

Adsorción de compuestos fenólicos sobre carbones activados modificados químicamente: efecto del sustituyente en el anillo aromático en las interacciones carbón activado-adsorbato

V. Bernal¹, L. Giraldo¹ y J. C. Moreno-Piraján^{2*}

¹Departamento de Química. Universidad Nacional de Colombia. Cra 30 No. 45-03, Bogotá, D. C., Colombia.

²Departamento de Química. Grupo de Investigación en Sólidos Porosos y Calorimetría, Universidad de los Andes. Cra. 1a No. 18A- 10, Bogotá, D. C., Colombia.

Adsorption of phenolic compounds on chemically modified activated carbons: effect of the substituent in the aromatic ring on activated carbon-adsorbate interactions

Adsorció de compostos fenòlics sobre carbons activats químicament modificats: efecte del substituent en l'anell aromàtic en les interaccions carbó activat-adsorbat

RECEIVED: 15 JULY 2016; ACCEPTED: 12 SEPTEMBER 2016

SUMMARY

The Acetaminophen (4-Hydroxyacetanilide) and Salicylic Acid (2-Hydroxybenzoic Acid) adsorption from aqueous solution on three activated carbons with different surface chemistry were studied, the Phenol adsorption was carried out in the same adsorbents in order to compare the substituent's effect on the adsorption process.

Three activated carbons with different content of oxygen groups were used; an oxidized activated carbon with HNO₃ (CAO), a granular activated carbon (CAG) and a reduced activated carbon (CAR) at 1173 K, in order to evaluate the effect of the oxygenated functional groups on the compounds adsorption; It was determined that the increase in the degree of surface oxidation on the activated carbon disfavored the adsorption process of the three compounds.

Due to the relationship between adsorption and adsorbate-adsorbent interactions, a calorimetric assays were performed to study the energetic changes between the adsorbates and activated carbon CAR, which corresponds to the activated carbon with higher adsorption capacity for Acetaminophen, Salicylic Acid and Phenol.

Keywords: Acetaminophen; salicylic acid; activated carbon; immersion enthalpy; Phenol, chemical surface.

RESUMEN

Se estudió la adsorción de Acetaminofén (4-Hidroxiacetanilida) y Ácido Salicílico (Ácido 2- Hidroxi-benzoico) desde solución acuosa en tres carbones activados con diferente química superficial, se llevó a cabo la adsorción de Fenol en los mismos adsorbentes con el objetivo de comparar el efecto del sustituyente en el proceso de adsorción.

Se emplearon tres carbones activados que presentan distinto contenido de grupos oxigenados; un carbón activado oxidado con HNO₃ (CAO), un carbón activado granular (CAG) y un carbón reducido (CAR) a 1173 K, con el objetivo de evaluar el efecto de los grupos funcionales oxigenados en la adsorción de los compuestos de estudio, se determinó que el aumento en el grado de oxidación superficial en el carbón activado desfavorece el proceso de adsorción de los tres compuestos.

Debido a la relación que existe entre la adsorción y las interacciones adsorbato-adsorbente se realizó un estudio calorimétrico para estudiar los cambios energéticos entre los solutos y el carbón activado CAR, que corresponde al carbón activado con mayor capacidad de adsorción para el Acetaminofén, Ácido Salicílico y Fenol.

*Corresponding autor: jumoreno@uniandes.edu.co

Palabras clave: Acetaminofén; ácido salicílico; carbón activado; entalpía de inmersión; fenol, superficie química.

RESUM

Es va estudiar l'adsorció del acetaminofén (4-Hidroxiacetanilida) i de l'àcid salicílic (Àcid 2- hidroxibenzoic) en solució aquosa en tres carbons activats amb diferent química superficial i es va dur a terme l'adsorció del fenol en els mateixos adsorbents amb l'objectiu de comparar l'efecte del substituent en el procés d'adsorció.

Es van emprar tres carbons activats que tenien diferents continguts de grups oxigenats; un carbó activat oxidat amb HNO_3 (CAO), un carbó activat granular (CAG) i un carbó reduït (CAR) a 1173 K, amb l'objectiu d'avaluar l'efecte dels grups funcionals oxigenats en l'adsorció dels compostos d'estudi, i es va determinar que l'augment en el grau d'oxidació superficial en el carbó activat desfavorix el procés d'adsorció dels tres compostos.

Degut a la relació que hi ha entre l'adsorció i les interaccions adsorbat-adsorbent es va realitzar un estudi calorimètric per estudiar els canvis energètics entre els soluts estudiats i el carbó activat CAR, que correspon al carbó activat amb major capacitat d'adsorció per al acetaminofén, l'àcid salicílic i el fenol.

Paraules clau: Acetaminofén; àcid salicílic; carbó activat; entalpía de immersió; fenol, superfície química.

INTRODUCCIÓN

El Fenol es una molécula que por sus propiedades físicas y químicas es ampliamente utilizado como precursor de productos como colorantes y principios activos; su uso industrial ha llevado a que cantidades de este compuesto estén presentes en aguas subterráneas, superficiales y potables.

Aunque la presencia de Fenol a bajas concentraciones en aguas potables está asociado con disminución en las propiedades organolépticas del agua como sabor y olor, algunos compuestos que contienen este grupo aromático presentan actividad biológica, por lo cual pueden ser perjudiciales para los seres vivos que estén directamente expuestos a aguas contaminadas, Nunes et al. indican que el Acetaminofén puede causar neurotoxicidad y aumento en los biomarcadores de estrés oxidativo en peces; por otro lado, el Ácido salicílico puede generar cambios histológicos en peces de agua dulce tras 28 días de exposición y estrés oxidativo en órganos como el hígado^{1,2}.

Aunque la concentración de fármacos en aguas subterráneas, superficiales y potables es baja ($10 \mu\text{g L}^{-1}$ – 40mg L^{-1}); por sus propiedades fisicoquímicas pueden acumularse en tejido adiposo o suelos hasta concentraciones capaces de generar actividad biológica, la Tabla 1 muestra las características fisicoquímicas del Fenol y dos compuestos aromáticos de uso farmacéutico, dentro de los datos relacionados en la Tabla el coeficiente de reparto puede ser utilizado

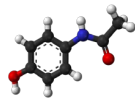
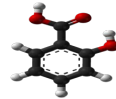
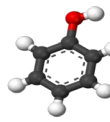
para predecir y modelar la migración de compuestos orgánicos hidrofóbicos en el suelo y las aguas subterráneas; se puede ver que el coeficiente de reparto (como $\log P$) de los tres compuestos es positivo, esto indica características lipofílicas las cuales se relacionan con bioacumulación. El incremento en la aparición de estas moléculas en aguas potables ha llevado a declararlos contaminantes emergentes.

La adsorción de fármacos en carbón activado ha sido estudiada por diversos autores^{3,6}, Jung et al. indica que los porcentajes de remoción varían entre el 50% y el 90%, la efectividad del proceso dependerá de factores como el pH y las características fisicoquímicas del fármaco y del adsorbente⁶.

El proceso de adsorción en carbón activado se realiza en tres etapas, dos de ellas están relacionadas con la cinética del proceso y la otra con las interacciones adsorbato-adsorbente. La primera y segunda etapa se relacionan con el transporte de los solutos a través de la red macro, meso y microporosa que compone el carbón activado, la tercera etapa es la adhesión física del adsorbato a la superficie química que rodea los mesoporos o microporos del carbón activado, el sitio donde se lleve a cabo la adsorción dependerá del tamaño del adsorbato así como de su afinidad por la superficie.

Algunos de los factores que afectan el proceso de adsorción de fármacos en carbón activado son: la solubilidad del fármaco, la concentración, peso molecular, pH del sistema, temperatura y características físicas y químicas del carbón activado; en este trabajo se evaluarán algunos de estos factores para la adsorción de Acetaminofén, Ácido Salicílico y Fenol, el proceso de adsorción se favorece dado que el tamaño de las moléculas es pequeño y no tienen restricciones difusivas a lo largo de la red porosa del carbón activado⁷.

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas del Acetaminofén, Ácido Salicílico y Fenol.

FARMACO	Estructura	Peso Molecular (g mol^{-1})	LogP	pKa
Acetaminofén		151,2	0,46	9,38
Ácido Salicílico		138,1	2,26	2,97
Fenol		94,11	1,46	9,99

Debido a la presencia de capas grafénicas y grupos funcionales sobre la superficie química en el carbón activado las interacciones con los adsorbatos pueden ser específicas o no específicas, este estudio evalúa el efecto del sustituyente del anillo aromático de los solutos en el proceso de adsorción sobre carbón activado asumiendo que el proceso se debe a las interacciones adsorbato-adsorbente; para complementar

la información que suministran las isotermas de adsorción, se determinaron las entalpías de inmersión del carbón activado reducido en soluciones de Acetaminofén, Ácido Salicílico y Fenol con concentraciones 10, 30, 50 y 100 mg L⁻¹; como la entalpía es una propiedad aditiva constitutiva de las moléculas es posible evaluar el efecto energético del sustituyente en las interacciones adsorbato-adsorbente.

MATERIALES Y MÉTODOS

Carbones activados

Se emplearon tres carbones activados con diferente química superficial como adsorbentes, un carbón activado granular preparado a partir de cáscara de coco y activación física con CO₂, CAG, un carbón activado oxidado con solución de ácido nítrico 6 M, CAO, y un carbón activado reducido a 1173 K en atmósfera de N₂.

Los métodos de caracterización de los carbones activados empleados en este estudio han sido descritos en un trabajo anterior⁸, la Tabla 2 muestra las características fisicoquímicas de los carbones activados CAG, CAO y CAR.

Tabla 2. Características Fisicoquímicas de los carbones activados CAG, CAR y CAO.

Carbón activado	Área superficial (m ² g ⁻¹)	Acidez total (molec.nm ⁻¹)	Basicidad total (molec.nm ⁻¹)	pH _{pcz}
CAG	842	0.141	0.065	5.4
CAO	816	0.290	0.036	3.4
CAR	876	0.039	0.191	8.9

Determinación de las isotermas de adsorción

Las soluciones patrón (1000 mg L⁻¹) de Acetaminofén, Ácido Salicílico y Fenol se prepararon a partir de agua destilada y reactivos grado analítico marca Merck con pureza superior al 98%. Las isotermas de adsorción se determinaron para concentraciones de soluto entre 10 mg.L⁻¹ y 100 mg.L⁻¹. Se pesaron 100 mg de cada carbón activado en recipientes de vidrio color ambar y se adicionaron 25 mL de solución de Acetaminofén, Acido Salicílico y Fenol según corresponda a la concentración de interés, los recipientes se mantienen con agitación y temperatura constante durante 3 semanas.

Una vez alcanzado el tiempo necesario para llegar al equilibrio, las soluciones se filtran y la concentración de equilibrio se determina por espectrofotometría UV-vis a una longitud de onda máxima de 242 nm para el Acetaminofén, 268 nm para el Fenol y 298 nm para el Ácido salicílico.

Determinación de las entalpías de inmersión.

Se determino la entalpía de inmersión del carbón activado reducido, CAR, en agua y soluciones acuosas de Acetaminofén, Acido Salicílico y Fenol en concentraciones de 10, 30, 50 y 100 mg L⁻¹ según corresponda. Las medidas se efectuaron en un microcalorimetro de conducción calor equipado con un sistema sensor de

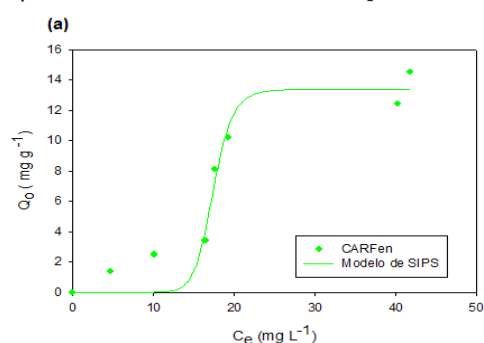
termopilas, consta de una celda fabricada en acero inoxidable con una capacidad de 15 mL en la que se colocan 10 mL del líquido de inmersión. Se pesan 100 mg del carbón activado, CAR, en un ampollita de vidrio con un pico frágil, se realiza una desorción en condiciones de vacío y la ampollita es sellada, se coloca en la celda calorimétrica y se empieza a capturar el potencial eléctrico por aproximadamente 60 minutos hasta obtener una línea base estable, se realiza la inmersión de la muestra, se registra el aumento de potencial producto del mojado del sólido, se espera hasta que se regrese nuevamente la línea base y se procede a realizar la calibración eléctrica.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El proceso de adsorción de compuestos orgánicos pequeños está relacionado con las interacciones adsorbato-adsorbente, dichas interacciones pueden clasificarse en específicas y no específicas, las primeras son predominantes en sistemas donde el adsorbato y el adsorbente poseen grupos funcionales capaces de interactuar entre sí. Cuando la superficie química del carbón activado y los adsorbatos poseen baja afinidad es posible la formación de interacciones no específicas que están relacionadas con interacciones hidrofóbicas entre las capas grafénicas del carbón activado y las partes apolares de los adsorbatos⁹.

El anillo fenólico es el núcleo de fármacos como el Acetaminofén y el Ácido salicílico, en el caso del Acetaminofén en la posición para tiene un grupo amida, en tanto el Ácido salicílico posee en la posición orto un Ácido carboxílico, la presencia de estos grupos cambia la química del compuesto aromático, en el caso del acetaminofén el grupo amida es un grupo activante del anillo aromático por lo cual es más reactivo, en tanto el ácido carboxílico al restar densidad electrónica al anillo aromático es considerado un grupo desactivante y por lo tanto la reactividad de la molécula es menor.

La Figura 1 muestra las isotermas de adsorción de los compuestos fenólicos en el carbón activado reducido, la figura (a) representa la adsorción de Fenol y la (b) la adsorción de Ácido salicílico y Acetaminofén, se observa que el Acetaminofén es el compuesto que se adsorbe en mayor cantidad seguido del Ácido Salicílico y el Fenol; los datos experimentales fueron ajustados a modelos matemáticos de adsorción, se presentan los modelos de SIPS y Langmuir que corresponden a los de mayor correlación con los datos experimentales.



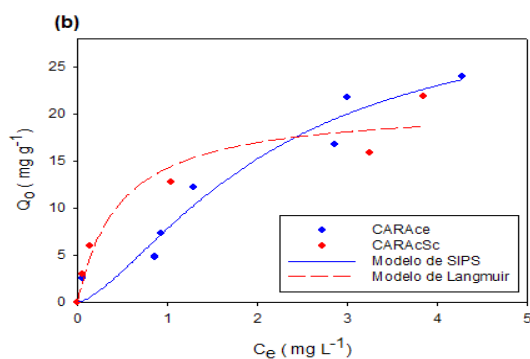


Figura 1. Isotermas de adsorción en carbón activado reducido a 1173 K. (a) Isotermas de Fenol (b) Isotermas de Ácido salicílico y Acetaminofén.

La Tabla 3 muestra los parámetros determinados para los modelos de Langmuir y SIPS aplicados a los datos experimentales de adsorción de los compuestos fenólicos, se muestra que la capacidad de adsorción del Acetaminofén en el carbón activado reducido es de 32,1 mg g⁻¹, seguido del Ácido salicílico con 19,14 mg g⁻¹ y del Fenol con 13,4 mg g⁻¹, es posible ver que la presencia de sustituyentes favorece el proceso de adsorción, en el caso del Acetaminofén el grupo amida y el hidroxilo del Fenol pueden interactuar por formación de puentes de Hidrógeno con los grupos superficiales del carbón activado¹⁰, sin embargo, interacciones como las ácido-base pueden ser más relevantes teniendo en cuenta que la superficie de este carbón activado es de carácter básico debido a que en el proceso de reducción térmica parte de los grupos funcionales presentes en el carbón activado pueden ser removidos en forma de gases como CO y CO₂, grupos como los ácidos carboxílicos, fenoles, quinonas y lactonas son removidos a 1173 K, por encima de esta temperatura se encuentran grupos como las Pironas, las cuales poseen un carácter básico, esto permite la formación de interacciones ácido-base entre la molécula de Fenol que tiene carácter ácido y la superficie del carbón activado que es básica, dicha basicidad es mayor para carbones activados con reducción térmica teniendo en cuenta el aumento el electrones π desapareados que se forman cuando los grupos funcionales son removidos¹¹.

El pH de las soluciones está entre 5,0 y 6,5 por lo tanto la superficie del carbón activado se encuentra positiva, lo cual favorece la interacción con los electrones π deslocalizados del anillo aromático presente en los compuestos.

Tabla 3. Parámetros de los modelos de SIPS y Langmuir para la adsorción de Acetaminofén, Ácido salicílico y Fenol en el carbón activado reducido, CAR.

Carbón activado	Modelo	Q ₀ (mg g ⁻¹)	K	n	R
CARAce	SIPS	32,1	0,47	1,48	0,96
CARAcSc	Langmuir	19,1	2,14	-	0,96
CARFen	SIPS	13,4	0,057	14,5	0,94

Las isotermas de adsorción muestran que a bajas concentraciones la adsorción de Ácido salicílico es mayor que la de Acetaminofén, este comportamiento se relaciona con las propiedades fisicoquímicas del Ácido salicílico, el cual posee menor solubilidad y peso mole-

cular que el Acetaminofén, esto favorece el proceso de adsorción al facilitarse la formación de interacciones adsorbato-adsorbente debido a las bajas interacciones soluto-solvente, sin embargo a altas concentraciones la adsorción de Acetaminofén es mayor debido a la repulsión entre las moléculas de Ácido salicílico que presentan carga negativa al pH de la solución (pH 5,0), así mismo por principio de Le Chatelier al aumentar la cantidad de iones Hidronio el equilibrio puede desplazarse para formar dímeros de Ácido salicílico, la Figura 3 muestra el proceso descrito, la formación de dímeros además de generar impedimento estérico a lo largo de la red porosa también disminuye la capacidad de formar interacciones con los grupos funcionales presentes en el carbón activado¹².

Este comportamiento indica que la concentración de grupos oxigenados desfavorece el proceso de adsorción de Fenol, este comportamiento está relacionado con el aumento en la polaridad de la superficie del carbón activado debido al proceso de oxidación con Ácido nítrico el cual forma principalmente grupos funcionales como los Ácidos carboxílicos que al encontrarse ionizados en solución atrae moléculas de agua y forma puentes de Hidrógeno con ella impidiendo la formación de interacciones de este tipo con la molécula de Fenol, en la medida en que el grado de oxidación disminuye la cantidad de Fenol es mayor¹³.

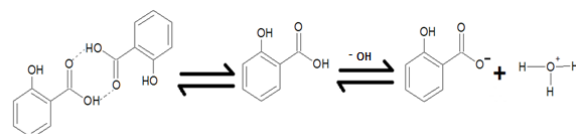


Figura 2. Equilibrios presentes en el Ácido salicílico a pH 5

En la Figura 3 (a) y (b) se muestran las isotermas determinadas para la adsorción de Acetaminofén, Ácido salicílico y Fenol en el carbón activado granular, CAG, se muestra que el proceso de adsorción está favorecido para el Acetaminofén en todo el rango de concentraciones, en la Tabla 4 se encuentran los valores de capacidad máxima de adsorción de los adsorbatos en el carbón activado CAG, 23,06 mg g⁻¹, 21,38 mg g⁻¹ y 10,05 mg g⁻¹ para el Acetaminofén, Ácido salicílico y Fenol respectivamente, comparado con el carbón activado reducido, se presenta una disminución en la capacidad de adsorción para el Acetaminofén, esto se debe a la disminución de grupos básicos en la superficie del carbón activado, los cuales formaban interacciones ácido-base con el adsorbato, así mismo la cantidad de electrones π es menor en los carbones activados sin tratamiento térmico¹⁰.

Tabla 4. Parámetros del modelo de Langmuir para la adsorción de Acetaminofén, Ácido salicílico y Fenol en el carbón activado granular, CAG.

Carbón activado	Modelo	Q ₀	K	r
CAGAce	Langmuir	23,06	1,76	0,96
CAGAcSc	Langmuir	21,38	0,063	0,98
CAGFen	Langmuir	10,05	0,016	0,87

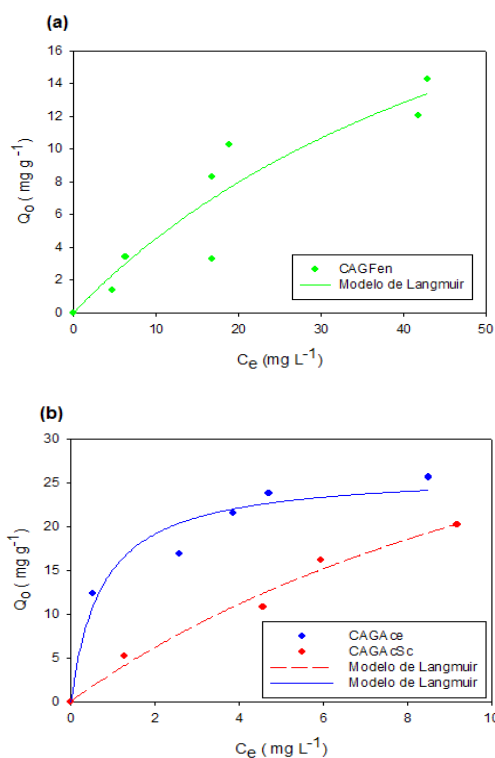


Figura 3. Isothermas de adsorción de (a) Fenol, (b) Acetaminofén y Ácido salicílico en el carbón activado granular, CAG.

A pH 6 el carbón activado granular posee carga negativa, debido a que se supera el pH en el punto de carga cero, esto favorece la adsorción del Ácido salicílico que puede formar puentes de Hidrogeno con los átomos de Oxígeno presentes en la superficie del carbón activado, como se muestra en la Figura 4. El proceso no es completamente favorable debido a que el Ácido salicílico presenta un equilibrio entre las moléculas ionizadas y las que no, las moléculas ionizadas al poseer carga negativa presentan repulsión con la superficie química del carbón activado que posee la misma carga.

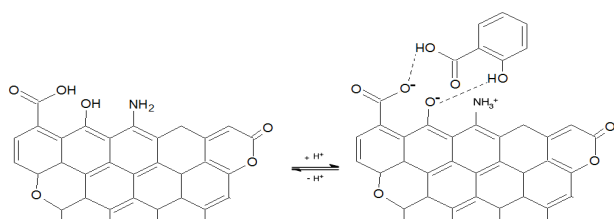


Figura 4. Interacciones entre el carbón activado CAG o CAO y el Ácido salicílico

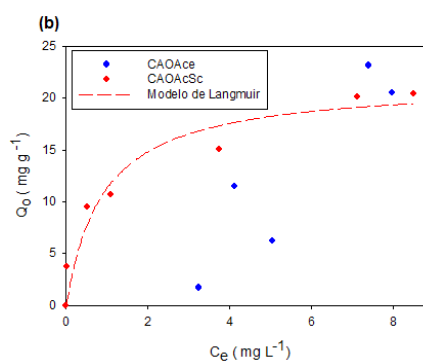
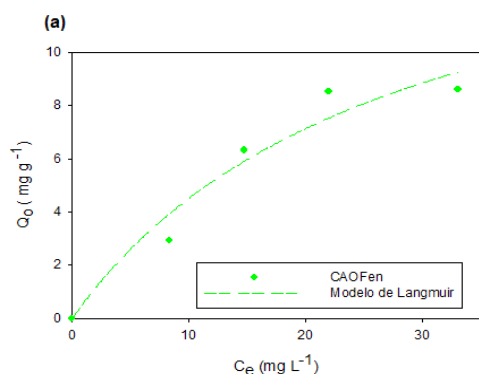


Figura 5. Isothermas de adsorción de (a) Fenol, (b) Acetaminofén y Ácido salicílico en el carbón activado granular, CAO.

Tabla 5. Parámetros de los modelos de Langmuir y Freundlich para la adsorción de Acetaminofén, Ácido salicílico y Fenol en el carbón activado oxidado, CAO.

Carbón activado	Modelo	Q_0	K	n	R
CAOAce	Freundlich	22,27	1,57	0,85	0,88
CAOA _{Sc}	Langmuir	18,63	1,26	-	0,92
CAOFen	Langmuir	10,05	0,0359	-	0,95

La Figura 5 muestra las isothermas de adsorción de Acetaminofén, Ácido salicílico y Fenol en el carbón activado oxidado, CAO, para los adsorbatos la adsorción se ve disminuida con respecto a los otros dos carbones activados, la Tabla 5 muestra que las capacidades de adsorción fueron de 22,27 mg g⁻¹, 18,63 mg g⁻¹ y 10,05 mg g⁻¹ respectivamente. No se muestra el modelo de ajuste de Freundlich para la adsorción de Acetaminofén en carbón activado oxidado debido a que el ajuste es menor.

La disminución en la capacidad de adsorción de los tres adsorbatos se relaciona con el aumento en la polaridad de la superficie del carbón activado debido al aumento de grupos funcionales polares como los ácidos carboxílicos, este aumento en la polaridad incrementa las interacciones por puente de Hidrógeno con el solvente, el cual se encuentra en mayor proporción; así mismo, como se muestra en la Figura 4 la superficie del carbón activado presenta carga negativa, generando repulsión de las moléculas que se desean adsorber debido al contenido de electrones π desapareados presentes en el anillo aromático¹⁴.

Las isothermas de adsorción muestran que el proceso se ve favorecido en el carbón activado reducido debido a la formación de interacciones específicas como puentes de Hidrógeno, sin embargo es la formación de complejos acido- base los que predominan durante la mayoría del proceso debido a la naturaleza de los adsorbatos¹⁰.

La entalpía de inmersión permite evaluar los efectos térmicos que se generan cuando el carbón activado es puesto en contacto con una solución de estudio, el cambio de entalpía debido al contacto del adsorbente y del adsorbato es el resultado de las diferentes interacciones que se presentan en el sistema, la ecuación 1 muestra los componentes de la entalpía de inmersión⁸.

$$\Delta H_{inm} = \Delta H_{soluto-soluto} + \Delta H_{adsorbente-solvente} + \Delta H_{solvente-solvente} + \Delta H_{adsorbente-soluto} \quad (1)$$

Los valores de solubilidad reportados en la Tabla 1 muestran que los compuestos de estudio presentan baja solubilidad en agua, por lo tanto la entalpía debido a las interacciones soluto-solvente puede ser despreciables, las interacciones soluto-soluto aunque no son despreciables pueden considerarse bajas debido a la cantidad de solvente presente en las soluciones de estudio; con el objetivo de evaluar el efecto térmico que se genera cuando se adsorben las moléculas de estudio en el carbón activado y las diferencias debido al cambio de sustituyente en el anillo aromático se determinan las entalpías de inmersión de los carbones activados en agua, y soluciones de Acetaminofén, Ácido salicílico y Fenol en concentraciones de 10, 30, 50 y 100 mg L⁻¹ respectivamente.

La Figura 6 (a) muestra las curvas calorimétricas determinadas para la adsorción en el carbón activado CAR, que es el adsorbente en el que se favorece el proceso, en soluciones de Acetaminofén, Ácido salicílico y Fenol en concentraciones de 10, 30, 50 y 100 mg L⁻¹, la Figura 6 (b) muestra la entalpía de inmersión determinada a partir de las curvas calorimétricas, el valor de entalpía más alto corresponde a -89,2 J g⁻¹, el cual se determinó para la inmersión del carbón activado CAR en solución de Acetaminofén de 100 mg L⁻¹, este comportamiento indica una fuerte afinidad entre la superficie carbonosa y el Acetaminofén, para este mismo adsorbato en la región de mayor dilución (10-50 mg L⁻¹) se observa que las interacciones son menores a las que se presentan a 100 mg L⁻¹, esto se debe al aumento de moléculas de Acetaminofén que interactúan con el carbón activado.

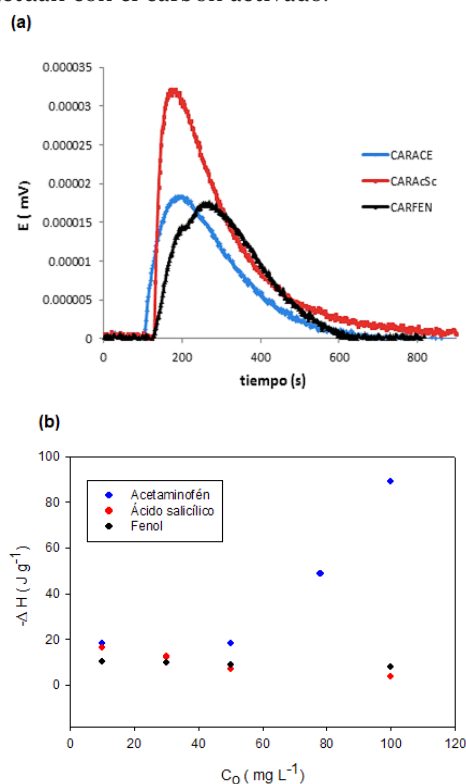


Figura 6. (a) Curvas calorimétricas y (b) Entalpías de inmersión determinadas para el carbón activado reducido, CAR, en soluciones de Acetaminofén, Ácido salicílico y Fenol en concentraciones de 10,30, 50 y 100 mg L⁻¹

Por el contrario, las interacciones entre el carbón activado reducido y los otros dos adsorbatos son menores a las presentadas con el Acetaminofén, esto puede deberse a competencia con el solvente en el caso del Fenol y a baja afinidad con la superficie carbonosa en el caso del Ácido salicílico, en este último caso al pH de la solución (6,0) la superficie del carbón activado posee carga negativa y por lo tanto puede repeler las moléculas de Ácido salicílico que se encuentran ionizadas.

Se determinó la entalpía de inmersión del carbón activado reducido en agua, se obtuvo un valor de -32,4J g⁻¹, esta entalpía que corresponde a la interacción solvente-adsorbente permite mediante la ley de Hess obtener la entalpía adsorbato-adsorbente, la Figura 7 muestra el comportamiento obtenido para las tres moléculas de estudio, se puede ver un descenso a bajas concentraciones que corresponde a la desorción de moléculas de agua desde la superficie del carbón activado debido a la adsorción de moléculas de estudio, a partir de concentraciones mayores a 20 mg L⁻¹ se visualiza un aumento en la entalpía producto de las interacciones adsorbato-adsorbente, los valores tienden a permanecer constantes después de concentraciones mayores a 60 mg L⁻¹ debido a la saturación de la superficie carbonosa, en el caso del Ácido salicílico se presenta un descenso a la concentración de 100 mg L⁻¹ producto de la repulsión entre las moléculas de adsorbato de carga negativa y los grupos funcionales presentes en la superficie del carbón activado que también posee n esta carga, se debe tener en cuenta que el tiempo que dura un estudio calorimétrico no permite que las moléculas presenten equilibrios como los que se presentan durante el proceso de adsorción.

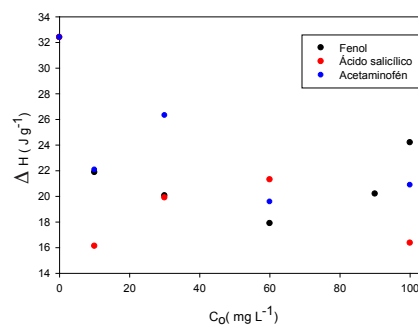


Figura 7. Entalpías de interacción para el carbón activado reducido, CAR, en soluciones de Acetaminofén, Ácido salicílico y Fenol en concentraciones de 10,30, 50 y 100 mg L⁻¹

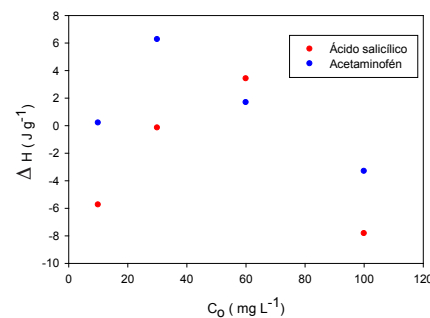


Figura 8. Entalpía específica del sustituyente amida y ácido carboxílico para la inmersión del carbón activado, CAR, en soluciones de Acetaminofén y Ácido salicílico en concentraciones de 10, 30, 50 y 100 mg L⁻¹

Teniendo en cuenta que la entalpía es una propiedad aditiva constitutiva, se puede obtener el efecto del sustituyente sobre los procesos térmicos derivados de la inmersión del carbón activado en las soluciones de los compuestos de estudio, la Figura 8 muestra los cambios de entalpía debido al grupo amida en el Acetaminofén o al Ácido carboxílico en el Ácido salicílico, esta entalpía específica fue obtenida por aplicación de la ley de Hess.

A medida que aumenta la concentración de adsorbato el efecto térmico de los sustituyentes se hace menor, esto indica que a altas concentraciones las interacciones no específicas entre regiones apolares del adsorbato y el adsorbente son más relevantes que las interacciones específicas.

Con el objetivo de determinar la contribución energética de los sustituyentes al proceso de adsorción de Acetaminofén, Ácido Salicílico y Fenol se realizó una correlación entre la entalpía de los grupos funcionales y el peso molecular de dichos sustituyentes, la Figura 9 muestra los resultados obtenidos, el grado de correlación obtenido se considera bueno teniendo en cuenta las diferencias que se generan entre los sustituyentes debido a la nube electrónica del anillo aromático, se debe tener en cuenta que los electrones pueden estar desplazados activando o desactivando el anillo aromático y por lo tanto las interacciones con el carbón activado pueden diferir dependiendo de la concentración, el tipo de carbón activado y el solvente. La pendiente de la recta obtenida corresponde al aporte energético del grupo.

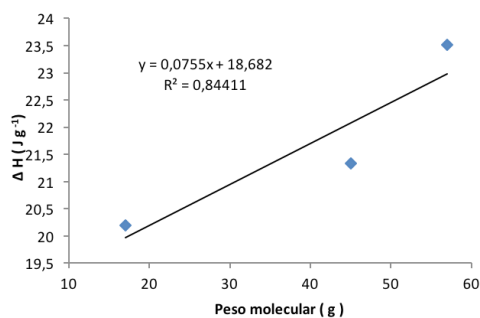


Figura 9. Contribución entálpica del sustituyente en el compuesto fenólico para la inmersión

CONCLUSIONES

La adsorción de compuestos de Fenólicos en carbones activados se relaciona con el tipo de interacciones que se forman entre el adsorbato y el adsorbente, para las moléculas de estudio, Acetaminofén, Ácido salicílico y Fenol, el carbón activado reducido es el adsorbente en el que se favorece el proceso de adsorción, se alcanzaron capacidades de adsorción de 32,1 mg g⁻¹, 19,14 mg g⁻¹ y 13,4 mg g⁻¹ para el Acetaminofén, Ácido salicílico y Fenol respectivamente.

Se determinó que el Acetaminofén presenta los efectos térmicos más altos debido a las interacciones adsorbato-adsorbente entre las moléculas de estudio,

el valor de entalpía de inmersión determinado corresponde -89,2 J g⁻¹.

El comportamiento de la entalpía de interacción muestra que a bajas concentraciones se presenta competencias de los adsorbatos con el solvente, sin embargo a medida que aumenta la concentración de los mismos este efecto se hace menos relevante y por lo tanto las entalpías aumentan y luego permanecen constantes indicando la saturación de los centros activos presentes en la superficie del carbón activado, este comportamiento es diferente en el caso del Ácido salicílico en donde se presenta repulsión entre las moléculas del adsorbato y la superficie carbonosa debido a que posee n la misma carga.

La contribución energética derivada de los sustituyentes presentes en el Acetaminofén (amida) y Ácido salicílico (Ácido carboxílico) corresponde a 0,0755 J g⁻¹, a medida que aumenta la concentración de adsorbato el efecto térmico de los sustituyentes es menor, por lo tanto el proceso de adsorción de compuestos fenólicos a altas concentraciones se debe a las interacciones no específicas con el carbón activado mientras que a bajas concentraciones las interacciones específicas tipo Van der Waals son relevantes en el mecanismo de adsorción.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Programa de Apoyo a Doctorado CEIBA, al proyecto DIEB 37348, además al Convenio Marco entre la Universidad de los Andes y la Universidad Nacional de Colombia y al Acta de Acuerdo entre los Departamentos de Química de las dos universidades.

REFERENCIAS

1. Nunes, B.; Verde, M, F.; Soares, A,M,V, M. Biochemical effects of the pharmaceutical drug paracetamol on *Anguilla Anguilla*. *Environmental Science and Pollution Research*. **2015**, *22*, 11574-11584.
2. Nunes, B.; Campos, J.C.; Gomes, R.; Braga, M.R.; Ramos, A,S.; Antunes, S,C.; Correia, A.T. Ecotoxicological effects of salicylic acid in the freshwater fish *Salmo trutta fario*: antioxidant mechanism and histological alterations. *Environmental Science and Pollution Research*. **2015**, *22*, 667-678.
3. Eyser, C, vom; Borgers, A; Richard, J; Dopp, E; Janzen, N; Bester, K; Tuerk, J. Chemical and toxicological evaluation of transformation products during advanced oxidation processes. *Water Sci. Technol*. **2013**, *68*, 1976-1983.
4. Lovino, P; Canzano, S; Capasso, S.; Erto, A.; Musmarra, D. A modeling analysis for the assessment of ibuprofen adsorption mechanism onto activated carbon. *Chem. Eng. J*. **2015**, *277*, 360-367.

5. Aburub, A.; Wuster, D. Phenobarbital interactions with derivatized activated carbon surfaces. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *296*, 79-85.
6. Jung, C.; Son, A.; Her, N.; Zoh, K.; Cho, J.; Yoon, Y. Removal of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals, and personal care products in water using carbon nanotubes: A review. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *27*, 1-11.
7. Castilla, M. C. Eliminación de contaminantes orgánicos de las aguas mediante adsorción en materiales de carbón. Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, España (2004).
8. Bernal, V.; Giraldo, L.; Moreno-Piraján, J.C. Comparative calorimetry study of the phenol and acetaminophen adsorption on activated carbon in aqueous solution. *Revista Colombiana de Ciencias Químico-Farmacéuticas.* **2015**, *44*, 90-106.
9. VanDer Kamp, K.A.; Qiang, D.; Aburub, A.; Wurster, D.E. Modified Langmuir-like model for modeling the adsorption from aqueous solutions by activated carbons. *Langmuir.* **2005**, *21*, 217-224.
10. Galhetas, M.; Mestre, A.; Pinto, M.; Gulyurtlu, I.; Lopes, H.; Carvalho, A. Carbon-based materials prepared from pine gasification residues for acetaminophen adsorption. *Chem. Eng. J.* **2014**, *240*, 344-351.
11. Chingombe, P.; Saha, B.; Wakeman, R.J. Surface modification and characterisation of a coal-based activated carbon. *Carbon.* **2005**, *43*, 3132-3143.
12. Nordström, F. L.; Rasmuson, A.C. Solubility and melting properties of salicylic acid. *J. Chem. Eng. Data.* **2006**, *51*, 1668-1671.
13. Stavropoulos, G.G.; Samaras, P.; Sakellaropoulos, G.P. Effect of activated carbons modification on porosity, surface structure and phenol adsorption. *J. Hazard. Mater.* **2008**, *151*, 414-421.
14. Terzyk, A.P. The influence of activated carbon surface chemical composition on the adsorption of acetaminophen (paracetamol) in vitro: Part II. TG, FTIR, and XPS analysis of carbons and the temperature dependence of adsorption kinetics at the neutral pH. *Colloid Surf. A.* **2001**, *177*, 23-45.