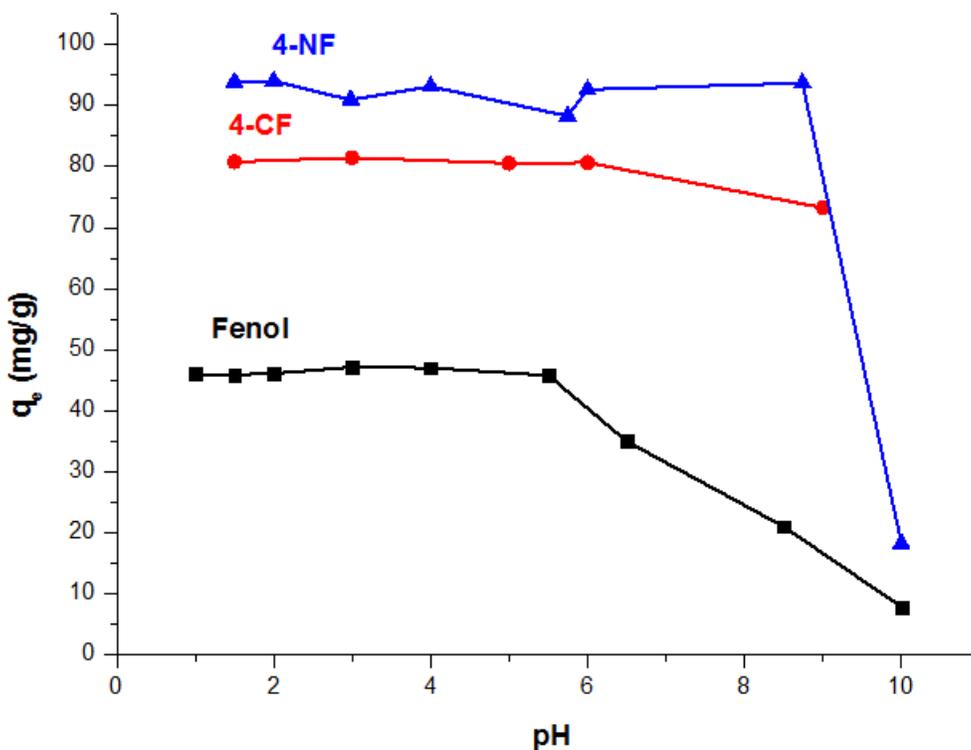


Figura 33. Variación de la capacidad de adsorción de fenol, 4CF y 4-NF en función del pH inicial de la solución.

Se puede apreciar que la máxima adsorción de fenol y 4-CF en CA se presentó usando una solución a pH entre 3 a 5, mientras que para el 4-NF la mayor adsorción se observó con una solución a pH 2 después la adsorción es oscilante. En general, estos valores de pH son menores que el pKa de los compuestos fenólicos: 9,89 (fenol); 9,37 (4-CF) y 7,15 (4-NF), por lo que se establece que para estos valores de pH, estos compuestos orgánicos están protonados.

También se puede observar la misma tendencia en la capacidad de adsorción encontrada en la sección 5.3.1 (cinética de adsorción), donde el 4-NF tiene mayor afinidad por el CA, seguida el 4-CF y el fenol, respectivamente. La menor interacción con el CA en el caso del

fenol es el resultado de una adsorción competitiva con las moléculas de agua, produciendo una retención del adsorbato más baja que con el 4-CF y 4-NF. En estos casos la adsorción del 4-CF y 4-NF puede deberse al fenómeno de extracción de electrones por parte de los grupos sustituyentes, cloro y nitro, respectivamente, ya que en ambos casos se reduce la densidad electrónica del anillo aromático del adsorbato.

La cuantificación de la fracción de las especies protonada y desprotonada en los adsorbatos se puede realizar mediante la siguiente ecuación [13]:

$$\phi_{\text{fenolato}} = \frac{1}{1 + 10^{(\text{pKa} - \text{pH})}} \quad (17)$$

Donde:

ϕ_{fenolato} : Fracción de la especie desprotonada en la solución

pKa : - Log Ka

Ka : Constante de disociación ácida del compuesto fenólico

En la tabla 20 y figura 34, se puede apreciar la fracción de la especie desprotonada para el fenol, 4-CF y 4-NF.

Tabla 20. Fracciones de la especie desprotonada para el fenol, 4-CF y 4-NF a pH ácidos

Adsorbato	pKa	pH	ϕ_{fenolato}
Fenol	9,89	3	$4,15 \times 10^{-9}$
4-CF	9,37	3	$9,09 \times 10^{-9}$
4-NF	7,15	2	$7,62 \times 10^{-8}$

En los tres compuestos fenólicos la fracción de la especie desprotonada es muy pequeña a las condiciones de pH entre 2 y 3, en consecuencia la cantidad de adsorbato es mayor debido a que el compuesto fenólico se encuentra mayoritariamente en su forma no disociada y por lo tanto tiene mayor afinidad por el CA.

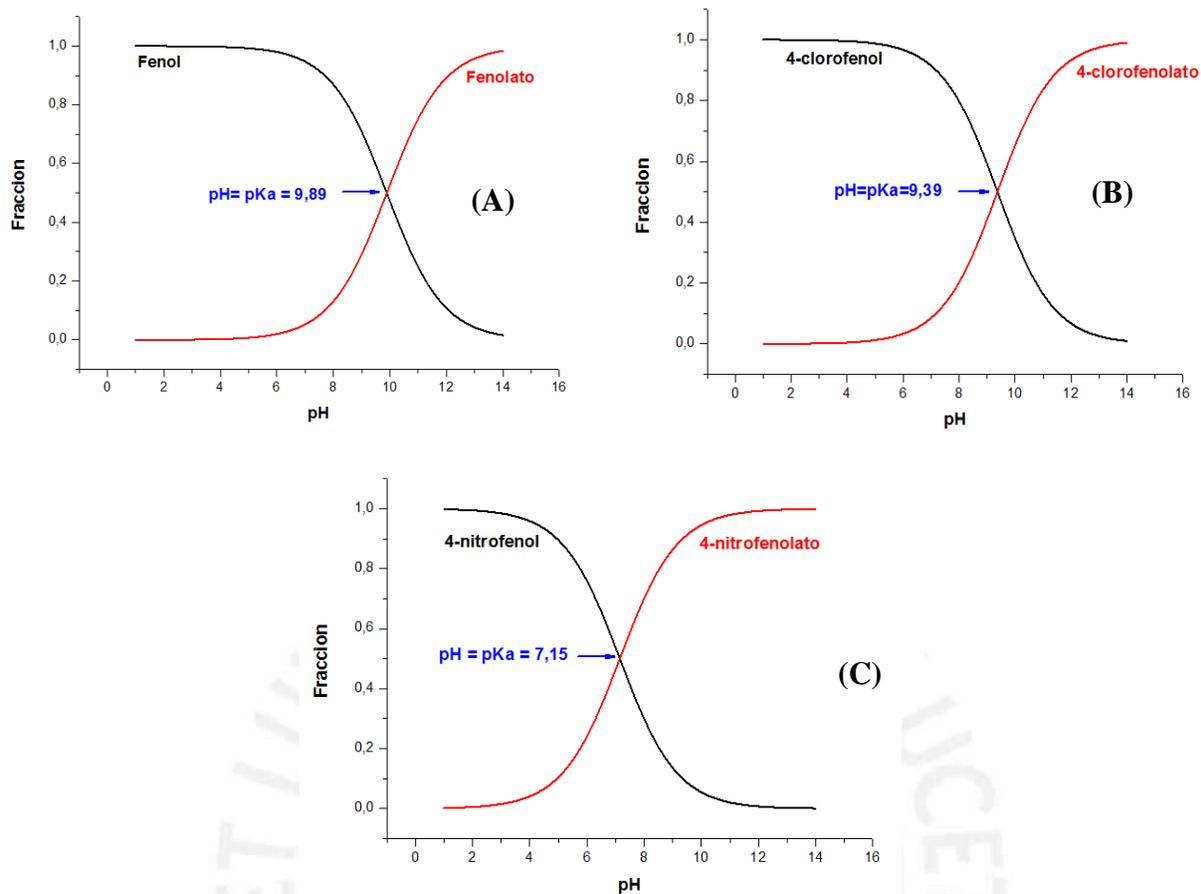


Figura 34. Variación de la fracción de las especies protonadas y desprotonada para: (A) fenol; (B) 4-CF y (C) 4-NF

En la figura 34, se puede observar que el rango para las especies protonadas del fenol y 4-CF (pH 1 hasta pH 5), es mayor que para el 4-NF (pH 1 hasta pH 3,5), lo que es concordante con el hecho de que el pH para la adsorción del fenol y 4-CF sea mayor que para el 4-NF.

Por otro lado, a valores de $\text{pH} > \text{pKa}$, los compuestos fenólicos se disocian, formando aniones fenolatos, en estas condiciones el pH es básico haciendo que la superficie del carbón se cargue negativamente. La repulsión electrostática entre las cargas idénticas del adsorbato y del adsorbente reduce las capacidades de adsorción para los tres compuestos fenólicos. Además, los aniones fenolatos son más solubles en solución acuosa, y por lo tanto, deben romperse primero los enlaces adsorbato-agua que son más fuertes, previa a la adsorción.

Los compuestos fenólicos son ácidos débiles y por lo tanto existe un determinado pH en el cual hay un equilibrio entre las formas disociadas y no disociadas, los cuales se muestran

en la figura 34. Esto hace que debido a las diferencias de polaridad entre el carbón y el agua, la forma no disociada interactúe mejor con el carbón (efecto de resonancia con electrones π), mientras que la forma disociada (especie aniónica), se asocia preferentemente con el agua, mediante solvatación con los iones H_3O^+ o bien, en función de su acidez, podrá interactuar con los grupos superficiales del carbón. Diversos trabajos de investigación [13, 22, 24, 94], han demostrado que los derivados fenólicos se adsorben en mayor cantidad en medio ácido.

5.3.5 Efecto de la relación masa de carbón/volumen de la solución en la adsorción de compuestos fenólicos.

Para determinar la capacidad adsortiva (q_e) del adsorbente en mg/g se empleó la ecuación 16 (sección 4.3.2) donde se puede observar que este valor, es inversamente proporcional a la masa de CA (g), esto hace que cuando se grafica estos dos parámetros (figura 35) se observe un fuerte descenso de q_e cuando se incrementa la masa del adsorbente, formando una curva hiperbólica descendente.

Por este motivo se analizó el porcentaje de adsorción versus la masa de CA utilizada (figura 36). El cálculo de del porcentaje de adsorción se realizó mediante la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Adsorción} = \frac{(C_0 - C_{eq}) \times 100}{C_0} \quad (18)$$

Donde:

% Adsorción : Porcentaje de adsorción (adimensional)

C_0 : Concentración de compuesto fenólico inicial (mg/L)

C_{eq} : Concentración de compuesto fenólico en el equilibrio (mg/L)

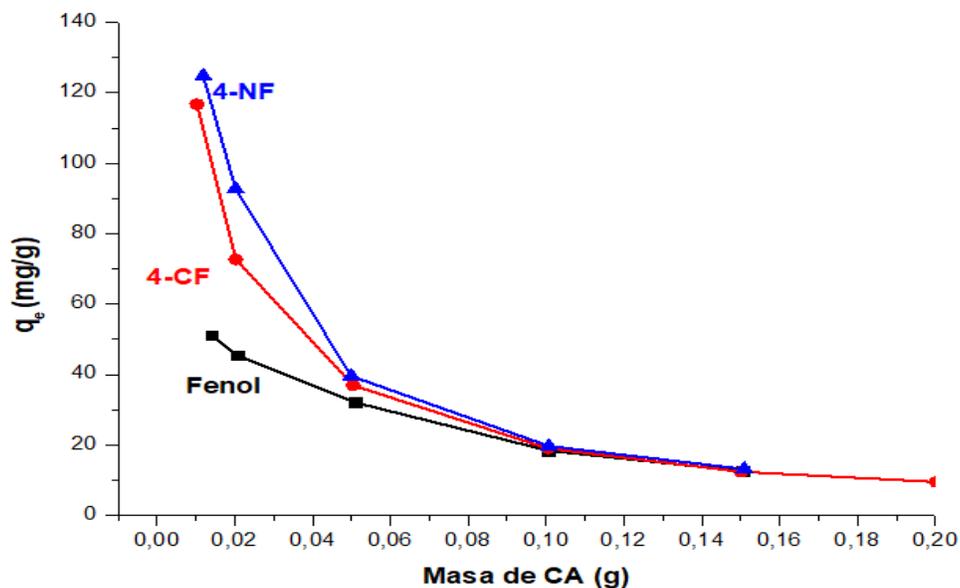


Figura 35. Capacidad de adsorción q_e (mg/g) de CA vs cantidad de masa (g) por litro de solución en la adsorción del fenol, 4-CF y 4-NF.

Para estos ensayos se consideró un volumen de 20 mL de solución y se fue variando la masa de adsorbente (CA) desde 0,01g hasta 0,2 g.

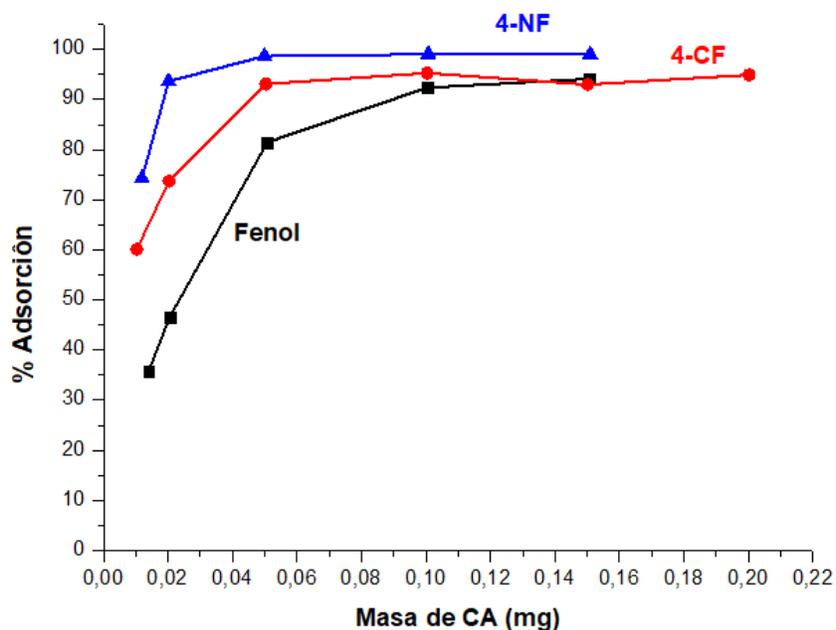


Figura 36. Influencia de la masa de adsorbente en el porcentaje de adsorción del fenol, 4-CF y 4-NF

En la figura 36 se observa que el porcentaje de adsorción del fenol, 4-CF y 4-NF aumenta conforme se incrementa la cantidad de CA utilizada. Esto se debe a que hay mayor cantidad de sitios activos presentes en la mayor cantidad de adsorbente. Para el 4-CF y 4-NF, se obtuvieron valores máximos de 95% y 99% respectivamente, utilizando 2,5 g de CA por litro de solución y para el fenol se obtuvo un valor máximo de 94 %, utilizando 7,5 g por litro de solución. Se puede observar que se requiere una mayor cantidad de masa de adsorbente para el fenol, que para 4-CF y 4-NF.

5.3.6 Influencia de la temperatura de adsorción

Como se puede apreciar en las figuras 37 a 39 la capacidad adsorptiva de los compuestos fenólicos en el carbón activado CA disminuye a medida que aumenta la temperatura.

Los procesos de adsorción sobre carbón activado son de carácter exotérmico [39], por lo que el aumento de la temperatura afecta negativamente en la capacidad adsorptiva de los carbones.

Esto se debe no sólo a la influencia de la temperatura en la adsorción de agua, sino también al cambio en el grado de hidratación de las moléculas de soluto. La adsorción de agua por carbones y el cambio en la energía de enlace fenol-agua, modifican el mecanismo de adsorción de los compuestos fenólicos.

La solubilidad de los adsorbatos aumenta al incrementarse la temperatura y se corrobora además el carácter exotérmico de los procesos de adsorción para los tres compuestos fenólicos, por lo que la temperatura de 21 °C es la más adecuada para realizar el estudio de adsorción.

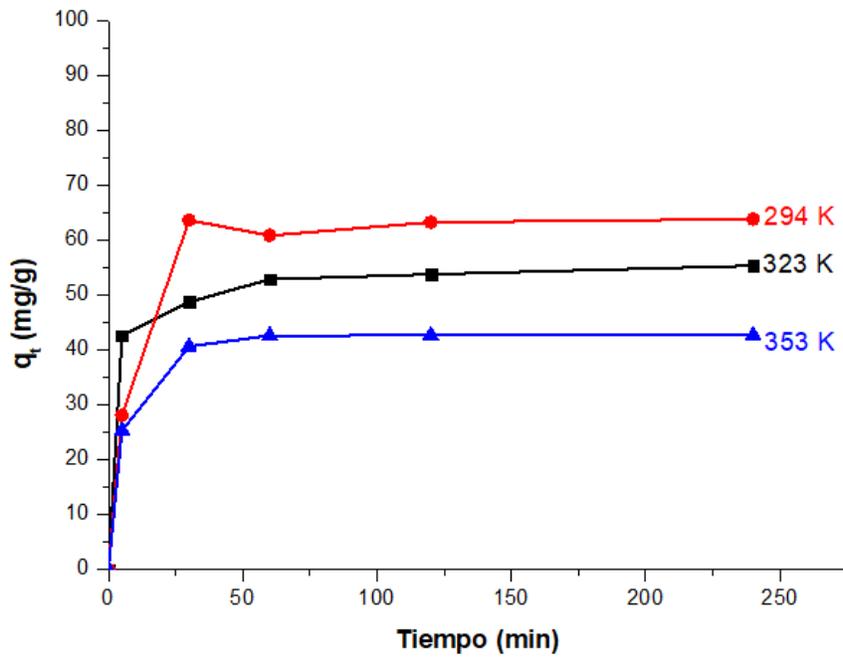


Figura 37. Efecto de la temperatura en la capacidad de adsorción del fenol

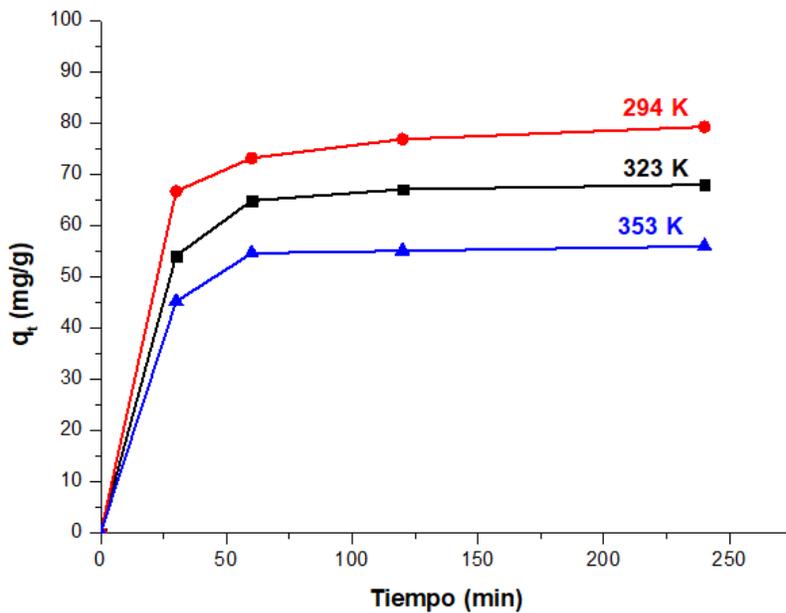


Figura 38. Efecto de la temperatura en la capacidad de adsorción del 4-CF

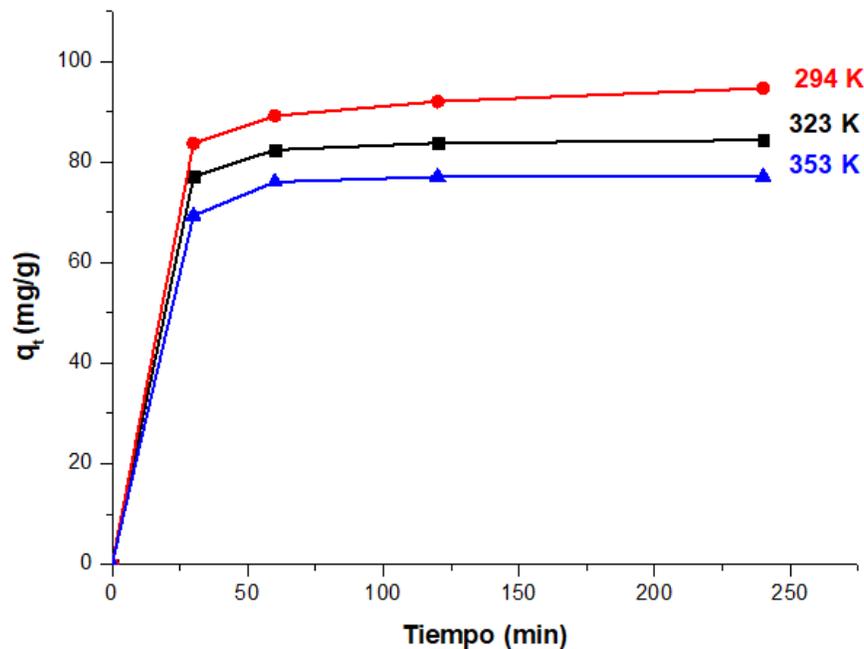


Figura 39. Efecto de la temperatura en la capacidad de adsorción del 4-NF

5.4 Incorporación de cobre sobre los carbones activados

Para el estudio de los parámetros óptimos en la impregnación de cobre, se consideró comparar las curvas cinéticas de adsorción del fenol, 4-CF y 4NF.

5.4.1 Efecto del porcentaje en peso de cobre impregnado en CA

En este estudio las condiciones de ensayo para la adsorción del fenol, 4-NF y 4-CF fueron: $T = 21^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 2$ y 3 , volumen = 20 mL , masa = $0,02 \text{ g}$ de carbón activado (CA), $[]_0 = 200 \text{ ppm}$ y $t = 6 \text{ h}$. Los porcentajes en peso de Cu ensayados fueron de 5 , 10 y 20% . Todos los carbones fueron reducidos posteriormente a 400°C . Los carbones modificados de esta forma fueron denominados CACu5%-400, CACu10%-400 y CACu20%-400, respectivamente.

En las figuras 40, 41 y 42 se presentan las curvas cinéticas del fenol, 4-CF y 4-NF respectivamente. En ellas se puede apreciar que cuando se incrementó la concentración de cobre de 5% a 10% , se incrementó la capacidad de adsorción y, por el contrario, cuando se varió la concentración de 10% a 20% , la adsorción de los tres compuestos fenólicos se

redujo, lográndose la máxima capacidad de adsorción del fenol, 4-NF y 4-CF, cuando el porcentaje de cobre fue de 10 %. Este hecho puede estar asociado a que la presencia de cobre en la superficie del carbón activado crea nuevos centros activos mejorando la adsorción. Pero cuando se alcanza cierta cantidad de cobre, los lugares activos originales del carbón son saturados por el cobre, con un consiguiente bloqueo de los poros y disminución de la capacidad de adsorción.

Este efecto también fue reportado en otros trabajos de investigación donde se incorporó cobre en la superficie del carbón activado con la finalidad de emplearlos como catalizadores [17,64,96].

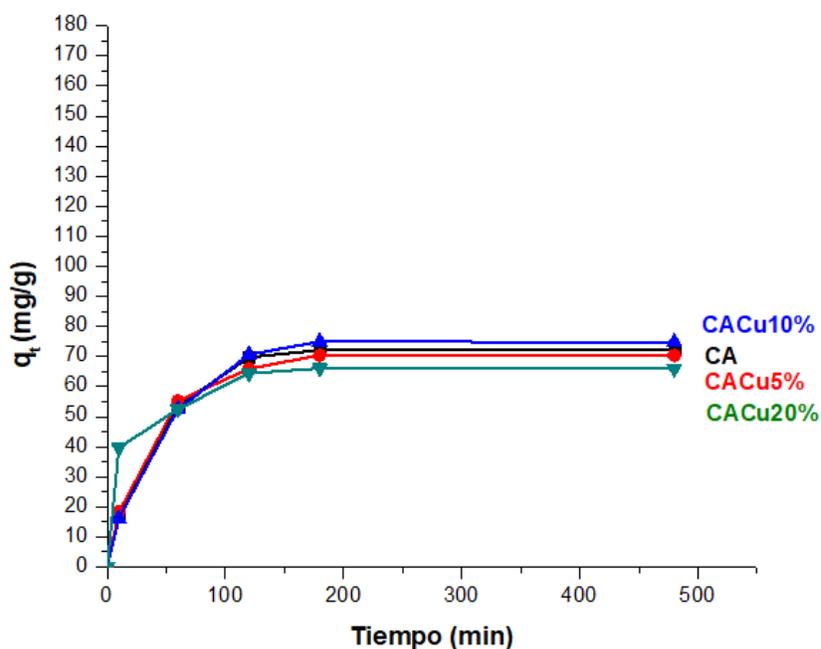


Figura 40. Cinética de adsorción del fenol utilizando carbón activado con diferentes porcentajes en peso de Cu

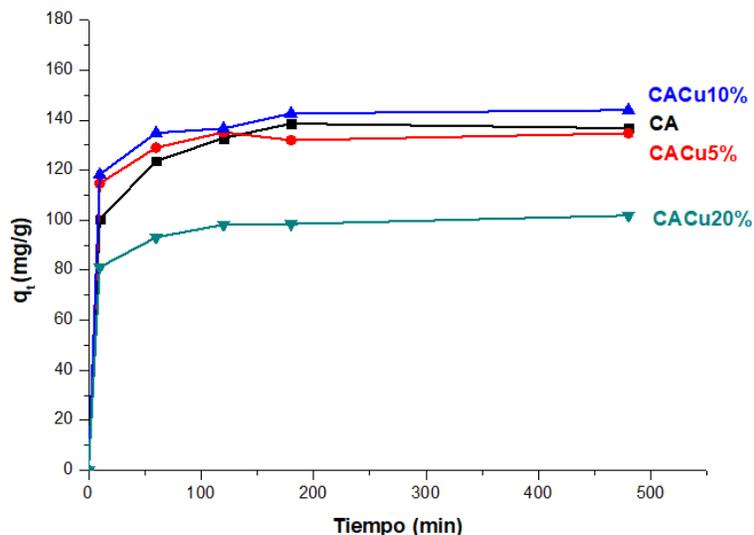


Figura 41. Cinética de adsorción del 4-CF utilizando carbón activado con diferentes porcentajes en peso de Cu.

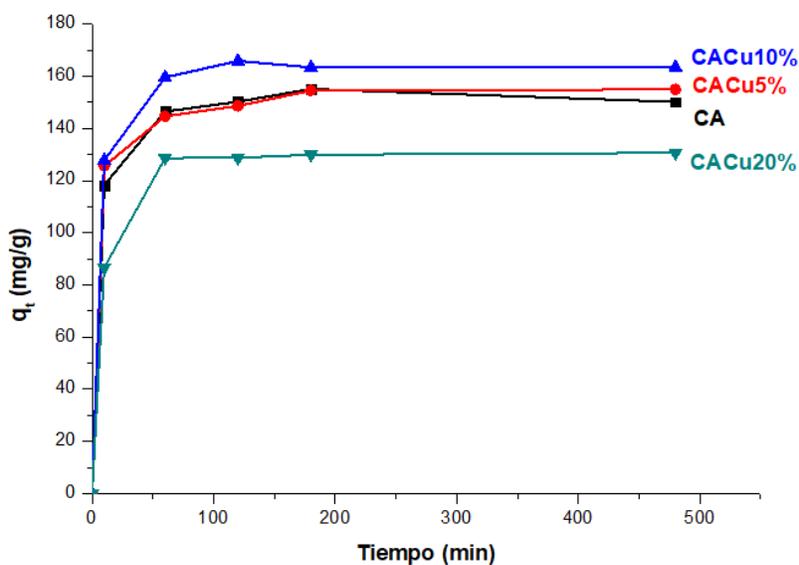


Figura 42. Cinética de adsorción del 4-NF utilizando carbón activado con diferentes porcentajes en peso de Cu

5.4.2 Efecto del pH de la solución impregnante

Para el estudio de la influencia del pH de la solución impregnante se utilizó 0,02 g de CACu10%-400, en 20 mL de solución con una concentración inicial de 100 ppm de compuesto fenólico. La mezcla se mantuvo a temperatura de 21 °C en agitación por 6 h para asegurar las condiciones de equilibrio. En la figura 43, se presentan los resultados de

la capacidad de adsorción q_e (mg/g) del fenol, 4-CF y 4-NF a diferentes pH de la solución impregnante. Como se puede apreciar para el 4-NF la mayor capacidad adsorptiva ocurre a pH 2 y en el caso del fenol y 4-CF hay un aumento de la capacidad de adsorción del CACu10%-400 a un valor de pH 3 debido posiblemente que a pH menores de 3, los iones H^+ son adsorbidos en mayor proporción que los iones Cu^{+2} ; sin embargo, cuando aumenta el pH de 3 a 5, se produce la precipitación del ion Cu^{+2} como $Cu(OH)_2$ compuesto que es casi insoluble en el agua ($2,9 \times 10^{-3}$ g/L a 25 °C) [17], lo que provoca la disminución del efecto del cobre impregnado y reduce la capacidad adsorptiva del carbón modificado con cobre.

En la figura 44, se muestra el mecanismo de impregnación propuesta por Huang [97]. En la etapa I, el nitrato de cobre se disocia en los iones Cu^{+2} y NO_3^- y se distribuye en la solución impregnante. En la etapa II cuando el CA se sumerge en la solución impregnante, la carga negativa sobre la superficie de CA atrae los iones H^+ de la solución, lo que conduce al aumento del valor de pH de esta. En la etapa III, algunos iones disociados de cobre (Cu^{+2}) también son atraídos por el CA y se asocian con los iones hidroxilo (OH^-) para formar $Cu(OH)_2$. Finalmente en la etapa IV, el $Cu(OH)_2$ se deposita tanto en la superficie externa como en el poro interno del CA.

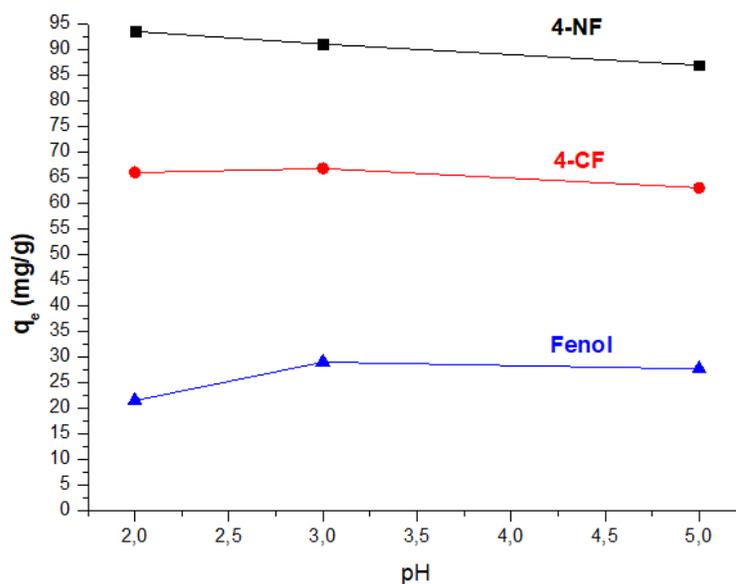


Figura 43. Capacidad de adsorción q_e (mg/g) del CACu10%-400 a diferentes pH de la solución impregnante.

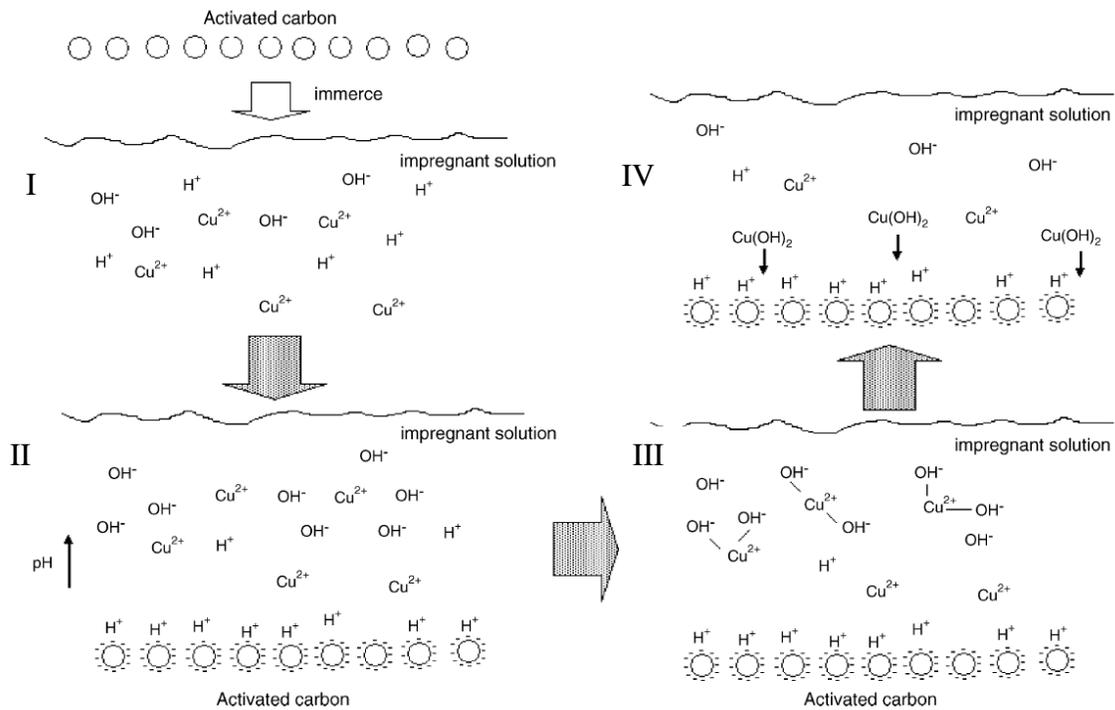


Figura 44. Esquema del proceso de impregnación del Cu en carbón activado. Adaptado de [97].

5.4.3 Efecto de la reducción térmica

La reducción térmica consiste en someter las muestras sólidas a altas temperaturas en atmósfera inerte, con la finalidad de reducir el estado de oxidación de las especies presentes en la superficie. De este modo, el estado de oxidación del cobre impregnado en los carbones activados depende de la temperatura en la que se realiza la reducción térmica.

Moosavi et al [19], utilizaron soluciones de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, para impregnar con un 10% de cobre sobre la superficie de carbón activado. Posteriormente, redujeron el carbón activado a diferentes temperaturas en una atmósfera de nitrógeno y mediante análisis de difracción X-Ray (XRD), se determinó que el $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ se convirtió en $\beta\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ a la temperatura entre 199-217 °C. Continuando con la reacción de conversión, se encontró CuO entre 263-310°C. Posteriormente, a más de 450 °C, el CuO se convirtió a Cu_2O y, finalmente, se descompuso a cobre metálico. Los mismos investigadores reportaron también que el Cu_2O se redujo directamente a Cu a temperaturas mayores de 525 °C. Otros autores obtuvieron resultados similares [81,82,83]. La tabla 21

muestra un resumen de todas las especies de Cu encontradas a diferentes temperaturas de reducción [19,81].

Tabla 21. Especies de cobre presentes en la superficie del carbón activado a diferentes temperaturas de reducción

Temperatura de reducción (°C)	Compuesto	Especie de Cu
Menos de 40	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Cu^{+2} [19]
40 – 80	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	Cu^{+2} [81,82]
80 – 100	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Cu^{+2} [81]
100 – 150	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	Cu^{+2} [81]
199 – 217	$\beta\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$	Cu^{+2} [19]
263 – 310	CuO	Cu^{+2} [19,81]
450 – 525	Cu_2O	Cu^{+1} [19,82,83]
525 a más	Cu^0	Cu^0 [19,82,83]

Para analizar el efecto de la temperatura de reducción térmica y determinar la especie del cobre que más favorece la adsorción de los compuestos fenólicos, se realizaron pruebas de adsorción utilizando CA impregnado con cobre a diferentes temperaturas de reducción térmica entre 110° C y 600 °C. Otros parámetros empleados en los ensayos fueron: $m = 0,02$ g de adsorbente con $v = 20$ mL de solución, $[\text{adsorbato}]_0 = 100$ ppm, $t = 6$ h y a $T = 21$ °C. Los resultados obtenidos de la capacidad de adsorción se muestran en la figura 45.

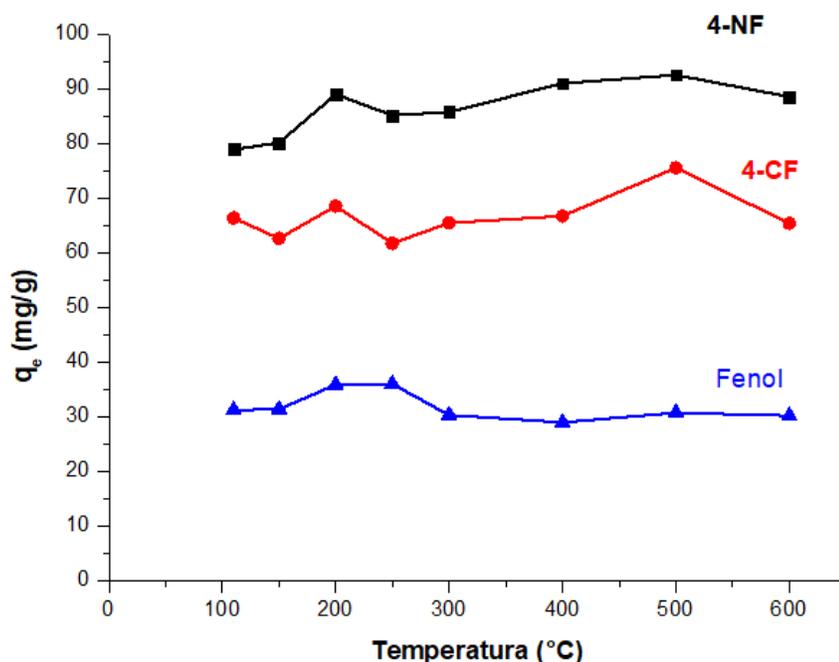


Figura 45. Capacidad de adsorción q_e (mg/g) del CACu10 % utilizando diferentes temperaturas de reducción.

En general, como se puede apreciar la capacidad de adsorción de los compuestos fenólicos empleados en el carbón activado impregnado con cobre tiende a aumentar con el incremento de la temperatura de reducción térmica. La máxima capacidad de adsorción obtenida para 4-CF y 4-NF se observó a 500 °C y decae a mayor temperatura de reducción, mientras que para el fenol, el mayor incremento fue entre 200 y 250°C, temperatura en la cual aparece una especie inestable de compuesto de cobre ($\beta\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$) el cual estaría relacionado con el ligero incremento en la capacidad de adsorción de los tres compuestos fenólicos [19].

El alto valor observado en la capacidad adsorptiva a 500°C, se atribuye a que ha dicha temperatura se lleva a cabo la reducción de Cu^{+2} a Cu^{+1} [19]. A temperaturas de reducción superiores a 525 °C la especie predominante es Cu^0 , la cual es la especie menos reactiva del cobre.

De acuerdo con la teoría de ácidos y bases, existe una fuerte atracción entre las bases blandas y ácidos blandos, lo mismo ocurre entre los ácidos duros y bases duras. El Cu^{+2} es considerado un ácido intermedio, de igual manera, el Cu^{+1} es considerado un ácido blando. Eso significa que el Cu^{+1} , interactúa mejor con bases blandas, intermedias y casi nada con

las duras. El grupo nitro (-NO₂) está incluido en la definición de base intermedia, en tanto que el átomo de Cl como el grupo hidroxilo (-OH) están incluidos en la definición de bases duras. Por otro lado, la clasificación dada por Pearson [98], determina la dureza (n) de una especie como una relación entre la energía de ionización (I) y la afinidad electrónica (A), expresada mediante:

$$n = 1/2 [I-A] \quad (19)$$

El valor obtenido de dureza para el grupo hidroxilo (n=5,7) es mayor que del átomo de cloro (n=4,7), lo que explica la mejor interacción del Cu⁺¹ con el 4-CF que con el fenol.

Es resumen, la adsorción de los compuestos orgánicos no ocurre totalmente por la interacción con el anillo aromático, porque si este fuera el único mecanismo, todos los compuestos fenólicos se adsorberían con la misma intensidad; si no que también se realiza a través de los grupos sustituyentes del anillo aromático. Es por esta razón que en la figura 45, hay una mayor afinidad de adsorción por el 4-NF, seguida del 4-CF y el fenol.

5.5 Funcionalización ácida del carbón activado

Los carbones activados preparados en la sección 4.1, fueron sometidos a una previa funcionalización con ácido nítrico antes de la impregnación con cobre, con la finalidad de analizar el efecto de la funcionalización ácida en la impregnación de cobre sobre el carbón activado.

En este caso, se tomó como referencia los estudios de varios investigadores [99, 100, 101] en los que se han realizado la funcionalización ácida de los carbones activados con ácido nítrico, con el fin de aumentar la cantidad de grupos oxigenados en la superficie del carbón activado y pues de acuerdo con sus resultados, esto favorece la impregnación de un metal en el carbón.

Por otro lado, se sabe que el aumento de los grupos oxigenados de carácter ácido, como los carboxílicos, en la superficie del carbón ocasiona una disminución de la capacidad adsorptiva de los carbones hacia los contaminantes orgánicos, especialmente los derivados fenólicos [102,103].

Por esta razón fue importante realizar el estudio de la funcionalización ácida y establecer el efecto que este puede tener en las muestras de carbón activado impregnado con cobre. Para ello, se estudiaron tres parámetros de funcionalización: concentración del ácido, tiempo y temperatura de funcionalización.

5.5.1 Efecto de la concentración del ácido

La tabla 22 y la figura 46 muestran los resultados de la capacidad de adsorción (q_e) obtenidos al variar la concentración del ácido en la funcionalización del carbón activado impregnado al 10 % en peso de cobre. Se aprecia que la concentración del HNO_3 influye sobre la adsorción de compuestos fenólicos, y disminuye la capacidad de adsorción del carbón activado impregnado con cobre. Para el caso del 4-NF, la capacidad disminuyó entre 6 % y 7 %; para el 4-CF, entre 14 % y 15 %; y para el fenol, entre 20 % y 22 % (tabla 22). La funcionalización producida por el ácido crea nuevos sitios oxigenados que desfavorecen la adsorción de los compuestos fenólicos, y no son compensados por el cobre impregnado. Estos grupos oxigenados superficiales son centros hidrofílicos y adsorben preferentemente moléculas de agua a diferencia de los compuestos fenólicos. La diferencia que presentan los porcentajes de disminución para cada compuesto fenólico, se debe a que estos tienen diferentes grupos sustituyentes, los cuales son determinantes en las propiedades de la molécula fenólica.

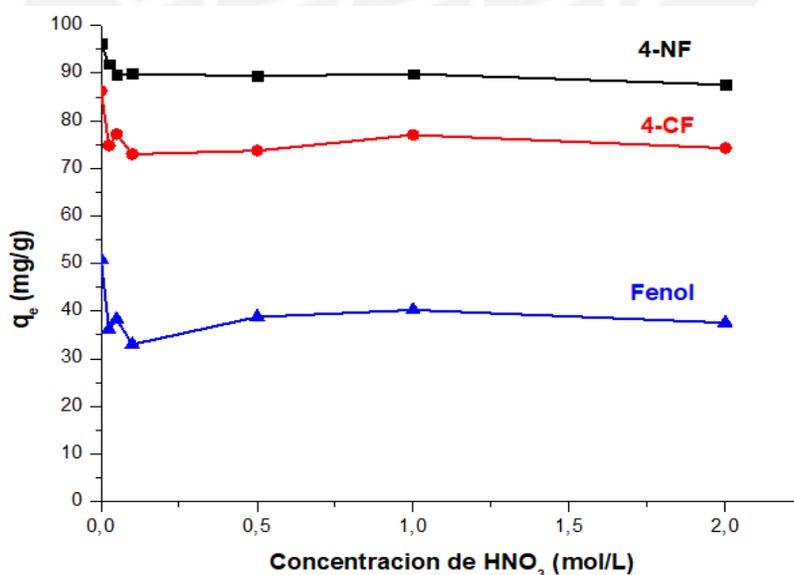


Figura 46. Capacidad de adsorción q_e (mg/g) del CACu10%-400 utilizando diferentes concentraciones de HNO_3 (mol/L).

El mecanismo de adsorción involucra tanto la interacción de la densidad de electrones π deslocalizados en la superficie del adsorbente, como la densidad electrónica π del anillo bencénico en la estructura de cada compuesto fenólico. Esto correspondería a un mecanismo de fisorción en el cual las especies involucradas se encuentran atraídas mediante fuerzas de Van der Waals.

Los grupos funcionales básicos en la superficie del carbón incrementan la densidad electrónica en las láminas de grafeno del carbón activado, de manera que las interacciones π - π son más fuertes. Este efecto se reduce al funcionalizar el carbón con ácido nítrico, puesto que el incremento de los grupos oxigenados ácidos, principalmente los carboxílicos, genera que estos se ionicen a pH ácidos, y produzcan iones H^+ . De acuerdo con lo señalado, se deduce que la adsorción de compuestos fenólicos requiere de más grupos básicos y menos grupos ácidos oxigenados, lo cual explica la reducción en la retención observada de las muestras oxidadas e impregnadas con cobre. Esto es concordante con la teoría de adsorción propuesta por Coughlin y Ezra [104]. El fenol posee solo el grupo (-OH), que es considerado fuertemente activante, lo que disminuye la densidad de carga electrónica en el anillo aromático. El 4-CF contiene al átomo de cloro (-Cl), que es débilmente desactivante y se encuentra en posición antagonista al grupo (-OH) en la molécula, lo que reduce la acción de este grupo. El 4-NF contiene el grupo (-NO₂), que es fuertemente desactivante y posee la característica de ser atractor de la densidad electrónica, por lo que la carga negativa puede ser mejor estabilizada.

La formación de complejos donador-aceptor (denominado complejo π o de transferencia de carga) postulada por otros investigadores [105] podría ser la causa de la adsorción de los compuestos fenólicos sobre el carbón activado en medio acuoso. Se puede comparar este tipo de mecanismo como el de una sustitución electrofílica aromática en química orgánica, donde los adsorbatos actúan como electrófilos y las láminas de grafeno del carbón activado como nucleófilos. La presencia de sustituyentes como el átomo de cloro (-Cl) o el grupo nitro (-NO₂) en el anillo aromático del fenol lo vuelve más electrófilo, efecto que favorece la adsorción. Adicionalmente, en el grupo nitro (-NO₂), la carga negativa se deslocaliza en los átomos de oxígeno o nitrógeno que son fuertemente electronegativos, y con ello se favoreció la adsorción de este compuesto sobre la superficie del carbón CA.

Tabla 22. Capacidad de adsorción (q_e) de los compuestos fenólicos utilizando carbones activados funcionalizados con diferentes concentraciones de HNO_3 e impregnados con 10% Cu. Condiciones de ensayo: $T=21\text{ }^\circ\text{C}$; $t=6\text{ h}$

Conc. HNO_3 (mol/L)	Capacidad de adsorción q_e (mg/g)		
	4-NF	4-CF	fenol
0,00	96,16 \pm 1,3	86,31 \pm 1,8	50,90 \pm 1,2
0,03	91,92 \pm 0,9	74,80 \pm 2,0	36,11 \pm 2,1
0,05	89,82 \pm 1,1	77,19 \pm 1,5	38,31 \pm 1,8
0,10	89,87 \pm 0,8	72,97 \pm 2,1	33,00 \pm 0,9
0,50	89,39 \pm 0,5	73,70 \pm 0,9	38,77 \pm 0,7
1,00	89,84 \pm 0,4	77,02 \pm 0,8	40,25 \pm 1,9
2,00	87,56 \pm 2,1	74,25 \pm 1,9	37,55 \pm 2,1

Como se puede apreciar en la tabla 22, a medida que aumenta la concentración del ácido nítrico, disminuye la capacidad de adsorción para los tres compuestos fenólicos. También se puede observar que la disminución es drástica hasta un valor de 0,1 a 0,5 M. Cuando la concentración del ácido fue 1 M, la capacidad de adsorción se incrementó ligeramente, debida posiblemente a una mejor distribución del cobre [27]. Este valor permite tener una referencia de la concentración adecuada para funcionalizar el carbón activado y evitar el deterioro de la superficie del carbón [106, 107].

5.5.2 Efecto del tiempo de funcionalización ácida

Como se puede apreciar en la figura 47 y la tabla 23, el tiempo de funcionalización ácida del carbón activado (CACu10%-400) influye negativamente sobre la capacidad adsorptiva. Se observa que, cumplidas las dos horas de contacto, hay una reducción de la capacidad adsorptiva del carbón, luego el valor se mantiene, y posteriormente aparece una pequeña mejora a las 6 h de contacto, lo que indicaría que con este tiempo podría haber una mejor distribución del cobre sobre el carbón.

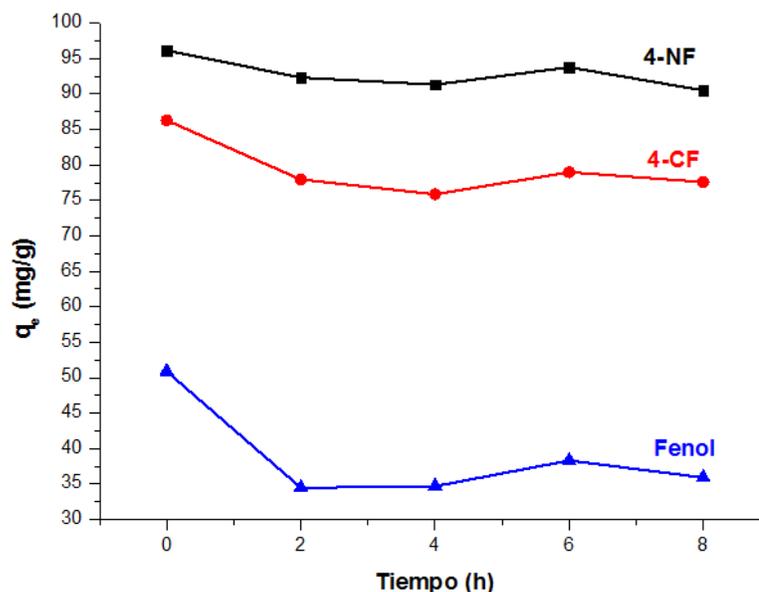


Figura 47. Capacidad de adsorción q_e (mg/g) del ACACu10%-400 empleando diferentes tiempos de funcionalización

Tabla 23. Variación de la capacidad de adsorción (q_e) de los compuestos fenólicos utilizando carbones activados funcionalizado con diferentes tiempos e impregnados con 10% Cu. Condiciones de ensayo: $T= 21^\circ\text{C}$, $[\text{HNO}_3]_0=1 \text{ mol/L}$

Tiempo de oxidación (h)	Capacidad de adsorción q_e (mg/g)		
	4-NF	4-CF	Fenol
0	96,16 ± 2,0	86,31 ± 2,1	50,89 ± 2,4
2	92,35 ± 1,9	77,97 ± 0,8	34,48 ± 0,9
4	91,34 ± 0,9	75,88 ± 1,9	34,69 ± 2,3
6	93,80 ± 1,8	78,99 ± 2,1	38,33 ± 1,8
8	90,54 ± 1,6	77,61 ± 2,0	35,93 ± 2,4

5.5.3 Efecto de la temperatura de funcionalización ácida

La figura 48 muestra el efecto de la temperatura de la solución ácida en contacto con el carbón activado CACu10%-400. Se puede observar que el aumento de la temperatura entre 20 a 60°C en la cual se realiza la funcionalización ácida influye negativamente sobre la capacidad adsorptiva del carbón.

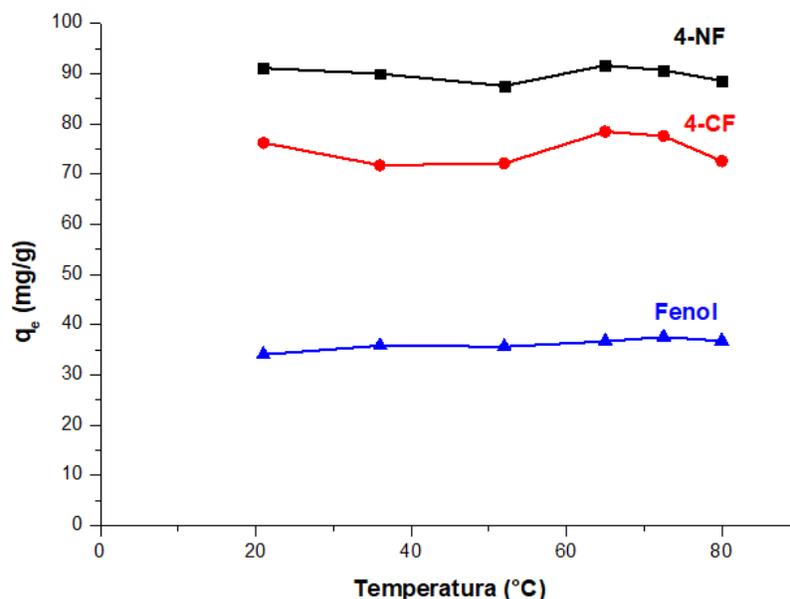


Figura 48. Capacidad de adsorción q_e (mg/g) del CACu10 %-400 a diferentes temperaturas de oxidación (°C)

Tabla 24. Variación de la capacidad de adsorción (q_e) de los compuestos fenólicos utilizando carbones activados funcionalizados a diferentes temperaturas y posteriormente impregnados con 10% Cu. Condiciones de ensayo: $t=6$ h; $[\text{HNO}_3]_0=1$ mol/L

Temperatura (°C)	Capacidad de adsorción q_e (mg/g)		
	4-NF	4-CF	fenol
21,0 (CA)	96,20 ± 1,9	86,30 ± 2,1	50,90 ± 2,1
21,0	91,11 ± 0,8	76,24 ± 0,8	34,07 ± 1,2
36,0	89,96 ± 0,6	71,78 ± 0,0	35,88 ± 1,0
52,0	87,56 ± 0,9	72,13 ± 1,0	35,63 ± 2,6
65,0	91,66 ± 1,6	78,46 ± 0,9	36,69 ± 0,9
72,5	90,68 ± 2,8	77,58 ± 0,8	37,57 ± 0,7
80,0	88,57 ± 1,0	72,58 ± 1,9	36,79 ± 0,8

Por los resultados obtenidos, la funcionalización ácida previa a la impregnación tiene un efecto negativo en la adsorción de compuestos fenólicos. Para corroborar que no fue la impregnación de cobre la que produjo esta disminución, se realizó la funcionalización ácida del CA sin impregnar cobre (ACA), utilizando los mismos

parámetros en los cuales se encontró un ligero incremento en la capacidad adsorptiva, es decir, $t = 6$ h; $[\text{HNO}_3]_0 = 1\text{M}$, $T = 65$ °C y se comparó la cinética de adsorción con la obtenida del CA original, preparado a partir de las semillas de aguaje.

5.5.4 Comparación de la capacidad adsorptiva del carbón activado (CA) y el carbón activado funcionalizado ácido (ACA)

Este estudio se realizó con la finalidad de evaluar el efecto que tiene la funcionalización ácida, previa a la impregnación, en la adsorción de compuestos fenólicos en el carbón activado (CA) preparado a partir de las semillas de aguaje (*Mauritia Fleuxuosa L.f.*). Se prepararon curvas cinéticas de los tres compuestos fenólicos.

En el tratamiento de funcionalización con ácido nítrico (HNO_3 , 1 M), se utilizaron 2 g de CA, mezclados con 160 mL de la solución ácida durante 6 horas a 65 °C. A continuación, la mezcla se filtró y el carbón se lavó con agua destilada con la finalidad de eliminar los restos de ácido. Por último, la muestra funcionalizada se secó a 100 °C durante 24 h. Esta muestra de carbón activado funcionalizado ácido se denominó ACA.

Las pruebas se realizaron por duplicado a temperatura ambiente, utilizando una concentración inicial de 100 ppm de cada compuesto fenólico (adsorbato). En las figuras 49 a 51, se presentan las curvas cinéticas comparativas de adsorción del fenol, 4-CF y 4-NF, respectivamente, empleando en todos los casos los carbones: CA y ACA. Todas las curvas mostradas son cóncavas y alcanzan una estabilidad (condición de equilibrio) en aproximadamente 3 h. Desde el inicio las curvas se muestran muy cerca del eje q_t lo que indica una fuerte interacción adsorbato-adsorbente, que se manifiesta por una mayor cantidad del adsorbato retenido sobre el adsorbente. De acuerdo con la capacidad de adsorción obtenida el orden es: 4-NF > 4-CF > fenol. Además, en los tres casos se observa que el carbón ACA presenta una menor capacidad de adsorción comparada con CA.

La funcionalización ácida del carbón activado con ácido nítrico (ACA) incrementó los grupos oxigenados, principalmente los carboxílicos, esto explicaría la baja retención observada en la muestra ACA y estaría en concordancia con la disminución del punto de carga cero ($\text{pH}_{\text{pzc-ACA}} = 2,01$) comparada con el obtenido para el carbón activado ($\text{pH}_{\text{pzc-CA}} = 2,80$). También la acidez total del carbón ACA aumentó de 4,23 mmol H^+/g (CA) a 4,82 mmol H^+/g (tabla 11).

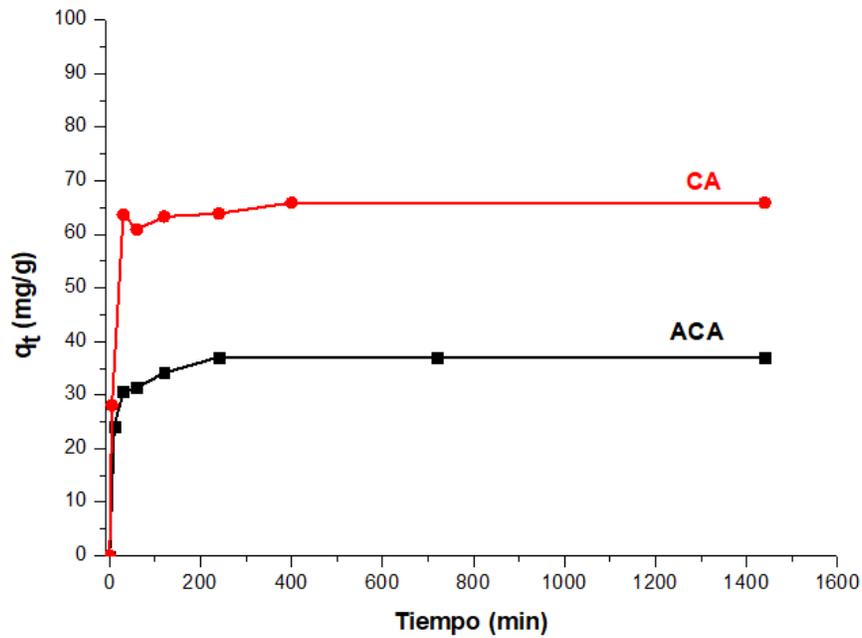


Figura 49. Cinética de adsorción de fenol empleando las muestras CA y ACA como adsorbentes

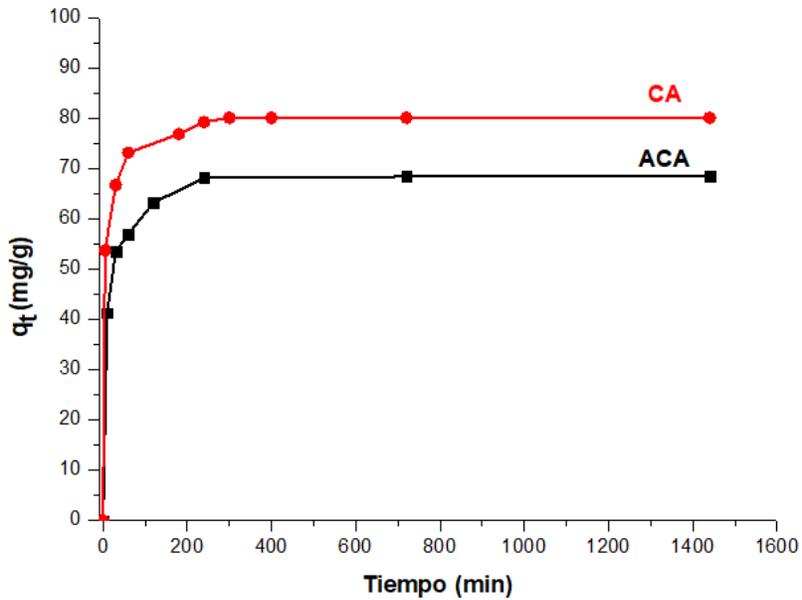


Figura 50. Cinética de adsorción de 4-CF empleando las muestras CA y ACA como adsorbentes

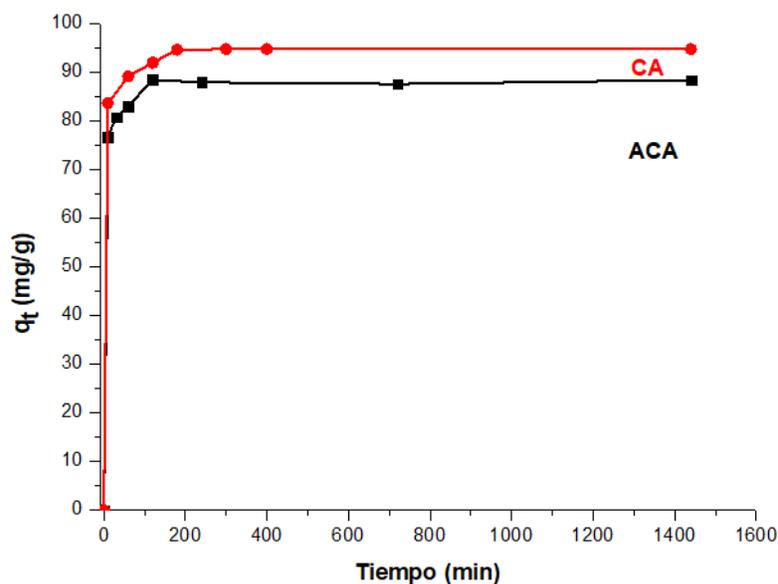


Figura 51. Cinética de adsorción de 4-NF empleando las muestras CA y ACA como adsorbentes

5.6 Actividad bacteriostática de los carbones CA y CACu10%-500

La actividad bacteriostática fue analizada en el carbón activado impregnado con cobre con el que se logró las mejores propiedades de adsorción (CACu10%-500). También se analizó el CA como referencia. En esta caso se usó la bacteria gran-negativa *Escherichia coli* (*E. coli*) en suspensión. Este microorganismo es recomendado por normas internacionales para estudios de superficies bacteriostáticas [108], además, es una de las bacterias de control incluidas en los estándares de calidad de aguas del Perú [109].

Previa a las pruebas bacteriostáticas, las muestras fueron esterilizadas para evitar la influencia de microorganismos presentes en la superficie y que no fueran inoculados en el mismo procedimiento. En cada experimento se utilizó 0,1 g de carbón que fue puesto en contacto con 30 mL de la suspensión conteniendo las bacterias *E. coli*. Los resultados de los experimentos se muestran en la figura 52, donde se aprecia las diferentes placas conteniendo las unidades formadoras de colonias por mL (UFC/mL). Para cada material se hicieron 5 ensayos a la vez.

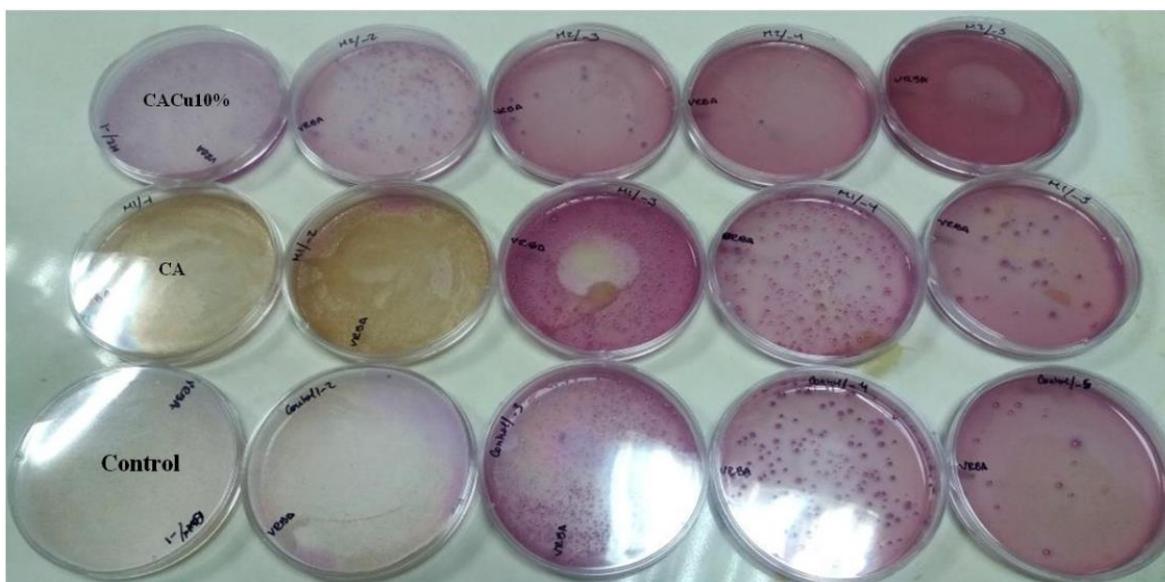


Figura 52. Placas de superficie extendida conteniendo: CACu10%-500, CA y Control en contacto con *E.coli*.

Para calcular la eficacia o propiedad bacteriostática se utilizó la siguiente ecuación:

$$R = (U_t - U_0) - (A_t - U_0) = U_t - A_t \quad (20)$$

Donde:

R : Propiedad bacteriostática ($R > 0$: superficie con propiedad bacteriostática; $R \leq 0$: superficie sin propiedad bacteriostática)

U_0 : Promedio del logaritmo en base 10 del número de bacterias viables en células por mL, recuperadas de una muestra de control, inmediatamente después de la inoculación.

U_t : Promedio del logaritmo en base 10 del número de bacterias viables en células por mL, recuperadas de una muestra de control después de 24 h.

A_t : Promedio del logaritmo en base 10 del número de bacterias viables en células por mL, recuperadas de una muestra tratada después de 24 h.

En la tabla 25 y en la figura 53, se presentan los resultados de la actividad bacteriostática en donde se puede apreciar que la muestra de carbón activado sin cobre, no tiene ningún efecto de inhibición contra el *E. coli*, por el contrario, se observó que aumento su población ($R = -0,43$) en aproximadamente un 166,7 % después de un día de incubación, en

comparación con el experimento de control sin ningún tipo de carbón activado. Esto indicaría que la superficie sería fácilmente contaminable, volviéndose apta para la formación de biofilms (ecosistemas microbiano asociado a una superficie) y trayendo como consecuencia problemas de contaminación. Por el contrario, en las placas conteniendo CACu10%-500, el número de células viables se redujo a un 97,29 % (R=1,57), lo indicaría que la impregnación del cobre en la superficie del carbón, consigue reducir la carga microbiana, evitando la adherencia y posible formación de biofilms en las condiciones de ensayo.

Tabla 25. Número de células viables de *E. coli* en contacto con los diferentes sustratos y valor de la actividad antibacteriana: Control, CA y CACu10%-500

Muestra	Número de células viables de <i>E. coli</i> (UFC/ml)	Log (UFC/mL)	Actividad bacteriostática (R)
CA	$6,4 \times 10^6$	6,81	-0,43
Control	$2,4 \times 10^6$	6,38	0,00
CACu10%-500	$6,5 \times 10^4$	4,81	1,57

Estos resultados son congruentes con investigaciones anteriores, en donde se depositó cobre en la superficie de diferentes materiales porosos con la finalidad de proporcionarles propiedades bacteriostáticas al material [32,110].

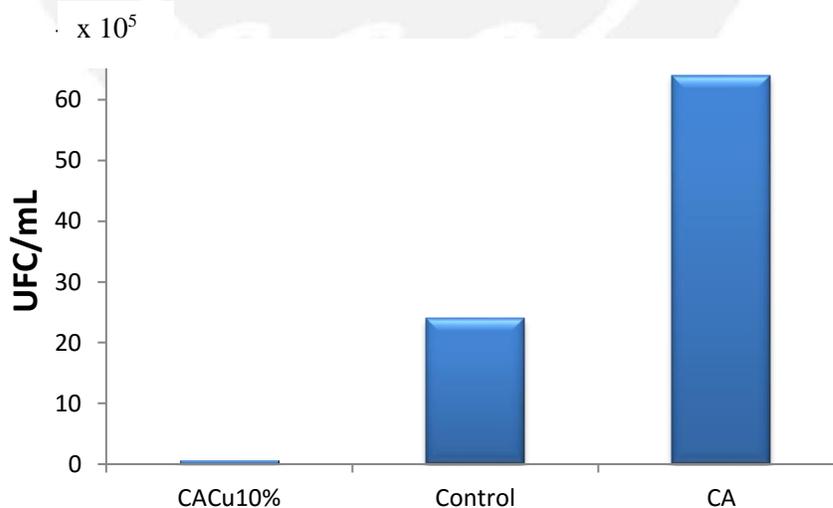
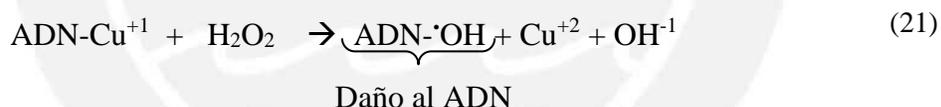


Figura 53. Número de células viables de *E. Coli* en contacto con los diferentes sustratos: Control, CA y CACu10%-500

En el presente estudio se analizó el efecto bacteriostático que se producía por la presencia de cobre en la superficie del carbón activado. La inactivación de las cepas de *E. coli* se atribuyó al contacto que tienen estas con la superficie del carbón activado impregnado con cobre, debido a que el Cu^{+1} tiene una gran afinidad con el ADN de las cepas a las cuales se unen rápidamente [111]. Esto se debe al tamaño de las partículas y a la atracción electrostática entre la carga positiva del ion metálico y la carga negativa de la pared celular de las bacterias, en especial las gram-negativas, como es el caso del *E. coli*. Adicionalmente, el tamaño aproximado del *E. coli* es de 2 μm de largo por 0,5 μm de diámetro, mientras que el radio atómico del Cu^{+1} es de 96 pm ($9,6 \times 10^{-5} \mu\text{m}$), lo que favorece la adhesión de los iones, produciendo la desnaturalización de la membrana externa y ruptura de la membrana plasmática.

El oxígeno molecular presente en el ambiente, genera especies oxigenadas activas por la oxidación de Cu^{+1} a Cu^{+2} . Primero se forman aniones superóxido (O_2^{-1}) y luego peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) [112]. El peróxido de hidrógeno generado en la superficie puede entonces entrar en el complejo de coordinación de ADN- Cu^{+1} , dando como resultado la oxidación del Cu^{+1} y el daño del ADN. Este mecanismo se puede describir de la siguiente manera:



Entre las especies de cobre, el Cu^{+1} es el más tóxico para los microorganismos [113] por su capacidad para generar radicales hidroxilo en presencia de superóxido. En base a lo anterior se puede establecer que el Cu^{+1} presente en la muestra CACu10%-500, actúa como agente bacteriostático para el microorganismo *E. coli*.

5.7 Correlación de los datos experimentales con los modelos de las isothermas de adsorción.

La determinación de las isothermas se obtuvo graficando a temperatura constante, la capacidad de adsorción (q_e) en el equilibrio versus la concentración del adsorbato en el equilibrio (C_e), manteniendo constante los demás parámetros determinados previamente en

las secciones 5.3.3 a 5.3.6, los ensayos se realizaron por lotes con un tiempos de contacto de 4 h, con una masa de 0,02 g de CA, en un volumen de 20 mL y a pH = 2 para el 4-NF y pH = 3 para el fenol y 4-CF.

Posteriormente, los resultados experimentales se correlacionaron con los modelos de las isotermas de Langmuir, Freundlich, Temkin, Redlich-Peterson y Toth. En las tablas 26-28 se presentan los valores de los coeficientes de correlación (R^2), el valor de la desviación estándar normalizada (Δq_e %) y los parámetros de cada modelo.

A) Estudio de las isotermas de adsorción del fenol, 4-CF y 4-NF en CA

En la figura 54, las isotermas obtenidas experimentalmente para el fenol y 4-CF tienen forma cóncavas respecto al eje de abscisas y se asemejan a una curva tipo L según la clasificación de Giles [47]. Esto es debido al hecho que, a medida que se incrementa la concentración del adsorbato en la fase líquida, la cantidad adsorbida aumenta más lentamente hasta un punto en que la curva se estabiliza formando un “plato”, el cual indica que la adsorción tanto del 4-CF y 4-NF ocurre por la formación de una monocapa en donde la orientación espacial que pueden adoptar los compuestos fenólicos adsorbidos en la superficie de carbono es una sola, ya sea paralela o perpendicular al plano del carbón activado.

Por otro lado, la isoterma obtenida con el 4-NF es de tipo H asociada por una fuerte adsorción preferencial del adsorbato, esto se visualiza porque al inicio de la curva presenta una pendiente alta, caracterizada por un progresivo aumento de la capacidad de adsorción al incrementarse la concentración del adsorbato en el equilibrio.

La correlación de los resultados experimentales con los modelos de las isotermas de Langmuir, Freundlich, Temkin, Redlich Peterson y Toth, se presentan en la tabla 26.

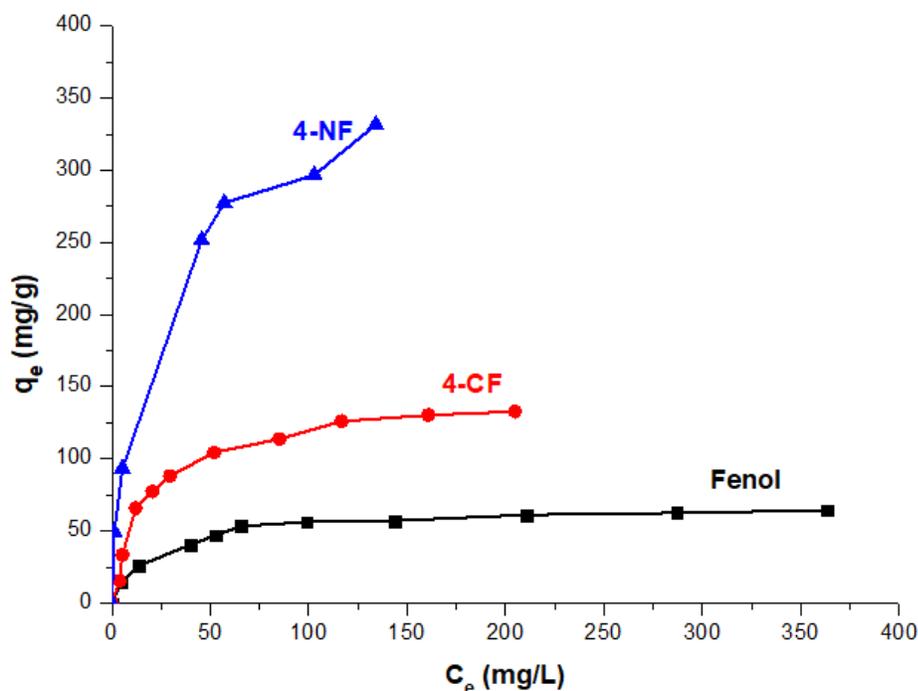


Figura 54. Isothermas de adsorción del fenol, 4-CF y 4-NF utilizando carbón activado. Condiciones de ensayo: $m=0,02$ g de CA, $v=20$ mL de solución, $t=4$ h de tiempo de contacto, pH 3 para fenol y 4-CF, pH 2 para el 4-NF y $T=21^{\circ}\text{C}$.

Los valores de correlación (R^2) son cercanos a la unidad para los modelos de Langmuir, Redlich Peterson y Toth, 0,99 para el fenol, 4-CF y 4-NF y a la vez son mayores en comparación de los obtenidos para los otros modelos. La correlación de los resultados experimentales con el modelo de Langmuir, indicaría que la adsorción de compuestos fenólicos se lleva a cabo en centros activos homogéneos y equivalentes en energía en toda la superficie del carbón, permitiendo la formación de una monocapa.

En concordancia con los resultados obtenidos, los valores del grado de heterogeneidad (G) del modelo de Redlich–Peterson, están cercanos a 1 (0,78 para el fenol; 0,96 para el 4-CF y 0,91 para el 4-NF), lo cual indica que el proceso de adsorción se representa mejor con el modelo de Langmuir.

Otro parámetro que favorece en este caso la correlación de Langmuir es el exponente “ ν ” del modelo de Toth. Como se puede apreciar este valor es 1 para el fenol; 1,06 para el 4-CF y 1 para el 4-NF, el cual al ser reemplazado en la ecuación de Toth, se transforma en el modelo de Langmuir, obteniendo prácticamente los mismos valores de $q_{\max}(\text{mg/g})$ de Langmuir y $K_f(\text{mg/g})^{\nu}$ de Toth, para el fenol, 4-CF y 4-NF.

Las desviaciones estándar normalizadas (Δq_e %) obtenidas con este último modelo son las más bajas (2,81 % para el fenol, 4,97 % para el 4-CF y 4,08 % para el 4-NF) seguido del modelo de Langmuir, lo que confirma que hay un buen ajuste de los resultados con ambos modelos.

Tomando en cuenta la capacidad máxima de retención del carbón activado, el orden de adsorción de los compuestos fenólicos fue el siguiente:



Esta preferencia en la adsorción, como ya se explicó anteriormente, es asociada a la presencia de los grupos sustituyentes en el anillo aromático. El grupo (-NO₂) es fuertemente desactivante, el (-Cl) es débilmente desactivante y el (-OH) es fuertemente activante, lo que se relaciona con la teoría del complejo π o de “transferencia de carga”, discutido en la sección 5.3.1.

B) Estudio de las isotermas de adsorción del fenol, 4-CF y 4-NF utilizando el carbón modificado CACu10%-500

En la sección 5.4.3 se encontró que el carbón activado impregnado con Cu al 10% en peso y sometido a una temperatura de reducción de 500 °C, presentó la mayor capacidad de adsorción comparada con los demás adsorbentes. A continuación se presenta las isotermas de adsorción obtenidas con este material.

En la figura 55 se observa que, las isotermas del fenol y 4-CF son del tipo L, como ocurrió en el carbón activado sin impregnar (CA), mientras que la isoterma del 4-NF mantiene la forma del tipo H.

Tabla 26. Parámetros y coeficientes de correlación obtenidos de los modelos de las isotermas de Langmuir, Freundlich, Temkin, Redlich Peterson y Toth para la adsorción de fenol, 4-clorofenol y 4-nitrofenol, utilizando carbón activado como adsorbente

Isoterma	fenol	4-clorofenol	4-nitrofenol
Langmuir			
K_L (L/mg)	0,05	0,06	0,075
q_{max} (mg/g)	67,72	144,01	349,847
R^2	0,99	0,99	0,99
Δq_e %	6,13	4,42	18,57
Freundlich			
$1/n$	0,33	0,34	0,41
K_f (mg ^{1-1/n} L ^{1/n} /g)	10,96	24,841	47,64
R^2	0,91	0,91	0,99
Δq_e %	11,91	13,50	6,99
Temkin			
A (L/g)	0,813	0,830	1,409
b (kJ/mol)	207,29	92,17	40,55
R^2	0,97	0,99	0,98
Δq_e %	6,91	6,99	21,18
Redlich-Peterson			
A_{RP} (L/mg)	7,50	9,27	52,00
B_{RP} (L/mg)	0,38	0,08	0,26
G	0,78	0,96	0,91
R^2	0,99	0,99	0,98
Δq_e %	8,02	3,90	15,53
Toth			
t	1,00	1,06	1,00
K_t (mg/g) ^t	67,72	142,32	350,59
a_t (mg/L) ^t	21,80	22,69	13,37
R^2	0,99	0,99	0,99
Δq_e %	2,81	4,97	4,08

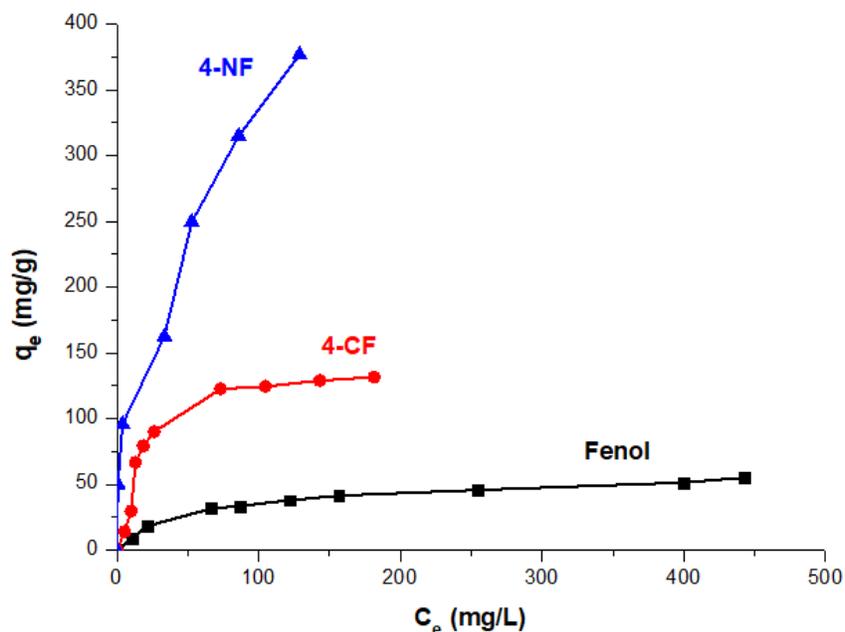


Figura 55 Isotermas de adsorción del fenol, 4-CF y 4-NF utilizando carbón activado impregnado con cobre. Condiciones de ensayo: $m = 0,02$ g de CACu10%-500, $v = 20$ mL de solución, $t = 4$ h de tiempo de contacto, $pH = 3$ para fenol y 4-CF, $pH = 2$ para el 4-NF y $T = 21^\circ C$.

Se observa en la tabla 27 que los datos experimentales del fenol correlacionan mejor con los modelos de Langmuir ($R^2 = 0,994$), Temkin ($R^2 = 0,996$) y Toth ($R^2 = 0,994$), con una ligera diferencia a favor de Temkin, lo cual es verificado también con los valores de las desviaciones estándares, que es menor para Temkin ($\Delta q_e = 3,85 \%$), en comparación de Langmuir ($\Delta q_e = 7,04 \%$) y la de Toth ($\Delta q_e = 5,75 \%$). Como se sabe el modelo de Temkin, es deducido del Langmuir con la diferencia que Temkin asume que el calor de adsorción de todas las moléculas en la capa adsorbida disminuye linealmente debido a la repulsión entre el adsorbato y el adsorbente, además considera que existe una distribución uniforme de las energías de adsorción del adsorbato sobre el adsorbente hasta alcanzar un máximo valor de energía de enlace. La diferencia en el valor de correlación (R^2) es pequeña entre estos modelos y además el parámetro de homogeneidad “G” de Redlich-Peterson es muy cercano a la unidad ($G = 0,997$) y el valor del parámetro exponencial “t” del modelo de Toth es 1, lo que indicaría que el modelo de Langmuir es el que presenta mejor ajuste de los resultados experimentales.

Tabla 27 Parámetros y coeficientes de correlación obtenidos de los modelos de las isotermas de Langmuir, Freundlich, Temkin, Redlich Peterson y Toth para la adsorción de fenol, 4-CF y 4-NF utilizando CACu10%-500 como adsorbente.

Isoterma	fenol	4-clorofenol	4-nitrofenol
Langmuir			
K_L (L/mg)	0,015	0,044	0,044
q_{max} (mg/g)	60,696	149,970	406,775
R^2	0,994	0,983	0,894
Δq_e %	7,04	25,49	40,49
Freundlich			
1/n	0,438	0,388	0,374
K_f (mg ^{1-1/n} L ^{1/n} /g)	4,242	20,468	55,568
R^2	0,934	0,754	0,975
Δq_e %	14,56	29,50	12,265
Temkin			
A (L/g)	0,200	0,530	1,891
b (kJ/mol)	213,498	80,950	42,895
R^2	0,996	0,904	0,854
Δq_e %	3,85	25,31	36,58
Redlich-Peterson			
A_{RP} (L/mg)	1,07	114	450
B_{RP} (L/mg)	0,019	2,258	7,069
G	0,997	0,814	0,656
R^2	0,978	0,864	0,989
Δq_e %	5,40	48,56	13,29
Toth			
t	1,000	1,010	5,000
K_t (mg/g) [†]	60,696	149,500	380,746
a_t (mg/L) [†]	65,356	23,815	2,54x10 ⁹
R^2	0,994	0,983	0,964
Δq_e %	5,75	20,21	0,34

Para el 4-CF los modelos que presentan mejor ajuste son los de Langmuir ($R^2 = 0,983$) y el de Toth ($R^2 = 0,983$). Adicionalmente el valor exponencial “t” del modelo de Toth es 1,01; lo que indica mayor homogeneidad del sistema de adsorción. Es importante indicar que el parámetro K_t del modelo de Toth, es análogo al parámetro q_{\max} de Langmuir y si “t” es igual a 1, prácticamente son los mismos valores. En el caso del fenol K_t (Toth) = q_{\max} (Langmuir) = 60,969 mg/g, mientras que para el 4-CF $K_t = 145,860$ y $q_{\max} = 149,970$; lo que demuestra el grado de homogeneidad de la adsorción y la buena correlación del modelo de Langmuir. En base a los resultados se puede establecer en este caso que la adsorción del fenol y 4-CF se realiza sobre una superficie mixta, con una posible distribución homogénea de energía.

En el caso del 4-NF, los resultados experimentales se correlacionan mejor con el modelo de Freundlich ($R^2 = 0,975$ y $\Delta q_e = 12,265$ %), lo que indicaría que la adsorción se lleva a cabo sobre una superficie heterogénea. Adicionalmente, el parámetro exponencial “t” del modelo indica el grado de heterogeneidad del sistema y cuando es mayor de 1 (como ocurre en este caso), es del tipo heterogéneo [49].

Adicionalmente, se puede observar que se mantiene el mismo orden de adsorción encontrado con el carbón activado sin modificar, esto es:

$$4\text{-NF} > 4\text{-CF} > \text{fenol}$$

La capacidad adsortiva del 4-NF fue mayor utilizando el carbón CACu10%-500 ($q_e = 376,780$ mg/g) en comparación al carbón sin impregnar CA ($q_e = 331,662$ mg/g). En el caso del 4-CF los valores de la capacidad adsortiva del CACu10%-500 ($q_e = 131,67$ mg/g) fue el mismo que para el encontrado en el CA ($q_e = 132,85$ mg/g). Por el contrario, en el caso del fenol hay una ligera disminución de la capacidad adsortiva del CACu10%-500 ($q_e = 55,151$ mg/g) en comparación con el carbón sin modificar CA ($q_e = 64,396$ mg/g).

Este comportamiento en el CACu10%-500 se asocia a que la impregnación del cobre sobre la superficie del carbón modificado crea nuevos grupos oxigenados ácidos, del tipo carboxílicos y fenólicos, los cuales reducen la capacidad adsortiva de los carbones con respecto a los compuestos fenólicos (tabla 11). La adsorción del 4-NF es mayor en todos los casos debido al efecto donador-aceptor de electrones, así como por el grupo nitro ($-\text{NO}_2$: base intermedia) del anillo que interactúa con el Cu^{+1} impregnado.

El 4-CF al tener al átomo de cloro (-Cl: base fuerte) no tiene mucha afinidad con la especie Cu^{+1} (ácido débil), por lo que este puede ser la causa por la cual básicamente se mantendría la misma capacidad de adsorción en el adsorbente.

Por el contrario, el fenol tiene un grupo hidroxilo (-OH) (base fuerte), que no presenta afinidad por el cobre impregnado, por el contrario los grupos oxigenados ácidos incorporados repelen en cierta medida al fenol, lo que causaría la disminución de la capacidad adsorptiva del CACu10%-500.

La correlación de los resultados observados, con el modelo de Langmuir del fenol y 4-CF se asocia a que la presencia de cobre afecta muy poco en el proceso de adsorción de estos compuestos sobre la superficie del carbón activado sin modificar ya que los grupos sustituyentes, como el cloro (-Cl) e hidroxilo (-OH), no tienen afinidad por el Cu^{+1} impregnado.

En el caso del 4-NF la presencia del Cu^{+1} , forma nuevos centros de adsorción en los cuales se produce la interacción entre las moléculas del adsorbato y las de adsorbente, debido a que el grupo nitro ($-\text{NO}_2$) que es una base intermedia tiene afinidad por el Cu^{+1} (ácido débil). Esto ocurre solo en ciertos lugares del adsorbato, por lo que la adsorción se puede llevar a cabo sobre una superficie heterogénea, en donde los sitios de adsorción se encuentran agrupados en pequeñas áreas independientes y no equivalentes en energía. La heterogeneidad se produce por dos motivos: geométricos y químicos. La heterogeneidad geométrica se debe a la diferencia de tamaños, formas de poros, cavidades y canales presentes en el carbón activado. La heterogeneidad química se asocia con diferentes grupos funcionales, especialmente los grupos oxigenados, que se encuentran en los bordes de la superficie [114].

C) Estudio de las isotermas de adsorción del fenol, 4-CF y 4-NF utilizando CACu10%-500 y con presencia de oxígeno molecular

Por lo general, en las investigaciones sobre adsorción utilizando materiales porosos en medio acuoso, utilizan sistemas por lotes similares al mostrado en la figura 56 a), donde no hay un control de la cantidad de oxígeno disuelto en la solución. Además, en este sistema los viales utilizados se mantienen cerrados, por lo que no hay ingreso de mayor cantidad de oxígeno a la mezcla.

Esto ha originado que en una revisión de diversos trabajos de investigación sobre adsorción se detecte diferencias significativas en la cantidad de material adsorbido, a pesar de tener el mismo par adsorbato-adsorbente y las mismas condiciones de trabajo [115]. Vidic et al [116], reportó que la cantidad de oxígeno disuelto y consumido durante la adsorción de compuestos fenólicos es linealmente proporcional a la cantidad de compuesto adsorbido químicamente.

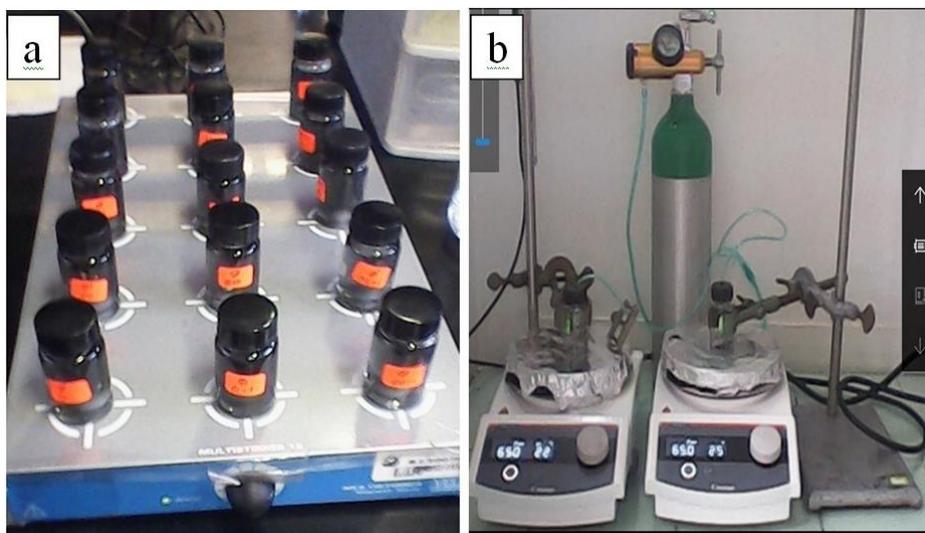


Figura 56 Determinación de la isoterma de adsorción. a) Etapa de agitación de muestras. b) Adsorción de compuestos fenólicos empleando CACu10%-500 con flujo controlado de oxígeno.

Con el fin de analizar el efecto del oxígeno molecular en el proceso de adsorción, en este trabajo de investigación se implementó el sistema que se muestra en la figura 56 b). Como se puede apreciar, se realizaron perforaciones en la tapa de los viales por donde se introdujo un conducto de plástico. Dicho conducto estuvo conectado en el otro extremo con un balón de oxígeno y la cantidad de gas fue controlada por una válvula de salida que permitió mantener una concentración constante de oxígeno en el sistema de adsorción. Con esto se logró tener una mayor concentración de oxígeno en cada vial de mezcla, a la vez que se mantuvo constante.

En la figura 57, se presenta la isoterma para la adsorción del fenol empleando carbón activado modificado CACu10%-500 con una concentración constante de oxígeno molecular (CACu10%-500-O₂). En la misma figura se compara las isotermas de adsorción del fenol empleando los carbones CA y CACu10%-500, obtenidos anteriormente. Teniendo

en cuenta la capacidad de adsorción obtenido en estos tres sistemas se puede establecer el siguiente orden de adsorción: $CACu10\%-500-O_2 > CA > CACu10\%-500$

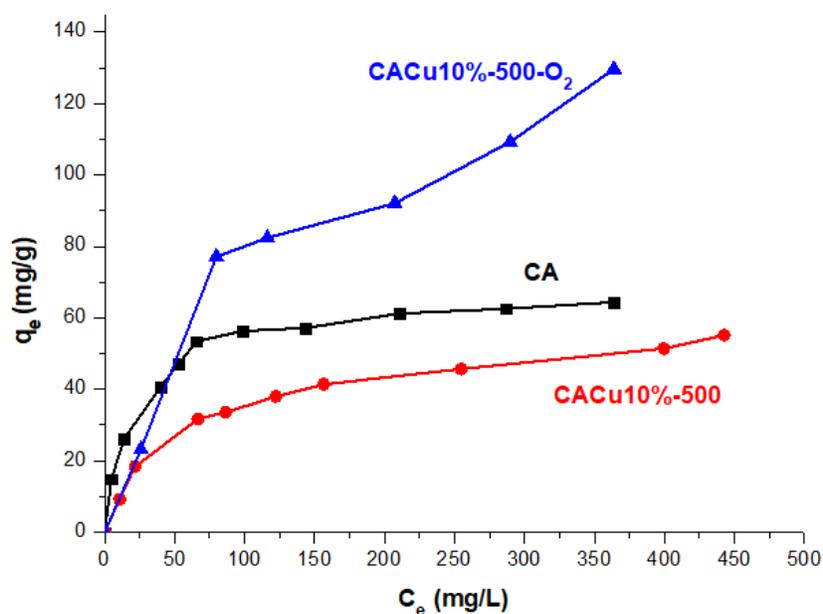


Figura 57. Isotermas de adsorción del fenol utilizando CA, CACu10%-500 y CACu10%-500-O₂. Condiciones de ensayo: $m = 0,02$ g, $V = 20$ mL, $t = 4$ h de tiempo de contacto, $pH = 3$ y $T = 21$ °C.

La mayor capacidad de adsorción se obtuvo utilizando el CACu10%-500-O₂. Este hecho puede atribuirse a que se produce una quimisorción del adsorbato en la superficie del adsorbente. El fenol se adsorbe químicamente sobre el carbón activado [117] en los sitios libres de oxígeno situados principalmente en los bordes de las capas de grafeno. La quimisorción del fenol es favorecida por la presencia de oxígeno molecular en la solución y cobre impregnado en el adsorbente [118]. La quimisorción es causada por el acoplamiento oxidativo en presencia de oxígeno molecular [119]. Los productos de la reacción del acoplamiento oxidativo incluyen habitualmente dímeros y polímeros superiores [120].

El cobre impregnado en la superficie del carbón activado, favorece la polimerización coordinada de olefinas, las cuales producen polímeros lineales. Este tipo de polimerización se caracteriza por realizarse a temperatura ambiente.

En la figura 58, se presenta el posible mecanismo de la polimerización coordinada con metales (M) de transición. Se puede observar que los orbitales “d” del metal de transición son utilizados, junto con los orbitales π -antienlazantes o π -enlazantes del monómero.

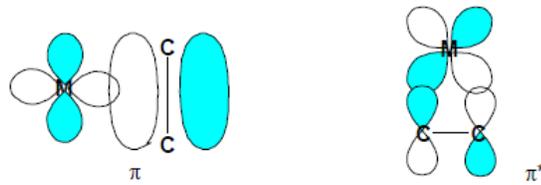


Figura 58. Posible mecanismo de polimerización coordinada con metales de transición.

Esto significa que el cobre puede catalizar las reacciones de acoplamiento oxidativo de los fenoles en presencia de oxígeno [121,122,123]. Ejemplo de ello son las reacciones que se muestran en la figura 59.

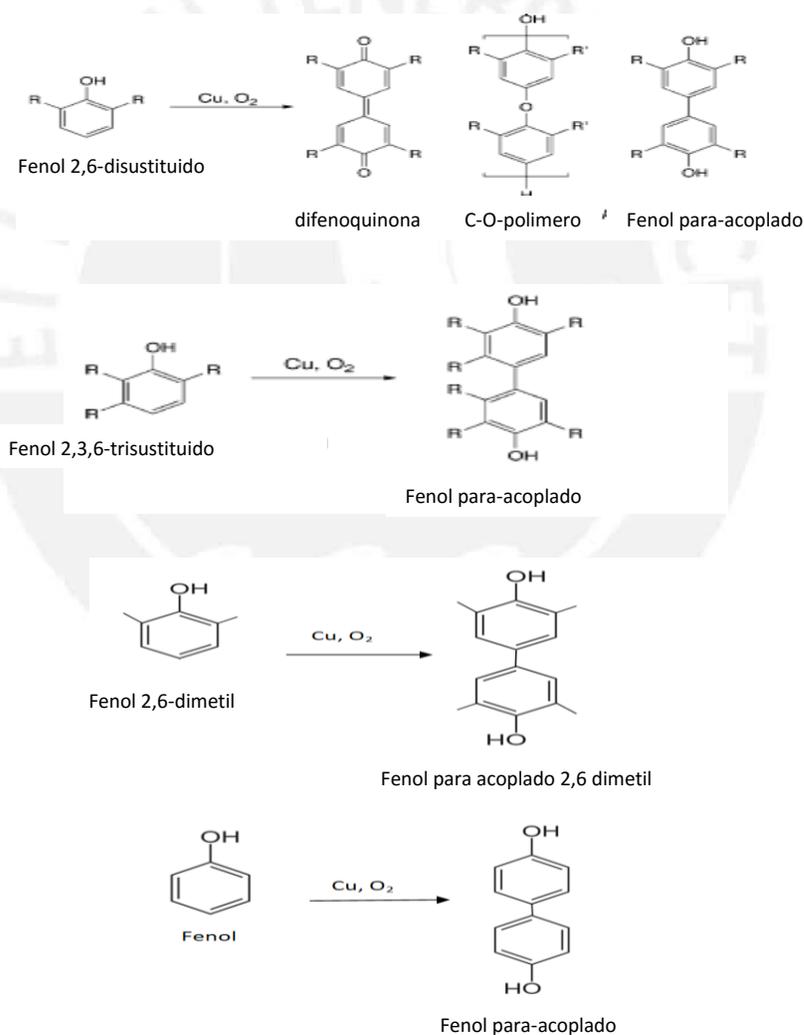
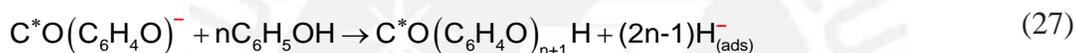
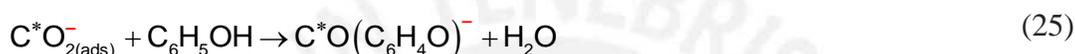


Figura 59. Diversos esquema del acoplamiento oxidativo de fenoles en presencia de oxígeno y catalizado por cobre. Adaptado de [123].

Como se puede apreciar en la figura 59, la reacción de oxidación implica la eliminación de un átomo de hidrógeno de cada molécula fenólica y la formación de radicales intermedios que se unen, por enlaces carbono-carbono, en una posición *orto* y/o *para* a los grupos hidroxilo. Los enlaces oxígeno-carbono se forman menos frecuentemente.

Terzyk [119] propuso el siguiente mecanismo de la polimerización de fenol:



En la ecuación 22 se muestra la adsorción de una molécula de oxígeno en el carbón ubicado en la superficie del adsorbente (C^*). Luego la ganancia de electrones (ecuación 23) forma los iones superoxo (C^*O_2^-) los cuales son muy oxidativos. Los iones superoxo reaccionan con la superficie del adsorbente (ecuación 24) formando sitios con grupos oxigenados. También pueden reaccionar con los adsorbatos fenólicos (ecuaciones 25 y 26) para formar radicales que reaccionan con otros adsorbatos y producir la polimerización. La ecuación 27, representa la incorporación del fenol al carbón superficial del adsorbente (C^*).

En la figura 57, se puede apreciar que la forma de la isoterma del sistema CACu10\%-500-O_2 es del tipo L-subgrupo 4, según la clasificación de Giles. Esta forma de la curva indica que a bajas concentraciones a medida que aumenta la concentración del adsorbente en la fase líquida, la cantidad adsorbida aumenta más lentamente, hasta llegar a un punto donde se produce un cambio de curvatura y la cantidad adsorbida aumenta más lentamente. Este incremento de la cantidad adsorbida se debe a la formación de una segunda capa, que está asociada a la formación de los dímeros, producto del acoplamiento oxidativo.

En las figuras 60 y 61, se muestran las isothermas de adsorción del 4-CF y 4-NF respectivamente utilizando (CACu10%-500-O₂), con ingreso controlado y constante de oxígeno. Con fines comparativos en las mismas graficas se han colocado las isothermas de adsorción empleando CA y CACu10%-500, estudiadas anteriormente. En ambas figuras se observa que la cantidad adsorbida de 4-CF y 4-NF empleando el carbón CACu10%-500-O₂ disminuye en comparación con la adsorción obtenida con CA y CACu10%-500. Este comportamiento se puede deber a que la presencia de oxígeno molecular no induce la polimerización de estos compuestos en la superficie del carbón activado [124,125], debido a que el primer paso en la reacción de polimerización implica la formación de un radical fenoxi, que como especie altamente reactiva, participa en la formación de polímeros mediante enlaces carbono-carbono o carbono-oxígeno. La presencia de un grupo nitro o cloro, los cuales son atrayentes de electrones, provoca un aumento del potencial redox, lo que inhibe esta primera etapa y consecuentemente, no se forman polímeros. Por el contrario, la mayor cantidad de oxígeno en la superficie del carbón activado (ecuación 21) puede inhibir la adsorción de compuestos fenólicos, haciendo que disminuya la cantidad de adsorbato retenido.

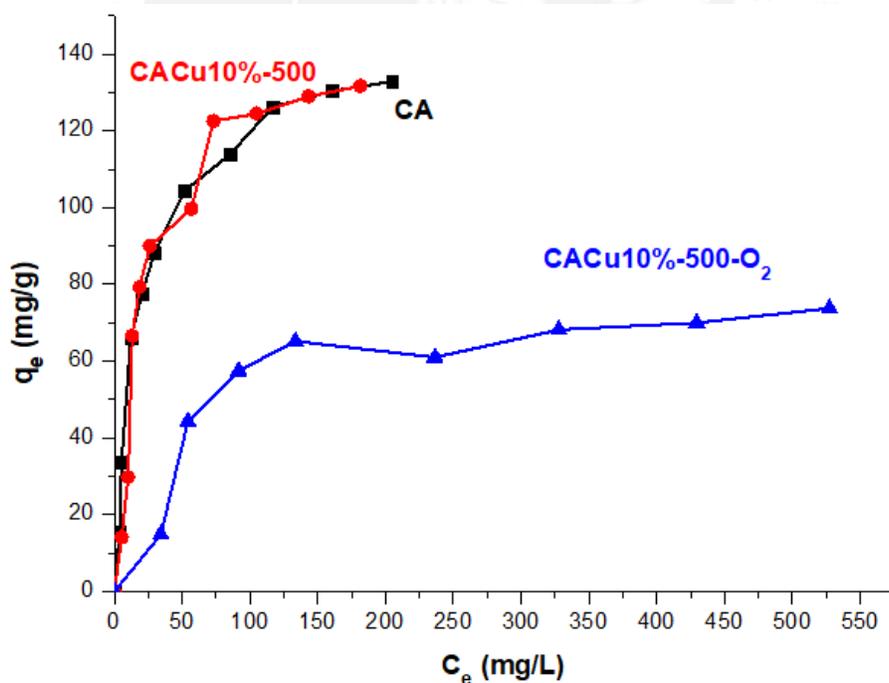


Figura 60. Isothermas de adsorción del 4-CF utilizando CA, CACu10%-500 y CACu10%-500-O₂. Condiciones de ensayo: m= 0,02 g, V= 20 mL de solución, t= 4 h, pH= 3 y T = 21°C.

Como se mencionó anteriormente el acoplamiento oxidativo se da preferentemente en la posición *orto* y *para* [120], puesto que la posición *meta* es más estable [115]. El 4-NF y 4-CF, tienen justamente en la posición *para* a los grupos sustituyentes lo que impide este tipo de reacciones.

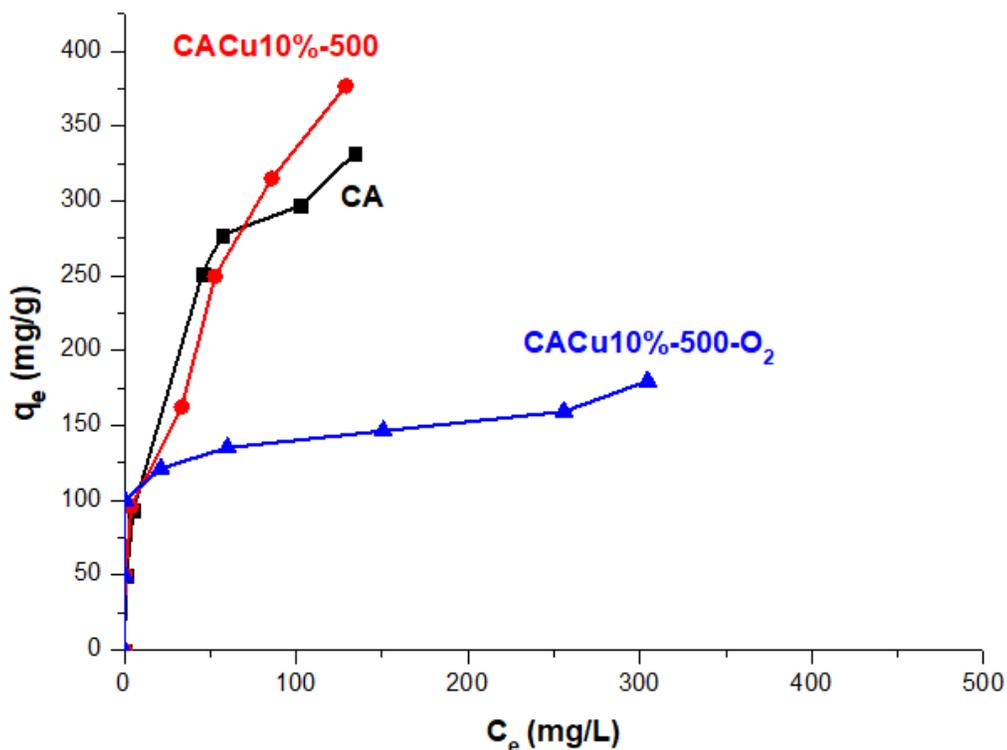


Figura 61. Isoterma de adsorción del 4-NF utilizando CA, CACu10%-500 y CACu10%-500-O₂. Condiciones de ensayo: $m = 0,02$ g, $v = 20$ mL de solución, $t = 4$ h, $\text{pH} = 2$ y $T = 21^\circ\text{C}$.

Otro factor que puede estar asociado a la reducción de la cantidad adsorbida del 4-CF y 4-NF es el tamaño del diámetro del poro del adsorbente y el tamaño de los adsorbatos. Lu y Sorial [53], observaron que el grado de quimisorción en presencia de oxígeno molecular, estaba relacionado con la distribución del tamaño del poro. Ellos reportaron que poros con diámetros pequeños en el adsorbente reducían el proceso de quimisorción. Se encontró que a medida que se dificultaba la difusión del adsorbato en el adsorbente, se hacía más difícil el proceso de quimisorción, por lo que asociaron el hecho de que tamaños moleculares pequeños en el adsorbato favorecían la quimisorción.

Tabla 28. Parámetros y coeficientes de correlación obtenidos de los modelos de las isotermas de Langmuir, Freundlich, Temkin, Redlich Peterson y Toth para la adsorción de fenol, 4-CF y 4-NF, utilizando carbón activado CACu10%-500-O₂.

Isoterma	fenol	4-clorofenol	4-nitrofenol
Langmuir			
K _L (L/mg)	0,005	0,025	0,111
q _{max} (mg/g)	200,026	77,383	172,696
R ²	0,834	0,994	0,988
Δq _e %	17,10	5,22	50,40
Freundlich			
1/n	0,651	0,184	0,125
K _f (mg ^{1-1/n} L ^{1/n} /g)	2,979	23,545	82,312
R ²	0,887	0,818	0,821
Δq _e %	17,86	6,70	16,84
Temkin			
A (L/g)	0,056	1,765	999,435
b (kj/mol)	61,110	406,393	191,821
R ²	0,909	0,847	0,879
Δq _e %	24,89	6,33	16,80
Redlich-Peterson			
A _{RP} (L/mg)	70,12	9,2	500
B _{RP} (L/mg)	23,014	0,314	3,291
G	0,352	0,851	0,999
R ²	0,693	0,990	0,993
Δq _e %	17,86	5,47	14,47
Toth			
T	2,29	1	1
K _t (mg/g) [†]	136,763	77,382	172,696
a _t (mg/L) [†]	184260,001	39,366	9,013
R ²	0,876	0,994	0,961
Δq _e %	18,57	5,22	6,68

En la presente investigación el orden en que se favoreció la adsorción (quimisorción), considerando el tamaño de las moléculas fenólicas en estudio fue:

$$\text{fenol (5,76 \AA)} > \text{4-NF (6,47 \AA)} > \text{4-CF (6,84 \AA)}$$

También se puede observar que un tamaño adecuado para la difusión a través del poro debe oscilar entre 1 y 5 veces el diámetro de la molécula a retener [126], en este caso el fenol **está** en el límite de lo adecuado ($5,76 \times 5 \text{ \AA} = 28,8 \text{ \AA} < 30,72 \text{ \AA}$), mientras que el 4-CF ($6,84 \times 5 \text{ \AA} = 34,20 \text{ \AA} > 30,72 \text{ \AA}$) y 4-NF ($6,47 \times 5 \text{ \AA} = 32,35 \text{ \AA} > 30,72 \text{ \AA}$) sobrepasan el límite.

En la tabla 28, se presentan los parámetros de las isothermas para la adsorción de fenol, 4-CF y 4-NF, empleando carbón activado CACu10%-500-O₂ y con ingreso controlado y constante de oxígeno.

Como se puede apreciar en el caso del fenol la mejor correlación de los resultados experimentales se obtuvo con el modelo de Temkin ($R^2 = 0,909$). Este se deduce de Langmuir y representa adecuadamente los datos de adsorción de sistemas en fase líquida que no siguen el modelo de Langmuir. Asume que el calor de adsorción de todas las moléculas en la capa adsorbida disminuye linealmente debido a la repulsión entre el adsorbato y el adsorbente y, considera que existe una distribución uniforme de las energías de adsorción del adsorbato sobre el adsorbente hasta alcanzar un máximo valor de energía de enlace. Esto estaría de acuerdo con la isoterma de la figura 54 en el caso del fenol adsorbido con presencia de oxígeno molecular, pues se observa en la primera parte de una isoterma tipo L (para $C_e < 100 \text{ mg/L}$) con la formación de una monocapa y luego hay un incremento en la adsorción que se le atribuye a la formación de la segunda capa producto de la formación de los dímeros en el acoplamiento oxidativo del fenol.

Para el caso del 4-CF y 4-NF, la curva que mejor ajusta es la del modelo de Langmuir ($R^2=0,994$ y $R^2=0,988$, respectivamente), y esto es concordante por la formación de una monocapa. Adicionalmente, el parámetro G de la isoterma de Riedlich Perterson da valores mayores a 0,5 lo que indica la predominancia al tipo Langmuir para el 4-CF y 4-NF, respectivamente. También el factor exponencial “t” del modelo de Toth, tiene un valor de 1 para ambos compuestos fenólicos confirmando la homogeneidad del sistema, lo cual es concordante con el modelo de la isoterma de Langmuir.

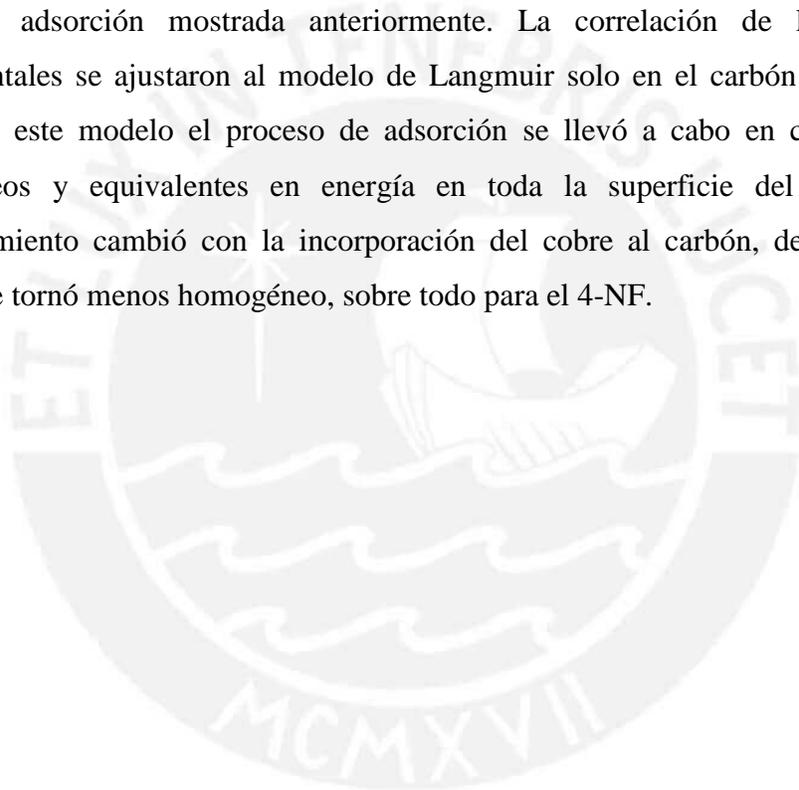
6. CONCLUSIONES

- 1.- A partir de las semillas de aguaje, se logró preparar carbones activados químicamente con H_3PO_4 y con propiedades adsorbentes hacia los compuestos fenólicos: fenol, 4-CF y 4-NF. Esto es debido a la formación de una alta área superficial (principalmente microporosa) y a la presencia de mayor cantidad de grupos de acidez intermedia (grupos láctónicos) en los carbones activados.
- 2.- Se determinó que a pH bajos (≤ 3), bajas temperaturas de adsorción ($< 30\text{ }^\circ\text{C}$) y dosificación del adsorbato de 7,5 g/L para el fenol y 2,5 g/L tanto para el 4-CF como para el 4-NF, fueron los mejores parámetros de adsorción de los compuestos fenólicos estudiados utilizando carbón activado. En cuanto a la capacidad de adsorción, el orden en que se retenían los adsorbatos en este material fue:
$$4\text{-NF} > 4\text{-CF} > \text{fenol}$$
- 3.- La modificación del carbón mediante una funcionalización ácida con HNO_3 , con y sin presencia de cobre, redujo en todos los casos la capacidad de adsorción del carbón modificado aunque se mantuvo el mismo orden de adsorción en comparación con el carbón precursor. Adicionalmente, se encontró que solo la funcionalización ácida en condiciones no severas de operación ($T = 65\text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{HNO}_3] = 1\text{ M}$ y $t = 6\text{ h}$), favoreció el incremento de la microporosidad del carbón funcionalizado.
- 4.- Una segunda forma de incrementar la capacidad de adsorción fue incorporar cobre al carbón. Las condiciones más óptimas fueron en este caso: $m_{\text{Cu}} = 10\%$ en peso, $\text{pH}_{\text{sol. imp.}} = 3$ y $T_{\text{red.}} = 500\text{ }^\circ\text{C}$. Este cambio favoreció la retención de 4-NF pero tuvo poca influencia en la adsorción de 4-CF y redujo la retención del fenol.
- 5.- Una variante al proceso de adsorción empleando carbón activado con cobre fue incorporar oxígeno molecular a la solución del adsorbato; esto incrementó la quimisorción solo del fenol, al favorecer el acoplamiento oxidativo de este en presencia de oxígeno molecular propiciando la formación de dímeros en la superficie del carbón.
- 6.- Se pudo comprobar que el carbón activado impregnado con cobre presentó una propiedad bacteriostática en presencia de la bacteria *E. coli*, favoreciendo la inactivación de la bacteria.

7.- Se determinó que el tiempo necesario para llegar al equilibrio fue de 2 horas para todos los carbones preparados. Los resultados cinéticos tuvieron un mejor ajuste con el modelo de pseudo segundo orden, en base a lo cual se pudo establecer que el proceso de adsorción depende principalmente de los sitios activos disponibles tanto fisisorbidos como quimisorbidos.

El orden de adsorción de los compuestos fenólicos fue: 4-NF > 4-CF > fenol. En este caso se favoreció el 4-NF por la presencia del grupo nitro que es fuertemente desactivante, haciendo a la molécula del adsorbato más electrofílica.

8.- La tendencia de todas las isotermas de los carbones preparados evidenció el mismo orden de adsorción mostrada anteriormente. La correlación de los resultados experimentales se ajustaron al modelo de Langmuir solo en el carbón precursor. De acuerdo a este modelo el proceso de adsorción se llevó a cabo en centros activos homogéneos y equivalentes en energía en toda la superficie del carbón. Este comportamiento cambió con la incorporación del cobre al carbón, debido a que el proceso se tornó menos homogéneo, sobre todo para el 4-NF.



7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Cuizano, N., Llanos, B. y Navarro, A. Aplicaciones ambientales de la adsorción mediante biopolímeros naturales: Parte 1-Compuestos fenólicos. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, **2009**, 75, 495-508.
- [2] Basson, E. World Steel in Figures 2017. *Asociación mundial de acero*, **2017**. p.1 - 17.
- [3] Lyon, F. Coke Production, IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk to Humans. *International Agency for Research on Cancer*, **2013**; Vol. 100.
- [4] Agency for Toxic Substances & Disease Registry: Public Health Statement for Phenol. [Citado el: 20 de mayo de 2017]. Disponible en http://www.astdr.cdc.gov/es/phs/es_phs115.html.
- [5] Buikema, A., McGinniss, M. y Cairns, J. Phenolics in aquatic ecosystems: a selected review of recent literature. *Marine environmental research*, **1979**, 2, 87-181.
- [6] USEPA, United States Environmental Protection Agency, toxic and Priority Pollutants under the Clean Water Act (CWA). [Citado el: 18 de mayo de 2017]. Disponible en: <http://www2.epa.gov/eg/toxic-and-priority-pollutants-under-clean-water-act>.
- [7] Ouglis-Hammache, F., Hamaidi-Maoche, N., Aissani-Benissad, F. y Bourouina-Bacha, S. Central Composite Design of the Modeling of the Phenol Adsorption Process in a Fixed-Bed Reactor. *Journal of Chemical & Engineering Data*, **2010**, 55, 2489-2494.
- [8] Ministerio de Ambiente del Perú. Decreto Supremo N° 002-2008-MINAM. Diario el Peuno. (2008) 30 de julio.
- [9] Zhang, H., Zhang, D. y Tang, F. Degradation of 4-nitrophenol in aqueous medium by electro-Fenton method. *Journal of Hazardous Materials*, **2007**, 145, 227-232.
- [10] Esplugas, S., Gimenez, J., Contreras, S., Pascual, E. y Rodriguez, M. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water Research*, **2002**, 36, 1034-1042.
- [11] Alves, J., Sene, S. y Oliveira, F. Photoelectrocatalytic treatment of p-nitrophenol using Ti/TiO₂ thin-film electrode. *Journal of Photochemistry*, **2005**, 174, 71-75.
- [12] Lazo, J., Navarro, A. y Sun-Kou, M. y Llanos, B. Empleo de arcillas modificadas para la adsorción de fenol presente en soluciones acuosas. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, **2007**, 73, 166-170.
- [13] Lazo, J. Síntesis de nanoesferas de carbono y su aplicación como adsorbentes de fenol y nitrofenoles. Tesis de Licenciatura en Ciencias con Mención en Química. Lima: Pontificia Universidad Católica del Perú, Facultad de Ciencias e Ingeniería, 2009.

- [14] Ahmaruzzaman, M. y Gayatri, S. Activated Neem Leaf:A Novel Adsorbent for the Removal of Phenol,4-Nitrofenol and 4-clorofenol from Aqueos Solutions. *Journal of Chemical & Engineering Data*, **2011**,56, 3004-3016.
- [15] CLAMED, Centro Latinoamericano Medicina de Desastre. [Citado el: 20 de mayo de 2017]. Disponible en:https://www.ecured.cu/Centro_Latinoamericano_Medicina_de_Desastre.
- [16] Pérez Florez, A. Diseño de catalizadores de metales de transición a partir de materiales con estructura laminar, promovidos con tierras raras para la oxidación de COVs. Tesis Doctoral en Ciencias Químicas. Colombia: Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ciencias, 2012.
- [17] Wei, F., Zhang, Y., Lu, F., Chu, P. y Ye, Z. Extraction of organic materials from red water by metal-impregnated lignite. *Journal of Hazardous Materials*, **2011**, 197.
- [18] Liu, H., Liu, W., Zhang, J., Zhang, Ch., Ren, L. y Li, Y. Removal of cephalixin from aqueous solutions by original and Cu(II)/Fe(III) impregnated activated carbons developed from lotus stalks Kinetics and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*, **2011**, 185, 1528 - 1535.
- [19] Moosavi, E., Dastgheib, S. y Karimzadeh, R. Adsorption of Thiophenic Compounds from Model Diesel Fuel Using Copper and Nickel Impregnated Activated Carbons. *Energies*, **2012**, 5.
- [20] Moreno, J., Tirano, J., Salazar, B. y Giraldo, L. Activated Carbon Modified with Copper for Adsorption of Propanethiol. *International Journal of Molecular Sciences*, **2010**, 11, 927-942.
- [21] Ideas de negocio: La propuesta de usar semilla de palmeras nativas de la Amazonia en alianza con las comunidades para hacer carbón activado útil en la minería. EL Comercio. Perú (2010) 29 de agosto.
- [22] Delgadillo, G. Preparación-caracterización de carbones activados a partir de pepas de nispero de palo y su aplicación como material adsorbente de fenol. Tesis para optar el Grado de Magister en Química. Lima: Pontificia Universidad Católica del Perú, Escuela de Graduados, 2011.
- [23] Peralta, J. Estudio de la adsorción de Cd(II) empleando carbones activados obtenidos por procesos químicos con KOH y H₃PO₄. Tesis para optar el Grado de Magister en Química. Lima: Pontificia Universidad Católica del Perú, Escuela de Graduados, 2010.
- [24] Paredes, A. Estudio de la adsorción de compuestos aromáticos mediante carbono activado preparado a partir de la cascara de castaña. Tesis de Licenciatura en Ciencias con Mención en Química. Lima: Pontificia Universidad Católica del Perú, Facultad de Ciencias e Ingeniería, 2011.
- [25] Perú desplaza a China como segundo productor de cobre. La República. Perú (2017) 6 de marzo.

- [26] Cobre en Perú: Producción incremento en 42.27% a noviembre del 2016. Gestión. Perú (2016) 30 de diciembre.
- [27] Smith, J., Westreich, P., Abdellatif, H., Filbee-Dexter, P., Smith, A., Wood, T., Croll, L., Reynolds, J. y Dahn, J. The investigation of copper-based impregnated activated carbons prepared from water-soluble materials for broad spectrum respirator applications. *Journal of Hazardous Materials*, **2010**, 180, 419 - 428.
- [28] Tseng, H., Wey, M. y Fu, Ch. Carbon materials as catalyst supports for SO₂ oxidation: catalytic activity of CuO-AC. *Carbon*, **2003**, 41, 139-149.
- [29] Moreno, J., Navarrete, L. y Giraldo, L. Adsorción de Fenol y 3-Cloro Fenol sobre Carbones Activados mediante Calorimetría de Inmersión. *Información Tecnológica*, **2007**, 18, 71-80.
- [30] Bader, N. y Souissi-Najar, S. and Ouedern, A. i. A controlled nitric acid oxidation of an olive stones-based activated carbon: effect of oxidation time. *Peer-reviewed journals*, **2014**, 3, 22-38.
- [31] Srinivasan, N., Shankar, P. y Bandyopadhyaya, R. Plasma treated activated carbon impregnated with silver nanoparticles for improved antibacterial effect in water disinfection. *Carbon*, **2013**, 57, 1-10.
- [32] Kennedy, L., Kumar, A., Ravindran, B. y Sekaran, G. Copper impregnated mesoporous activated carbon as a high efficient catalyst for the complete destruction of pathogens in water. *Environmental Progress*, **2007**, 27, 40 - 50.
- [33] Prado, V., Vidal, R. y Durán, C. Aplicación de la capacidad bactericida del cobre en la práctica médica. *Revista médica de Chile*, **2012**, 140, 1325-1332.
- [34] Portal minero. La comunidad de información y negocios de la minería. [Citado el: 4 de junio de 2017.] Disponible en: <http://www.portalminero.com/display/bols/Bolsa+de+Metales>.
- [35] *McNaught, M. y Wilkinson, A.* IUPAC. Compendium of chemical terminology. 2^a ed. Oxford : *Blackwell Scientific*, 1997.
- [36] Mohamed, E. Removal of organic compounds from water by adsorption and photocatalytic oxidation. Tesis doctoral. Francia: Université de Toulouse, Institut National Polytechnique of Toulouse, 2011.
- [37] Mejía, D. Sorción de una mezcla de fenoles en solución acuosa con carbon activado. Tesis para optar el título de Ingeniero Químico. México: Instituto Tecnológico de Toluca, 2004.
- [38] Mattson, J., Mark, H., Malbin, M., Walter, J., Weber, J. y Crittenden, J. Surface chemistry of active carbon: specific adsorption of phenols. *Journal of Colloid and Interface Science*, **1969**, 31, 116-130.

- [39] Moreno, C. Eliminación de contaminates orgánicos de las aguas mediante adsorción en materiales de carbón. Granada: CYTED, 2004. 53-77.
- [40] Vasiljevic, T., Spasojević, J., Onijia, A. , Lausevie, M. y Baele, M. Adsorption of Phenol and 2,4-Dinitrophenol on Activated Carbon Cloth: The Influence of Sorbent Surface Acidity and pH. *Journal Separation Science and Technology*, **2007**, 41, 1061-1075.
- [41] Cañizares, P., Carmona, M., Baraza, O., Delgado, A. y Rodrigo, M. Adsorption equilibrium of phenol onto chemically modified activated carbon F400. *Journal of Hazardous Materials*, **2005**, 131,243-248.
- [42] Muñecas, M. Adsorción de moléculas con diferentes polaridad en carbones activados. Efecto de la porosidad y grado de oxidación superficial. Tesis Doctoral. España: Universidad de Alicante, Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química, 1989.
- [43] Lagergren, S. Zur Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, **1898**, 24, 1-39.
- [44] Ho, Y. Adsorption Characteristics of Zin-cyanide Complexes by Wast Brewery Biomass. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **2005**, 11, 478-479.
- [45] Weber, W. Kinetic of adsorption on carbon from solutions. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, **1963**, 89, 31-59.
- [46] Kalavathy, H., Karthikeyan, T., Rajgopal, S. y Miranda, L. Kinetic and isotherm studies of Cu(II) adsorption onto H₃PO₄ activated rubber wood sawdust. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2005**, 292, 354-362.
- [47] Giles, C., Macewan, T., Nakhwa, S. y Smith, D. Studies in adsorption. Parte XI. *Journal of the Chemical Society*, **1960**, 3973-3993.
- [48] Foo., K. y Hameed, B. Insights into the modeling of adsorption isotherm. *Chemical Engineering Journal*, **2010**, 156, 2 -10.
- [49] Rodriguez, P., Giraldo, L. y Moreno, J. Oxidación de la superficie de carbón activado mediante HNO₃ Y H₂O₂: Efecto sobre la remoción de níquel (II) en solución acuosa. *Revista colombiana de química*, **2011**, 40, 349-364.
- [50] Lua, A. y Jia, Q. Adsorption of phenol by oil-palm-shell activated carbons in fixed bed. *Chemical Engineering Journal*, **2009**, 150, 455-461.
- [51] CEPIS, Centro panamericano de ingeniería sanitaria y ciencias del ambiente. Manual de evaluación y manejo de sustancias tóxicas en aguas superficiales. 2ª ed. Lima: 2001. [Citado el 23 de mayo de 2017]. Disponible en:

<http://www.bvsde.paho.org/bvsaca/e/fulltext/seccion1/seccion1.pdf>

- [52] Silva, M. Preconcentración selectiva de fenoles contaminantes prioritarios y determinación por cromatografía líquida de alta eficacia y cromatografía de gases espectrometría de masas. Tesis Doctoral. Madrid: Universidad Complutense de Madrid, Facultad de Ciencias Químicas, 2000.
- [53] Lu, Q. y Sorial, G. First International Conference on Engineering for Waste Treatment: Beneficial Use of Waste and By-Products. *Journal of Hazardous Materials*, **2007**, 139, 436–445.
- [54] INTI, Instituto Nacional de Tecnología Industrial. Avances en el estudio de una terapia selectiva antitumoral. [Citado el 27 de junio de 2017]. Disponible en: <https://www.inti.gov.ar/quimica/quimicainforma/pdf/julio2009.pdf>.
- [55] SENASA, Servicio Nacional de Sanidad Agraria. Lista de plaguicidas prohibidos y restringidos en el Perú. [Citado el 28 de junio de 2017]. Disponible en: <https://www.senasa.gob.pe/senasa/plaguicidas-restringidos-y-prohibidos-en-el-peru>.
- [56] Arriaga, R., Cid, R. y García, R. Retención de organoclorados en carbones activados. Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción, Chile, 1998.
- [57] Grosso, C. El carbon activado granular en el tratamiento del agua. Aconcagua Ediciones y publicaciones, 1997.
- [58] Pinedo, A. Preparación y caracterización de un material compuesto a base de carbón activado y armazones de metalico organicos aplicados en la adsorción de dimetilamina. Tesis para optar el Grado de Magister en Química. Lima: Pontificia Universidad Católica del Perú, Escuela de Graduados, 2016.
- [59] Rivera, J., Sanchez, M., Alvarez, P., Alvim, M. y Dias, J. Activated carbon modification to enhances its water treatment applications. An overview. *Elsevier. Journal of Hazardous Materials*, **2011**, 187, 1-23.
- [60] Moreno, C., Ferro, M., Joly, J., Bautista, L., Carrasco, F. y Rivera, J. Activated Carbon Surface Modifications by Nitric Acid, Hydrogen Peroxide, and Ammonium Peroxydisulfate Treatments. *Langmuir*, **1995**, 11, 4386-4392.
- [61] Chun, Y., Mohd, K. y Wan, D. Review of modificationsof activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions. *Revista Sociedad Química del Perú*, **2007**, 52, 403-415.
- [62] Rodriguez, P., Giraldo, L. y Moreno, J. Modificación de la química superficial de carbones activados. Efecto de la oxidación con soluciones de HNO₃ y H₂O₂ sobre la remoción de Cadmio (II) en solución acuosa. *Afinidad*, **2014**, 71, 49-56.

- [63] Liu, H., Liu, W., Zhang, J., Zhang, Ch., Ren, L. y Li, Y. Removal of cephalexin from aqueous solutions by original and Cu(II)/Fe(III) impregnated activated carbons developed from lotus stalks Kinetics and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*, **2011**, 185, 1528–1535.
- [64] Ma, J., Park, N., Rodriguez, M. y Baker, R. Characteristics of Copper Particles Supported on Various Types of Graphite Nanofibers. *Journal of Physical Chemistry*, **2001**, 105, 11994-12002.
- [65] Adhoum, N. y Monser, L. Removal of phthalate on modified activated carbon: application to the treatment of industrial wastewater. *Separation and Purification Technology*, **2004**, 38, 233–239.
- [66] Faúndez, G., Troncoso, M., Navarrete, P. y Figueroa, G. Antimicrobial activity of copper surfaces against suspensions of *Salmonella enterica* and *Campylobacter jejuni*. *BMC Microbiology*, **2004**, 4, 1 - 7.
- [67] Reactivos Labkem. Ficha de datos de seguridad- Cobre (II) nitrato trihidrato. 2011.
- [68] Badosz, T. Activated carbon surfaces in environmental remediation. New York: Elsevier, 2006.
- [69] Fiol, S. y Villaescusa, I. Determination of sorbent point zero charge: Usefulness in sorption studies. *Environmental Chemistry Letters*, **2009**, 7, 79-84.
- [70] Ferretti, C. Valoración Catalítica de Glicerol: Síntesis de monoglicéridos. Tesis para optar el Grado de Doctor en Química. Argentina: Universidad Nacional del Litoral, Facultad de Ingeniería Química, 2010.
- [71] Shi, Z., Neoh, K. y Kang, E. Antibacterial and Adsorption Characteristics of Activated Carbon Functionalized Quaternary Ammonium Moieties. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2007**, 46, 439 - 445.
- [72] Ramos, J. Estudio de adsorción de dimetilamina utilizando composites a base de un armazon metal organico soportado en carbon activado funcionalizado. Tesis para optar el Grado de Magister en Ingeniería y Ciencias de los materiales. Lima: Pontificia Universidad Católica del Perú, Escuela de Graduados, 2016.
- [73] Obregon, D. Estudio comparativo de la capacidad de adsorción de cadmio utilizando carbones activados preparados a partir de las semillas de aguaje y de aceituna. Tesis de Licenciatura en Ciencias con Mención en Química. Lima: Pontificia Universidad Católica del Perú, Facultad de Ciencias e Ingeniería, 2012.
- [74] Zhu., Z., Radovic, L. y Lu, G. Effects of acid treatments of carbon on N₂O and NO reduction by carbon-supported copper catalysts. *Carbon*, **2000**, 38, 451 - 464.

- [75] Haro, M., Ruiz, B., Andrade, M., Mestre, A., Parra, J., Carvalho, A. y Ania, C. Dual role of copper on the reactivity of activated carbons from coal and lignocellulosic precursors. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2011**, 154, 68 - 73.
- [76] Silverstein, R., Clayton, B. y Morrill, T. Identificación espectrométrica de compuestos orgánicos. México: DIANA, 1981.
- [77] Lua, C. y Yang, T. Effect of activation temperature on the textural and chemical properties of potassium hydroxide activated carbon prepared from pistachio-nut shell. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2004**, 274, 594-601.
- [78] Gómez, S., Piriz, A., Durán, V. y Pastor, V. Formation of oxygen structures by air activation. A study by FTIR spectroscopy. *Carbon*, **1999**, 37, 1517-1528.
- [79] Puziy, A., Poddubnaya, O., Martinez, A., Castro, A., Suarez, F. y Tascón, J. Oxygen and phosphorus enriched carbons from lignocellulosic material. *Carbon*, **2007**, 45, 1941-1950.
- [80] Giraldo, L. y Moreno, J. Relación entre el efecto hidrofóbico superficial de carbones activados y la entalpia de inmersión en soluciones acuosas de fenol, 4-nitrofenol y 3-clorofenol. *Revista de ingeniería de la Universidad de los Andes*, **2009**, 30, 25-32.
- [81] Morozov, I., Znamenkov, K., Korenev, Y. y Shlyakhtin, O. Thermal decomposition of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ at reduced pressures. *Elsevier*, **2003**, 430, 173-179.
- [82] Mu, J. y Perlmutter, D. Thermal Decomposition of metal and their hydrates. *Thermochimica Acta*, **1981**, 56, 253 - 260.
- [83] Firmansyah, D., Kim, T., Kim, S., Sullivan, K., Zachariah, M. y Lee, D. Crystalline Phase Reduction of Cuprous Oxide (Cu_2O) Nanoparticles Accompanied by a Morphology Change during Ethanol-Assisted Spray Pyrolysis. *Langmuir*, **2009**, 25, 7063 - 7071.
- [84] Okhovat, A., Ahmadpour, A., Ahmadpour, F. y Yadegar, Z. K. Pore Size Distribution Analysis of Coal-Based Activated Carbons: Investigating the Effects of Activating Agent and Chemical Ratio. *ISRN Chemical Engineering*, **2012**, 2012, 1-10.
- [85] Obregon, D. y Sun, M. Comparative cadmium adsorption study on activated carbon prepared from aguaje (*Mauritia flexuosa*) and olive fruit stones (*Olea europaea* L.). *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2014**, 2, 2280-2288.
- [86] Mandi, L., Achak, M., Hafidi, A., Quazzani, N., Sayadi, S. Low cost biosorbent banana peel" for the removal of phenolic compounds from olive mill wastewater: Kinetic and Equilibrium Studies. *Journal of Hazardous Materials*, **2008**, 166, 117- 125.
- [87] Giraldo, L. y Moreno, J. Determinación de la entalpia de inmersión de carbón activado en soluciones acuosas de fenol y su relación con la capacidad de adsorción. *Revista Colombiana de Química*, **2003**, 32, 45 - 54.

- [88] Contreras, J., Fuenmayor, H., Colina, M., Diaz, A., Fernández, N., Perez, M. y Colina, G. Capacidad adsorptiva del carbón activado preparado a partir del bagazo de la caña de azúcar para la adsorción de fenol, 2-clorofenol, 2-nitrofenol y 2,4-demetilfenol. *Scientific Journal of the Experimental Faculty of Sciences at the Universidad del Zulia*, **2008**, 16, 11 -121 .
- [89] Jimenez, M., Arias, M. y Chavez, M. Extensión de la adsorción de compuestos fenolicos sobre carbon activado vegetal. *Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental*, **2004**, 29, 1 - 8.
- [90] S., Jain y R., Jayaram. Adsorption of Phenol and Substituted Chlorophenols from Aqueous Solution by Activated Carbon Prepared from Jackfruit (*artocarpus heterophyllus*) Peel-Kinetics and Equilibrium Studies. *Separation Science and Technology*, **2007**, 42, 2019 - 2032.
- [91] Suarez, D. Objetivos y características de la química computacional y su aplicación al estudio de los materiales de carbono. *Boletín del grupo español del carbón*, **2012**, 6094, 22 - 28.
- [92] Paredes, A., Sun, M., Picasso, G. y Lazo, J.A Study of the Adsorption of Aromatic Compounds Using Activated Carbons Prepared from Chestnut Shell. *Adsorption Science & Technology*, **2014**, 32, 165-180.
- [93] Leyva, R., Mendoza, J. y Guerrero, R. Adsorción de hidrocarburos aromáticos en solución acuosa en carbon activado. Efecto del grupo sustituyente. *Ciencia Tecnol.*, **1987**, 2, 31-35.
- [94] M., Ahmaruzzaman y S., Laxmi. Activated need leaf: a novel adsorbent for the removal of phenol, 4-nitrofenol, and 4-clorofenol from aqueous solutions. *Journal of Chemical & Engineering Data*, **2011**, 57, 3004-3016.
- [95] Moreno, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbón*, **2004**, 42, 83-94.
- [96] Deveci, H., Yazici, E., Alp, I. y Uslu, T. Removal of cyanide from aqueous solutions by plain and metal-impregnated granular activated carbons. *International Journal of Mineral Processing*, **2006**, 79, 198–208.
- [97] Huang, Ch., Chen, Ch. y Chu, S. Effect of moisture on H₂S adsorption by copper impregnated activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, **2006**, 136, 866–873.
- [98] Alfara, A., Frackowiak, E. y Beguin, F. The HSAB concept as a means to interpret the adsorption of metal ions onto activated carbons. *Applied Surface Science*, **2004**, 228, 84 - 92.
- [99] Goyal, M., Rattan, V., Aggarwail, D. y Bansal, R. Removal of copper from aqueous solutions by adsorption on activated carbons. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2001**, 190, 229-238.

- [100] Saha, R., Tai, M. y Streat, M. Metal sorption performance of an activated carbon after oxidation and subsequent treatment. *Process Safety and Environmental Protection*, **2001**, 79, 345 - 351.
- [101] Strelko, V. y Malik, D. Characterization and Metal Sorptive Properties of Oxidized Active Carbon. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2002**, 250, 213 - 220.
- [102] Haydar, S., Ferro, M., Rivera, J. y Joly, J. Adsorption of p-nitrophenol on an activated carbon with different oxidations. *Carbon*, **2003**, 41, 387-395.
- [103] Ania, C. y Parra, J. Influence of oxygen-containing functional groups on activate carbón adsorption of selected organic compounds. *Fuel Process Technol.*, **2002**, 79, 265-271.
- [104] Coughlin, R. y Ezra, S. Role of surface acidity in the adsorption of organic pollutants on the surface of carbon. *Environmental Science & Technology*, **1968**, 2, 291-297.
- [105] Mc Guire, M. y Suffet, I. Treatment of water by granular activated carbon. *American Chemical Society*, **1983**, 202, 82 - 88.
- [106] Rios, A., Damaziol, D., Fernando, S., Bento, V., Donnici, C. y Lago, R. Tailoring activated carbón by surface chemical modificaci3n with O, S and N containing molecules. *Mater, Res.*, **2003**, 2, 129-135.
- [107] Aburub, A. y Wurster, D. Phenobarbital interactions with derivatized activated carbon surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2005**, 296, 79 - 85.
- [108] Umaña, F. Estudio de la eficacia bactericida y bacteriostática de productos químicos embebidos en materiales. Tesis para optar el Grado de Doctor en Ciencia de los Alimentos. Bellaterra: Universidad Autónoma de Barcelona, Facultad de Veterinaria, 2014.
- [109] Ministerio de Ambiente del Perú. Decreto Supremo N° 004-2017-MINAM. Diario el Peano. (2017) 7 de junio.
- [110] Lucero, G. Preparation of molecular sieves with antimicrobial properties from pillared clays and silver and copper nanoparticles. Thesis for the degree of Master of Engineering and Materials Science. Pontifical Catholic University of Peru, Graduate School, 2014.
- [111] Prutz, W., Butler, J. y Land, E. Interaction of copper(I) with nucleic acids. *International Journal of Radiation Biology*, **1990**, 58, 215 - 234.
- [112] Helen, E. y Linn, S. Formation, Prevention, and Repair of DNA Damage by Iron/Hydrogen Peroxide. *The Journal of Biological Chemistry*, **1997**, 272, 19095–19098.
- [113] Rensing, C. y Grass, G. Escherichia coli mechanisms of copper homeostasis in a changing environment. *FEMS Microbiology Reviews - Elsevier*, **2003**, 27, 197 - 213.

- [114] Laszlo, K., Podkoscielny, P. y Daubrowski, A. Heterogeneity of Polymer-Based Active Carbons in Adsorption of Aqueous Solutions of Phenol and 2,3,4-Trichlorophenol. *Langmuir*, **2003**, 19, 5287-5294.
- [115] Dabrowski, A., Podkoscielny, P., Hubicki, Z. y Barczak, M. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon—a critical review. *Chemosphere*, **2005**, 58, 1049 - 1070.
- [116] Vidic, R., Tessmer, C. y Uranowski, L. IMPACT OF SURFACE PROPERTIES OF ACTIVATED CARBONS ON OXIDATIVE COUPLING OF PHENOLIC COMPOUNDS. *Pergamon*, **1997**, 97, 1349 - 1359.
- [117] Magne, P. y Walker, P. Phenol adsorption on activated carbons :Application to the regeneration of activated carbons polluted with phenol. *Carbon*, **1986**, 24, 101 -107.
- [118] Hay, A., Blanchard, H., Endres, G., Eustance, J. Polymerization by oxidative coupling . *Journal of the American Chemical Society*, **1959**, 81, 6335-6336.
- [119] Terzyk, A. Further insights into the role of carbon surface functionalities in the mechanism of phenol adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2003**, 268, 301–329.
- [120] Grant, T. y King, C. Mechanism of Irreversible Adsorption of Phenolic Compounds by Activated Carbons. *American Chemical Society*, **1990**, 29, 264 -271.
- [121] Lippard, S. Progress in inorganic Chemistry. John Wiley & Sons, 2009.
- [122] Schouten, A., Challa, G. y Reedijk, J. Oxidative coupling of phenols catalyzed by copper chloride coordinated to aminated polystyrene: a possible model reaction for dioxygen reduction by laccase and tyrosinase. *Journal of Molecular Catalysis* , **1980**, 9, 41 - 50.
- [123] Allen, S., Walvoord, R., Salinas, R. y Kozlowski, M. Aerobic Copper-Catalyzed Organic Reactions. *American Chemical Society*, **2013**, 113, págs. 6234–6458.
- [124] Vidic, R., Suidan, M., Sorial, G. y Brenner, R. Molecular oxygen and the adsorption of phenols-effect of functional groups. *Water Environment Research*, **1993**, 65, 156 - 161.
- [125] Lu, Q. Adsorption of Phenolics on Activated Carbon -impact of Pore Size Distribution. Tesis Doctoral. University of Cincinnati. 2006.
- [126] E.U. Politecnica. Manual del carbon activado. Universidad de Sevilla. págs. 1 - 89.