

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERÚ

FACULTAD DE CIENCIAS E INGENIERÍA



PONTIFICIA
UNIVERSIDAD
CATÓLICA
DEL PERÚ

APLICACIÓN DE UN DISEÑO EXPERIMENTAL FACTORIAL EN EL ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE FENOL Y NITROFENOLES CON NANOFIBRAS DE CARBONO

Tesis para optar el Título de LICENCIADO EN QUÍMICA, que presenta el
bachiller:

RODRIGO BELTRÁN SUITO

ASESORA: MARÍA DEL ROSARIO SUN KOU

Lima, Noviembre de 2015

RESUMEN

El objetivo principal de la presente investigación fue el estudio de la adsorción de fenol, 2-nitrofenol, 4-nitrofenol y 2,4-dinitrofenol con nanofibras de carbono (CNF) como adsorbente mediante el uso de un diseño experimental aplicando el modelo factorial de Box Wilson. El uso de este modelo permitió estudiar el efecto en conjunto de diferentes variables (pH, fuerza iónica y concentración inicial del adsorbato) y encontrar las condiciones óptimas para la adsorción.

Las CNF fueron sintetizadas por el método CVD utilizando una mezcla de etileno e hidrógeno en un reactor tubular de lecho fijo empleando un catalizador de Ni/SiO₂ por 4h a 873K. El material adsorbente (CNF) fue caracterizado mediante diferentes técnicas instrumentales: ATR, FTIR, DRX, SEM, EDX, sorción de N₂, titulación Boehm y pH_{PZC}. El análisis por DRX permitió la determinación de las fases cristalográficas en la estructura y la naturaleza gráfica del material. Se encontraron dos picos representativos de planos gráficos (d_{101} , 44,52° y d_{002} , 25,76°). La titulación Boehm permitió determinar los grupos ácidos superficiales: fenólicos 12,22±0,28 mmolH⁺/gCNF, láctónicos 6,47±0,12 mmolH⁺/gCNF y carboxílicos 0,89±0,17 mmolH⁺/gCNF. La espectroscopia infrarroja (FTIR) permitió identificar los grupos funcionales. El análisis por SEM mostró que las nanofibras se encuentran aglomeradas, sin un ordenamiento aparente, relacionado posiblemente con la alta temperatura empleada en la síntesis (600°C). El análisis elemental realizado (EDX) indica la presencia de solo dos elementos: C (96,4%) y Ni (3,36%), éste último relacionado con el catalizador empleado en la síntesis. Mediante la sorción de N₂ se determinó que las CNF tenían un área superficial de 120m².g⁻¹. Las CNF resultaron ser mayoritariamente micro-mesoporosas, lo que podría favorecer la adsorción de moléculas grandes como el fenol y los nitrofenoles. La isoterma de adsorción de N₂ fue de tipo IV, según la clasificación IUPAC, típica de materiales carbonosos. El punto de carga cero encontrado fue de 6,5. El estudio de la cinética de adsorción permitió determinar los tiempos de equilibrio que fueron: 250min para fenol, 300min para 4-nitrofenol y 2,4-dinitrofenol y 400min para 2-nitrofenol.

Se aplicó el diseño experimental en base al modelo factorial de Box-Wilson con dos variables (pH y fuerza iónica) y tres variables (pH, fuerza iónica y concentración inicial de adsorbato). A partir de los ensayos propuestos por el diseño factorial se obtuvieron ecuaciones de regresión (funciones de respuesta) de dos y tres variables utilizando el software estadístico JMP® 7.0.1. En base al análisis matemático de estas funciones, se determinó que las condiciones de máxima adsorción para todos los adsorbentes fueron pH = 1 y 20%NaCl. Las condiciones medias fueron pH = 7 y 10%NaCl y las condiciones

menos favorables fueron $\text{pH} = 13$ y $0\% \text{NaCl}$. A partir de estas condiciones se realizaron las isotermas de adsorción.

Utilizando el software de química computacional HyperChem™ 8.0.3 se realizaron los cálculos de densidad electrónica para los adsorbatos de estudio bajo diferentes condiciones de pH . Se encontró que, para todas las especies adsorbidas, las condiciones ácidas aumentan la electrofilicidad del anillo aromático por una disminución de la densidad electrónica en él mismo. Además, la sustitución de un grupo nitro (NO_2) en la estructura lleva a un aumento de la electrofilicidad (disminución de la densidad de carga en el anillo) por su carácter atractor, lo que se tradujo en un aumento de la adsorción.

Así mismo, para elucidar el posible mecanismo de adsorción se determinaron las isotermas de adsorción. Los resultados experimentales se correlacionaron con seis modelos de isotermas: Freundlich, Langmuir, Elovich, Temkin, Redlich-Peterson, Dubinin-Radushkevich. En general, se encontró que la adsorción se produce en centros activos con una superficie mixta y con una distribución homogénea de energía.

El orden descendente obtenido en relación con a la capacidad de adsorción promedio fue: 2,4-dinitrofenol > 4-nitrofenol > 2-nitrofenol > fenol. Este orden se explica mediante el efecto del pH y la fuerza iónica en la adsorción. El pH tiene el efecto de protonar/desprotonar al adsorbato y este hace variar la electrofilicidad que es determinante en la adsorción. Por otro lado, la fuerza iónica está relacionada con el efecto de "salting out", que hace cambiar la solubilidad de los adsorbatos debido a la presencia de electrolitos en solución.



Dedicatoria

Para toda mi familia y los que hicieron posible que este trabajo se complete.

AGRADECIMIENTOS

A mi familia, en especial a mis papás por su apoyo en el desarrollo de este trabajo y amor incondicional. A Daniela, mi hermana por su compañía y consejos durante mi trabajo. Gracias por todo lo que han hecho por mí.

A la Dra. María del Rosario Sun Kou, por haberme permitido trabajar con ella desde mis inicios con el PAIN. Muchas gracias por todo su apoyo y dedicación brindada durante todos estos años de trabajo.

A Ángela, Fabi, Fabiola, Anita, Javier, Jorge, María, Alexis, Gloria y José Carlos por su amistad y compañía dentro y fuera del laboratorio. A Lesly, Brenda, Antonella, Sandra, María del Carmen, Bruno, Alonso, Manuel, Rubén y demás compañeros de Química. Sin ustedes, nada de esto hubiera sido igual. Gracias por la alegría que brindan a mi vida.

Este trabajo no hubiera sido posible sin los consejos del Dr. Antonio Nieto, Dr. Gino Picasso y la Dra. Gladys Ocharan. Muchas gracias por la información proporcionada para el desarrollo de la tesis.

Al Dr. Vicente Jiménez y al Dr. José Luis Valverde de la Universidad de Castilla-La Mancha, España por proporcionar las nanofibras de carbono empleadas en este trabajo. A todos los profesores de la Sección Química de la PUCP ya que sin los conocimientos impartidos durante mi vida universitaria, el desarrollo de esta tesis hubiera sido imposible.

A los trabajadores de la Sección Química de la PUCP y en especial a Milka, Nicolás y Nino. Un agradecimiento especial a Milka por la ayuda brindada durante mi trabajo en el Laboratorio de Análisis Instrumental.

ÍNDICE

	Página
ÍNDICE DE FIGURAS	i
ÍNDICE DE TABLAS.....	iii
ÍNDICE DE ECUACIONES	v
GLOSARIO.....	vi
I. INTRODUCCIÓN.....	1
II. OBJETIVOS.....	3
III. MARCO TEÓRICO	4
3.1. Adsorción	4
3.1.1. Cinética de adsorción	5
3.1.2. Isotermas de adsorción	8
3.2. Nanoestructuras de carbono.....	13
3.2.1. Nanofibras de carbono (CNF).....	13
3.2.2. Propiedades de adsorción, electrónicas y mecánicas	17
3.3. Fenol y nitrofenoles.....	18
3.3.1. Fenol.....	18
3.3.2. 2-nitrofenol.....	19
3.3.3. 4-nitrofenol.....	19
3.3.4. 2,4-dinitrofenol.....	19
3.3.5. Tratamiento de los residuos fenólicos	21
3.4. Diseño de experimentos	21
3.4.1. Metodología del diseño de experimentos aplicado a la adsorción.....	24
IV. PARTE EXPERIMENTAL	26
4.1. Materiales y métodos.....	26
4.1.1. Reactivos y materiales.....	26
4.1.2. Equipos.....	26
4.2. Determinación de la concentración de adsorbatos.....	27
4.3. Caracterización del material adsorbente	27
4.4. Proceso de adsorción: cinética, diseño factorial e isotermas de adsorción	30
4.4.1. Cinética de adsorción	30
4.4.2. Diseño factorial	31
4.4.3. Isotermas de adsorción	32
V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	33
5.1. Caracterización de las nanofibras de carbono	33
5.1.1. Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)	33
5.1.2. Espectroscopía Infrarroja con Reflectancia Total Atenuada (ATR)	34
5.1.3. Difracción de Rayos X (DRX)	35
5.1.4. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopia de Energía Dispersiva de rayos X (EDX)	37
5.1.5. Adsorción-desorción de N ₂	38
5.1.6. Titulación Boehm	40
5.1.7. Punto de carga cero (pH _{pzc}).....	41
5.2. Ensayos de adsorción.....	42
5.2.1. Cinética de adsorción y modelamiento.....	42
5.2.2. Diseño de experimentos y modelamiento	52
5.2.3. Análisis de las funciones de regresión	56
5.2.4. Efecto de las variables en la adsorción	64
5.2.5. Isotermas de adsorción y modelamiento.....	75
VI. CONCLUSIONES	85
VII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	87

ÍNDICE DE FIGURAS

		Página
Figura 1	Clasificación de los tipos de isothermas en fase sólido-líquido (adaptado de Giles y col. [23]).	9
Figura 2	(a) Mecanismo de formación, según Hoogenraad, de las CNF a partir de metano sobre un catalizador metálico, (b) nucleación de las CNF. Adaptado de De Jong y col. [30] y Snoeck y col. [31].	15
Figura 3	Diferentes tipos de nanofibras de carbono. Se muestra cómo es el crecimiento de las láminas de grafeno sobre el catalizador metálico en forma: (a) paralela (CNF-P), (b) espina de pescado (CNF-H) y (c) en forma de cinta (CNF-R). Adaptado de Skaaf y col. [32].	16
Figura 4	Formación esquemática de (a) nanofibras de carbono y (b) nanotubo de carbono con una estructura hueca. En las nanofibras la nucleación ocurre por completo entre la partícula metálica y el soporte catalítico, en el nanotubo la nucleación se restringe a una zona de la interfase gas-partícula metálica. Adaptado de Snoeck y col. [31].	16
Figura 5	Sitios de adsorción: (A) en la superficie externa, (B) en el borde, (C) dentro de la nanoestructura (solo en los nanotubos, no en las nanofibras), (D) intersticios. Adaptado de Serp y col. [13].	17
Figura 6	Estructura de los adsorbatos de estudio: (a) fenol, (b) 2-nitrofenol, (c) 4-nitrofenol y (d) 2,4-dinitrofenol.	18
Figura 7	Representación esquemática de grupos funcionales superficiales en materiales adsorbentes de carbono. Adaptado de Cárdenas-Lopez y col. [57].	33
Figura 8	Espectro FTIR de las nanofibras de carbono.	34
Figura 9	Espectro ATR de CNF. La muestra presenta muy baja transmitancia debido a que las nanofibras son opacas.	35
Figura 10	Ampliación de la señal ATR en el rango de número de onda de interés. Se señalan los picos que caracterizan las bandas de sobretono de los anillos aromáticos características de las láminas de grafeno.	35
Figura 11	Difractograma de las nanofibras de carbono. Los picos $Ni_{(200)}$ y $Ni_{(220)}$ corresponden al catalizador utilizado en la síntesis de las CNF.	36
Figura 12	Micrografía SEM y análisis EDX de las CNF (amplitud: 2000X).	38
Figura 13	Micrografía SEM de las CNF, izquierda: amplitud de 8000X, derecha: amplitud de 30000X.	38
Figura 14	Isoterma de adsorción de N_2 sobre CNF (77K).	39
Figura 15	Distribución de poros en las CNF.	40
Figura 16	Variación del pH de las soluciones comparado con el pH inicial. El punto de inflexión indica el pH.	42
Figura 17	Cinéticas de adsorción de los adsorbatos sobre CNF.	43
Figura 18	Ajustes de la cinética de adsorción de fenol con los diferentes modelos cinéticos.	45
Figura 19	Cinética de adsorción de fenol de acuerdo con el modelo de difusividad intraparticular.	46
Figura 20	Ajustes de la cinética de adsorción de 2-nitrofenol con los diferentes modelos cinéticos.	47
Figura 21	Cinética de adsorción de 2-nitrofenol de acuerdo con el modelo de difusividad intraparticular.	48
Figura 22	Ajustes de la cinética de adsorción de 4-nitrofenol con los diferentes modelos cinéticos.	49
Figura 23	Cinética de adsorción de 4-nitrofenol de acuerdo con el modelo de difusividad intraparticular.	50
Figura 24	Ajustes de la cinética de adsorción de 2,4-dinitrofenol a los diferentes modelos cinéticos.	51
Figura 25	Cinética de adsorción de 2,4-dinitrofenol de acuerdo con el modelo de difusividad intraparticular.	52

Figura 26	Curvas de nivel de las funciones de regresión del modelo de Box-Wilson para la adsorción de fenol con concentración inicial de adsorbato: (a) 40ppm y (b) 120ppm.	57
Figura 27	Curvas de nivel de las funciones de regresión del modelo de Box-Wilson para la adsorción de 2-nitrofenol con concentración inicial de adsorbato: (a) 40ppm y (b) 120ppm.	58
Figura 28	Curvas de nivel de las funciones de regresión del modelo de Box-Wilson para la adsorción de 4-nitrofenol con concentración inicial de adsorbato: (a) 40ppm y (b) 120ppm.	59
Figura 29	Curvas de nivel de las funciones de regresión del modelo de Box-Wilson para la adsorción de 2,4-dinitrofenol con concentración inicial de adsorbato: (a) 40ppm y (b) 120ppm.	60
Figura 30	Variación de la fracción de las especies protonada y desprotonada en (a) fenol, (b) 2-nitrofenol, (c) 4-nitrofenol y (d) 2,4-dinitrofenol en el rango de pH entre 1 y 13.	65
Figura 31	Deslocalización de la carga negativa en las diferentes especies de estudio: (a) fenol, (b) 2-nitrofenol, (c) 4-nitrofenol y (d) 2,4-dinitrofenol. Los iones son estabilizados por la resonancia de la carga negativa del oxígeno en el sistema aromático y grupo nitro.	67
Figura 32	Variación de la densidad total de carga en el anillo con el pH para los diferentes adsorbatos de estudio.	70
Figura 33	Diagrama de una solución de CNF a la que se añade un electrólito. Las CNF crean una zona de repulsión alrededor de ellas lo que favorecería la adsorción. Adaptado de Fedorov y col. [70].	72
Figura 34	Variación del porcentaje de adsorción con la concentración inicial para los adsorbatos de estudio: (a) fenol, (b) 2-nitrofenol, (c) 4-nitrofenol y (d) 2,4-dinitrofenol, en distintas condiciones de pH y fuerza iónica.	74
Figura 35	Isotermas de adsorción de fenol utilizando CNF en diferentes condiciones de pH y fuerza iónica.	76
Figura 36	Isotermas de adsorción de 2-nitrofenol utilizando CNF en diferentes condiciones de pH y fuerza iónica.	78
Figura 37	Isotermas de adsorción de 4-nitrofenol utilizando CNF en diferentes condiciones de pH y fuerza iónica.	80
Figura 38	Isotermas de adsorción de 4-nitrofenol utilizando CNF en diferentes condiciones de pH y fuerza iónica.	82

ÍNDICE DE TABLAS

		Página
Tabla 1	Principales propiedades de los adsorbatos de estudio [33,35].	20
Tabla 2	Diseño experimental de Box Wilson de dos variables con dos niveles [15].	23
Tabla 3	Diseño experimental de Box-Wilson de tres variables con dos niveles [15].	23
Tabla 4	Longitudes de onda de máxima absorbancia para los compuestos fenólicos a diferentes pH.	27
Tabla 5	Espaciados basales y otros parámetros obtenidos del difractograma de las nanofibras de carbono (CNF).	36
Tabla 6	Parámetros texturales de las nanofibras de carbono.	39
Tabla 7	Resultados de la titulación de Boehm. Se indica la cantidad y tipo de grupos ácidos presentes en las nanofibras de carbono.	41
Tabla 8	Determinación del pH_{PZC} , se muestran los valores iniciales y finales de los pH de las soluciones.	41
Tabla 9	Constantes y coeficientes de correlación para los modelos cinéticos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden, Elovich y difusividad intraparticular de la adsorción de fenol y nitrofenoles sobre CNF.	44
Tabla 10	Coeficientes de la función para los diseños factoriales de dos niveles obtenidos de la adsorción de fenol en CNF, mediante el software JMP® 7.0.1.	54
Tabla 11	Coeficientes de la función para el diseño factorial de tres niveles obtenido de la adsorción de fenol en CNF, mediante el software JMP® 7.0.1.	54
Tabla 12	Coeficientes de la función para los diseños factoriales de dos niveles obtenidos de la adsorción de 2-nitrofenol en CNF, mediante el software JMP® 7.0.1.	54
Tabla 13	Coeficientes de la función para el diseño factorial de tres niveles obtenido de la adsorción de 2-nitrofenol en CNF, mediante el software JMP® 7.0.1.	55
Tabla 14	Coeficientes de la función para los diseños factoriales de dos niveles obtenidos de la adsorción de 4-nitrofenol en CNF, mediante el software JMP® 7.0.1.	55
Tabla 15	Coeficientes de la función para el diseño factorial de tres niveles obtenido de la adsorción de 4-nitrofenol en CNF, mediante el software JMP® 7.0.1.	55
Tabla 16	Coeficientes de la función para los diseños factoriales de dos niveles obtenidos de la adsorción de 2,4-dinitrofenol en CNF, mediante el software JMP® 7.0.1.	56
Tabla 17	Coeficientes de la función para el diseño factorial de tres niveles obtenido de la adsorción de 2,4-dinitrofenol en CNF, mediante el software JMP® 7.0.1.	56
Tabla 18	Máxima capacidad de adsorción obtenida en forma teórica (a partir de la función de regresión) y experimental para las dos condiciones de concentración inicial determinadas a partir de la función de regresión.	62
Tabla 19	Máxima capacidad de adsorción obtenida en forma experimental para las dos condiciones de concentración inicial en las condiciones de máxima adsorción experimental.	62
Tabla 20	Densidad electrónica de los adsorbatos de estudio en diferentes condiciones de acidez (HyperChem™ 8.0.3. Geometry Optimization by semi-empirical mode, Polak-Ribiere algorithm).	69
Tabla 21	Solubilidad de los adsorbatos de estudio en agua y en soluciones electrolíticas.	73
Tabla 22	Parámetros y coeficientes de correlación para los modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich, Redlich-Peterson y Elovich	77

	para la adsorción de fenol utilizando CNF en diferentes condiciones de pH y fuerza iónica.	
Tabla 23	Parámetros y coeficientes de correlación para los modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich, Redlich-Peterson y Elovich para la adsorción de 2-nitrofenol utilizando CNF en diferentes condiciones de pH y fuerza iónica.	79
Tabla 24	Parámetros y coeficientes de correlación para los modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich, Redlich-Peterson y Elovich para la adsorción de 4-nitrofenol utilizando CNF en diferentes condiciones de pH y fuerza iónica.	81
Tabla 25	Parámetros y coeficientes de correlación para los modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich, Redlich-Peterson y Elovich para la adsorción de 2,4-dinitrofenol utilizando CNF en diferentes condiciones de pH y fuerza iónica.	83



ÍNDICE DE ECUACIONES

		Página
Ecuación 1	Porcentaje de adsorción (%adsorción).	4
Ecuación 2	Capacidad de adsorción (q).	4
Ecuación 3	Potencial de adsorción (ϵ).	5
Ecuación 4	Ecuación diferencial del modelo cinético de pseudo primer orden.	6
Ecuación 5	Forma linealizada del modelo cinético de pseudo primer orden.	6
Ecuación 6	Ecuación diferencial del modelo cinético de pseudo segundo orden.	6
Ecuación 7	Forma linealizada del modelo cinético de pseudo segundo orden.	6
Ecuación 8	Ecuación diferencial del modelo cinético de Elovich.	6
Ecuación 9	Forma linealizada del modelo cinético de Elovich.	7
Ecuación 10	Ecuación del modelo cinético de difusividad intraparticular.	7
Ecuación 11	Ecuación del modelo de isoterma de Freundlich.	10
Ecuación 12	Forma linealizada del modelo de isoterma de Freundlich.	10
Ecuación 13	Ecuación del modelo de isoterma de Langmuir.	10
Ecuación 14	Forma linealizada del modelo de isoterma de Langmuir.	10
Ecuación 15	Ecuación del modelo de isoterma de Elovich.	11
Ecuación 16	Forma linealizada del modelo de isoterma de Elovich.	11
Ecuación 17	Ecuación del modelo de isoterma de Temkin.	11
Ecuación 18	Forma linealizada del modelo de isoterma de Temkin.	11
Ecuación 19	Ecuación del modelo de isoterma de Dubinin-Radushkevich.	12
Ecuación 20	Parámetro ϵ_{DR} del modelo de isoterma de Dubinin-Radushkevich.	12
Ecuación 21	Forma linealizada del modelo de isoterma de Dubinin-Radushkevich.	12
Ecuación 22	Energía de sorción (E).	12
Ecuación 23	Ecuación del modelo de isoterma de Redlich-Petterson.	12
Ecuación 24	Forma linealizada del modelo de isoterma de Redlich-Petterson.	13
Ecuación 25	Ecuación de segundo grado (dos variables) según el modelo de Box-Wilson.	22
Ecuación 26	Ecuación de tercer grado (tres variables) según el modelo de Box-Wilson.	22
Ecuación 27	Ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (cálculo del área superficial).	28
Ecuación 28	Ecuación del método de t-plot (cálculo del volumen y área microporosa).	28
Ecuación 29	Ecuación de valor codificado para la variable x_1 (fuerza iónica, %NaCl).	31
Ecuación 30	Ecuación de valor codificado para la variable x_2 (acidez, pH).	31
Ecuación 31	Ecuación de valor codificado para la variable x_3 (concentración inicial, ppm).	31
Ecuación 32	Ley de Bragg (obtención de la distancia interlamina).	36
Ecuación 33	Parámetro de cristalinidad (L_c).	37
Ecuación 34	Prueba chi cuadrado (χ^2).	44
Ecuación 35	Valor del t Ratio (t_β).	53
Ecuación 36	Fracción de ión desprotonado en solución (φ_{ion}).	64

GLOSARIO

DRX	Difracción de rayos X
FTIR	Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier
TEM	Microscopia electrónica de transmisión
HSAGs	Grafitos de elevada área superficial (<i>high-surface-area graphites</i>)
CNT	Nanotubos de carbono (<i>carbon nanotubes</i>)
CNF	Nanofibras de carbono (<i>carbon nanofibers</i>)
SWCNT	Nanotubos de carbono de pared única (<i>single-walled CNT</i>)
MWCNT	Nanotubos de carbono de paredes múltiples (<i>multi-walled CNT</i>)
CVD	Deposición química catalítica de vapor químico
CNF-R	Nanofibras de carbono con arreglo en forma de cinta
CNF-P	Nanofibras de carbono con arreglo en forma de paralela
CNF-H	Nanofibras de carbono con arreglo en forma de espina de pescado
EPA	Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos
IARC	Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer
pH _{pzc}	Punto de carga cero (<i>point of zero charge</i>)

I. INTRODUCCIÓN

La presencia de contaminantes orgánicos en agua es de creciente interés debido al impacto negativo que producen tanto en el ambiente como en el ser humano. La gran mayoría son considerados tóxicos y están presentes en el ambiente debido a su amplio uso como solventes y reactivos en diferentes industrias.

El fenol y sus derivados, como los nitrofenoles, son compuestos orgánicos tóxicos y corrosivos de origen natural y artificial. Se encuentran en los efluentes de las industrias farmacéutica, de insecticidas y pesticidas, de pinturas y de la industria petroquímica, entre otras [1,2]. Estos compuestos son sustancias mutagénicas que, en altas concentraciones, pueden ser absorbidos por la piel y afectan a los organismos vivos incluso a concentraciones bajas [2]. Por lo tanto, su eliminación de los efluentes industriales y domésticos es una importante necesidad. Los límites máximos permisibles en agua recomendados por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) son de $1\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $60\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $20\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ y $69\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ para el fenol, 2-nitrofenol, 4-nitrofenol y 2,4-dinitrofenol, respectivamente [3]. En el Perú, el límite máximo permisible para fenoles presentes en aguas residuales es de $3\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ [4].

En los últimos años, se han llevado a cabo diversas investigaciones con el fin de encontrar métodos para reducir la contaminación causada por estos compuestos, entre los que se encuentran los métodos electroquímicos [5], la degradación oxidativa [6], la degradación fotocatalítica [7] y la adsorción [8].

La aplicación de los procesos de adsorción es el método más usado para el control de la contaminación causada por residuos fenólicos, principalmente por su aplicación sencilla y bajo costo en comparación con los métodos mencionados anteriormente. Las ventajas de utilizar la adsorción como forma de separar a los contaminantes del agua radican en: (i) la posibilidad de remoción de sustancias orgánicas en bajas concentraciones, (ii) la aplicación sencilla, fácil y segura y (iii) la viabilidad del estudio en sistemas sólido-líquido.

Diversos materiales como carbón activado [9], arcillas, zeolitas [10], fibras de carbón activado [11] y nanotubos de carbono [12] han sido utilizados como adsorbentes.

Las nanofibras de carbono, al igual que los nanotubos de carbono, son un tipo de nanoestructuras de carbono. Desde el descubrimiento de los fullerenos hace 20 años, muchas investigaciones se han centrado en el desarrollo de nuevos métodos de obtención de las nanoestructuras, sin embargo su estudio como adsorbentes es todavía incipiente [12]. La posibilidad de que la adsorción se produzca en sitios específicos de

la nanoestructura y la presencia de superficies homogéneas en cuanto a grupos funcionales, aumentan su expectativa como potenciales materiales adsorbentes [13].

El estudio de la adsorción involucra siempre la determinación de las isothermas de adsorción, que son las funciones matemáticas más usadas para describir estos procesos. Su inconveniencia radica en que no permiten el estudio de varios parámetros en forma simultánea, debido a que la adsorción depende de diferentes parámetros como el pH, la fuerza iónica, la cantidad de adsorbente o la concentración inicial de adsorbato, entre otros. Para evitar este problema, es posible utilizar el diseño de experimentos, que permite describir la adsorción realizando una combinación de las variables que influyen en la respuesta que se mide, permitiendo de esta manera, hallar el máximo (o mínimo) valor de una respuesta a partir de los experimentos [14,15]. Para probar esto, en la presente investigación se ha implementado un diseño experimental factorial en el estudio de la adsorción de compuestos fenólicos.



II. OBJETIVOS

A. General

Realizar un estudio de la adsorción de fenol, 2-nitrofenol, 4-nitrofenol y 2,4-dinitrofenol con nanofibras de carbono como adsorbente mediante el uso de un diseño experimental aplicando el modelo factorial de Box Wilson.

B. Específicos

1. Evaluar la capacidad de adsorción de los adsorbatos (fenol y nitrofenoles) bajo distintas condiciones de pH, fuerza iónica y concentración inicial de adsorbato, formuladas por el modelo factorial.
2. Modelar, a partir de los ensayos experimentales, funciones de dos y tres variables, con el fin de predecir las condiciones más favorables para la remoción del fenol y de los nitrofenoles.
3. Realizar un análisis estadístico de las funciones de respuesta para encontrar la influencia de los parámetros (pH, fuerza iónica y concentración inicial de adsorbato) en la adsorción.
4. Determinar, en base a los resultados obtenidos, las curvas cinéticas e isothermas de adsorción experimentales para cada adsorbato en las condiciones óptimas, medias y en las menos favorables del proceso, para ser comparadas con las condiciones teóricas formuladas por el modelo factorial y determinar el grado de confiabilidad del modelo.
5. Realizar un estudio comparativo del proceso de adsorción de estos compuestos por medio de isothermas de adsorción y curvas cinéticas, en relación con cálculos computacionales (Hyperchem™ 8.0.3).
6. Caracterizar las nanofibras de carbono mediante diferentes técnicas espectroscópicas y texturales (DRX, FTIR, FTIR-ATR, SEM, adsorción-desorción de N₂, titulación Boehm, pH_{PZC}) que permitan establecer sus características físico-químicas y de esta manera relacionarlas con sus propiedades adsorbentes.

III. MARCO TEÓRICO

3.1. Adsorción

La adsorción es un fenómeno de superficie en el que una sustancia se acumula en la interfase de un sistema líquido-líquido, sólido-líquido, gas-líquido o gas-sólido. El uso de adsorbentes sólidos tiene una importancia ambiental significativa debido a que permiten remover contaminantes de efluentes acuosos y gaseosos por su naturaleza porosa y por los grupos funcionales superficiales que posee.

Este fenómeno se puede clasificar según su naturaleza en adsorción física o química. La adsorción física involucra sólo a fuerzas intermoleculares débiles (fuerza de van der Waals), por lo que las interacciones son reversibles. Como consecuencia de no haber transferencia de electrones, las especies que interactúan mantienen su individualidad e identidad. Tampoco existe especificidad en cuanto a los sitios de adsorción, las entalpías de adsorción son menores a 20kcal.mol^{-1} .

Por otro lado, la adsorción química involucra la formación de enlaces entre las moléculas de adsorbato y la superficie adsorbente, por lo que es irreversible y específica. Las entalpías de adsorción son mayores a las de la adsorción física y se encuentran entre 20 y 100kcal.mol^{-1} . Este tipo de adsorción ocurre a mayores temperaturas que la adsorción física.

En muchos casos, no es posible categorizar a los sistemas bajo una forma u otra, ya que los dos tipos de adsorción pueden ocurrir de manera simultánea. La ocurrencia de cada tipo depende de la naturaleza de las especies involucradas en la adsorción.

La cantidad removida de un adsorbato se expresa siempre a través de dos diferentes parámetros: el porcentaje de adsorción y la capacidad de adsorción. Estos valores se determinan mediante las siguientes relaciones:

$$\text{porcentaje de adsorción} = \frac{(C_i - C_{eq})}{C_i} \times 100\% \quad \text{Ecuación 1}$$

$$\text{capacidad de adsorción} = q = \frac{V(C_i - C_{eq})}{m} \quad \text{Ecuación 2}$$

Dónde: C_i es la concentración inicial del adsorbato (mg.L^{-1}), C_e es la concentración del adsorbato en equilibrio (mg.L^{-1}), V es el volumen de la solución en litros, m es la masa de adsorbente (g) y q representa la capacidad de adsorción (mg.g^{-1}).

El porcentaje de adsorción expresa la cantidad de adsorbato removido mediante la diferencia de concentración de esta sustancia que existe antes y después de la

adsorción. La capacidad de adsorción relaciona la cantidad de adsorbato removido con la cantidad de adsorbente que se ha utilizado para lograr ese cambio.

La adsorción de sustancias orgánicas en fase acuosa es explicada a través de la teoría de Polanyi [16]. Esta teoría describe la adsorción en relación a dos parámetros: la capacidad y la afinidad de adsorción. La capacidad de adsorción (q) está limitada por el espacio disponible para la adsorción de un determinado adsorbato en la superficie del adsorbente. En cambio, la afinidad depende de la fuerza de atracción entre adsorbato y adsorbente y está determinada por las propiedades fisicoquímicas y estructurales de ambos materiales.

La teoría propone que las moléculas de adsorbato se encuentran situadas en un campo de fuerzas atrayente (espacio de adsorción) de un sólido con una superficie energéticamente heterogénea. Este campo de fuerzas genera un potencial de atracción positivo entre la molécula y la superficie sólida que aumenta al disminuir la distancia entre ambos. El potencial de adsorción (ε) se define como la energía requerida para transportar una molécula desde el grueso (bulk) de la solución hasta la interfase fluido-sólido o espacio de adsorción [16] y se expresa mediante la ecuación:

$$\text{potencial de adsorción} = \varepsilon = -RT \ln \left(\frac{C_e}{C_s} \right) \quad \text{Ecuación 3}$$

Dónde: R es la constante universal de los gases ($8,314 \text{ kJ mol}^{-1}$), T es la temperatura absoluta (K), y C_s y C_e son la solubilidad del adsorbato en el solvente utilizado y la concentración del adsorbato en el equilibrio, respectivamente.

3.1.1. Cinética de adsorción

El estudio de la cinética de adsorción describe la velocidad con la que se adsorbe un adsorbato. Además, permite determinar el tiempo necesario para que el adsorbato interactúe con el adsorbente en la interfase sólido-líquido hasta llegar al equilibrio y da información sobre la adsorción en cuanto a cuál es la etapa determinante de dicho proceso.

La cinética de adsorción puede ser ajustada a cuatro modelos principalmente, los cuales son descritos a continuación.

- a) **Modelo de pseudo primer orden:** este modelo fue propuesto por Lagergren y Svenska [17] y se ha aplicado en la adsorción en fase líquida. Se basa en la diferencia de concentraciones de adsorbato existentes en la fase líquida y en la

superficie del adsorbente en el equilibrio y a un tiempo t de contacto. Se relaciona mediante la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad \text{Ecuación 4}$$

En su forma linealizada:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2,303}t \quad \text{Ecuación 5}$$

Dónde: q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) y q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) son las cantidades de la sustancia adsorbida en el equilibrio y a un tiempo de contacto t (min), respectivamente, y k_1 (min^{-1}) es la constante de velocidad de adsorción.

- b) Modelo de pseudo segundo orden:** este modelo fue desarrollado por Ho [18] para procesos de adsorción en sistemas sólido-líquido. Se presenta por la ecuación diferencial:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{Ecuación 6}$$

En su forma linealizada:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2q_e^2} + \frac{1}{q_e}t \quad \text{Ecuación 7}$$

Dónde: q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) y q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) son las cantidades de la sustancia adsorbida en el equilibrio y a un tiempo de contacto t (min), respectivamente y k_2 ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$) es la constante de velocidad.

- c) Modelo de Elovich:** este modelo es uno de los más útiles para describir la quimisorción [19]. Se relaciona con la siguiente ecuación:

$$\frac{dq_t}{dt} = a e^{-bq_t} \quad \text{Ecuación 8}$$

En su forma linealizada:

$$q_t = \left(\frac{1}{b}\right) \ln(ab) + \left(\frac{1}{b}\right) \ln(t) \quad \text{Ecuación 9}$$

Dónde: q_t (mg.g^{-1}) es la cantidad de la sustancia adsorbida a un tiempo de contacto t (min), respectivamente; a ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$) es la velocidad inicial de adsorción y b (g.mg^{-1}) es el valor de la extensión del recubrimiento superficial. El valor de b^{-1} es un indicador del número de sitios disponibles para la adsorción. Por lo tanto este modelo es útil para describir el tipo de adsorción que está ocurriendo [19].

- d) **Modelo de difusividad intraparticular:** este modelo fue propuesto por Weber y Morris [20] como un método gráfico para determinar si la difusión intraparticular (el transporte del adsorbato a través de los poros del adsorbente) es la etapa limitante del proceso de adsorción. Se define por la siguiente ecuación:

$$q_t = k_D \sqrt{t} \quad \text{Ecuación 10}$$

Dónde: q_t (mg.g^{-1}) es la cantidad de adsorbato retenida en un tiempo de contacto t (min), k_D es la constante de difusión intraparticular ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-0.5}$) que se obtiene a partir de la pendiente del gráfico q_t vs. \sqrt{t} .

3.1.2. Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción son las funciones matemáticas más usadas para describir un proceso de adsorción en un sistema sólido-líquido constituido por solutos, un disolvente (generalmente agua) y un adsorbente. Son los modelos matemáticos que explican el comportamiento de las fases involucradas en el equilibrio a una temperatura constante. Se construyen relacionando la capacidad de adsorción del adsorbente en el equilibrio (q_e) con la concentración o presión parcial en equilibrio del adsorbato, manteniendo constante la temperatura y otras variables de estudio (pH, masa de adsorbente, tiempo de contacto, entre otros). Una desventaja de la isoterma es que sólo permite el estudio del efecto de un parámetro a la vez. Adicionalmente, cuando la isoterma se realiza en un sistema sólido-gas, es posible obtener información sobre el área superficial, el volumen y la distribución de poros del adsorbente [21].

Los procesos sólido-líquido son los sistemas más frecuentes en los que se estudia la adsorción, debido a que los contaminantes se encuentran generalmente en solución. Estos, a su vez, son sistemas complejos ya que existe además una competencia entre el adsorbato y el solvente para ocupar los centros activos del adsorbente [22].

La clasificación de las isotermas más usada en fase sólido-líquido es la propuesta por Giles y col. [23] que establece, de acuerdo al comportamiento inicial de la isoterma, una clasificación en las siguientes categorías:

- S: cuando la adsorción aumenta al existir una mayor concentración de adsorbato.
- L: tipo “Langmuir”, es decir, la isoterma sigue el modelo de Langmuir, la cual indica que a mayor concentración la adsorción se vuelve más difícil (por una menor cantidad de sitios activos disponibles).
- H: “high affinity”, alta afinidad, es decir, el adsorbente tiene una alta afinidad por el adsorbato. En este caso es a bajas concentraciones cuando se remueve la mayor cantidad del adsorbato en solución.
- C: “constant partition”, partición constante, es decir, la relación entre la cantidad de adsorbato retenido y la cantidad remanente en solución es constante en el rango de concentraciones en el que se construye la isoterma.

Todas estas isotermas se subclasifican en los grupos 1, 2, 3, 4 y 5, que se refieren a las modificaciones que puede tener la isoterma en presencia de altas concentraciones de adsorbato [24]. En base a la determinación del tipo de isoterma, se puede predecir el

mecanismo de adsorción que ocurre. La figura 1 muestra la clasificación de las isotermas descrita anteriormente.

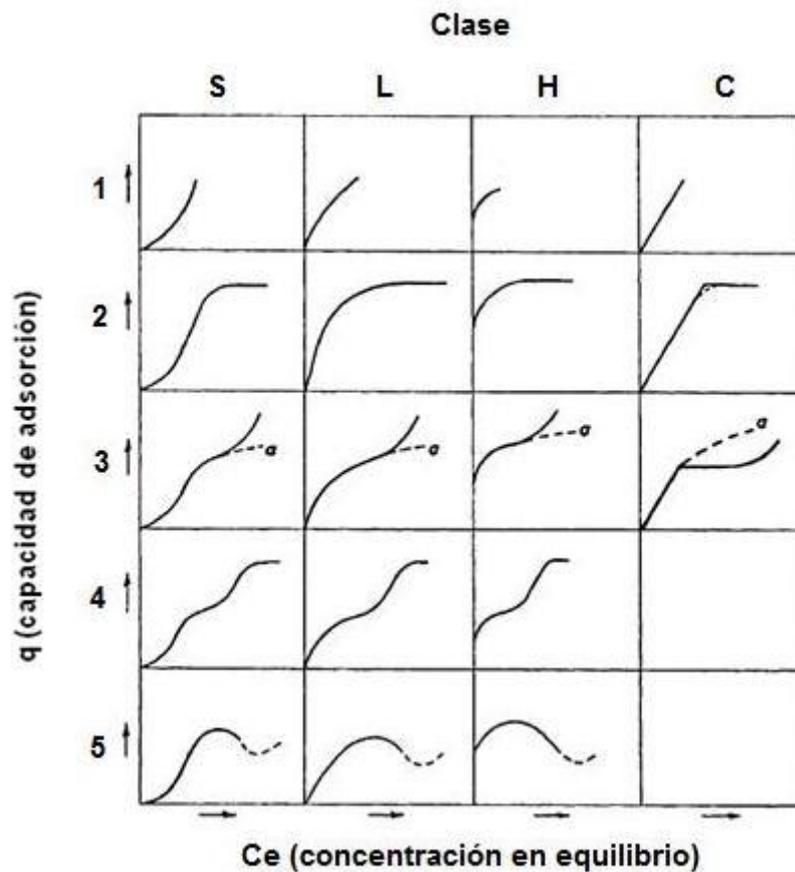


Figura 1. Clasificación de los tipos de isotermas en fase sólido-líquido (adaptado de Giles y col. [23]).

El comportamiento de los adsorbatos orgánicos sobre materiales a base de carbono generalmente sigue el tipo L, en especial el L2, que indica que la saturación de los sitios de adsorción es muy rápida al inicio, sin embargo, en concentraciones elevadas, es más difícil para las moléculas quedar retenidas sobre el adsorbente debido a que ya no quedan sitios activos vacantes. Sin embargo, este comportamiento no se puede generalizar dado que la forma final de la isoterma dependerá del adsorbente que se utilice.

Adicionalmente, para describir las isotermas de adsorción en que se emplea un solo parámetro (o variable) existen otros modelos de isotermas. Entre los más usados para sistemas sólido-líquido están los modelos de Freundlich, Langmuir, Elovich, Temkin, Redlich-Petterson y Dubinin-Radushkevich [16].

- a) **Isoterma de Freundlich:** este modelo asume que la superficie del adsorbente es energéticamente heterogénea, es decir, los sitios de adsorción con la misma energía se encuentran agrupados en pequeñas áreas las cuales son independientes y no equivalentes. Asume que los sitios de adsorción pueden adsorber solamente una molécula de adsorbato y que no existen interacciones laterales entre moléculas adsorbidas. Se caracteriza por la siguiente ecuación:

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Ecuación 11}$$

En su forma linealizada:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{Ecuación 12}$$

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

- b) **Isoterma de Langmuir:** este modelo asume que todos los sitios activos de la superficie son energéticamente equivalentes y están homogéneamente distribuidos sobre ella. Se considera que la adsorción es localizada y definida y que la capacidad de una molécula para unirse a la superficie es independiente de si hay o no posiciones próximas ocupadas [19]. Se expresa mediante la siguiente ecuación:

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

En su forma linealizada:

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

Dónde: q_e es la cantidad de soluto retenido en el adsorbente en el equilibrio ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), C_e es la concentración de soluto en la solución en el equilibrio ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), q_m ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) y K_L ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$) son los parámetros de Langmuir relacionados a la

máxima capacidad de adsorción y la energía de enlace de la adsorción, respectivamente.

- c) **Isoterma de Elovich:** asume que los sitios de adsorción aumentan exponencialmente con la adsorción, debido a un mecanismo de multicapa en adsorción química [25]. Se expresa mediante la siguiente ecuación:

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

En su forma linealizada:

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

Dónde: K_E es la constante de equilibrio de Elovich ($L \cdot mg^{-1}$), q_e es la cantidad del soluto retenido en el adsorbente en el equilibrio ($mg \cdot g^{-1}$), C_e es la concentración de soluto en la solución en el equilibrio ($mg \cdot L^{-1}$) y q_m es la máxima capacidad de adsorción ($mg \cdot g^{-1}$).

- d) **Isoterma de Temkin:** este modelo considera una desviación de la isoterma de Langmuir debido a heterogeneidades superficiales. Toma en cuenta las interacciones entre adsorbato y adsorbente y considera que la adsorción está caracterizada por una distribución uniforme de la energía en la superficie [26]. Se expresa como:

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

En su forma linealizada:

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

Dónde: R es la constante de los gases ideales ($8,314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$), T es la temperatura absoluta (K), b es la variación de la energía de adsorción ($J \cdot mol^{-1}$), K_T es la constante de equilibrio de Temkin ($L \cdot g^{-1}$), q_e es la cantidad del soluto

retenido en el adsorbente en el equilibrio (mg.g^{-1}) y C_e es la concentración del soluto en la solución en el equilibrio (mg.L^{-1}).

- e) **Isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R):** considera una distribución de energía Gaussiana en una superficie heterogénea [27,19]. Se expresa como:

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

Dónde: q_e es la cantidad del soluto retenido en el adsorbente en el equilibrio (mg.g^{-1}) y q_m es la máxima capacidad de adsorción (mg.g^{-1}). La constante B_{DR} permite obtener el valor de la energía de adsorción. El parámetro ε_{DR} se obtiene a partir de la siguiente ecuación:

$$\varepsilon_{DR} = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad \text{Ecuación 20}$$

Dónde: R es la constante de los gases ideales ($8,314 \text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), T es la temperatura absoluta (K) y C_e es la concentración de soluto en la solución en el equilibrio (mg.L^{-1}). La ecuación de Dubinin-Radushkevich puede ser expresada en forma linealizada:

$$\ln(q_e) = \ln(q_m) - B_{DR} \varepsilon^2 \quad \text{Ecuación 21}$$

A partir de la constante B_{DR} se obtiene el parámetro E de la energía de sorción por molécula de adsorbato al momento de ser adsorbida por el adsorbente sólido. La energía se calcula mediante la siguiente ecuación:

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

- f) **Isoterma de Redlich-Petterson:** es un modelo intermedio entre los propuestos por Langmuir y Freundlich [19,28]. Presenta tres parámetros:

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

Dónde: K_{RP} ($L \cdot g^{-1}$) y α ($L \cdot mg^{-1}$) $^\beta$ son las constantes de la isoterma y el parámetro β toma un valor entre 0 y 1, lo que da origen a dos casos límites: $\beta = 1$, que da la ecuación de Langmuir, y $\beta = 0$, en el cual la ecuación se transforma en la ecuación de la ley de Henry [19]. El valor de β debe ser ajustado manualmente para encontrar una regresión lineal en el gráfico C_e/q_e vs. C_e^β su forma linealizada está representada por:

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

3.2. Nanoestructuras de carbono

Los materiales microporosos nanoestructurados de carbono son importantes por su aplicación en el almacenamiento de energía, en tecnología electrónica y en catálisis debido a sus propiedades excepcionales como un alta área superficial y una alta conductividad eléctrica y térmica [29]. En especial, podrían aplicarse para la adsorción de moléculas orgánicas ya que poseen una elevada área superficial y uniformidad en el tamaño de los poros. Existen tres clases de materiales adsorbentes nanoestructurados: grafitos de elevada área superficial (HSAGs, *high-surface-area graphites*), nanotubos de carbono (CNT, *carbon nanotubes*) y nanofibras de carbono (CNF, *carbon nanofibers*) [21].

Los HSAGs son grafitos en los que las láminas de átomos de carbono están menos condensadas que lo usual, lo que resulta en una mayor área superficial. Los CNT están constituidos por láminas de grafeno (capas de átomos de carbono con hibridación sp^2 en disposición hexagonal) enrolladas en forma coaxial en forma de cilindros, lo que les confiere una estructura tubular. Por el número de capas de grafeno se les clasifica como nanotubos de pared única (*single-walled CNT*, SWCNT) o nanotubos de paredes múltiples (*multi-walled CNT*, MWCNT), donde los nanotubos están formados por varios cilindros concéntricos de láminas de grafeno [21].

3.2.1. Nanofibras de carbono (CNF)

Las nanofibras de carbono son nanoestructuras filamentosas de carbono que se encuentran formadas por láminas de grafeno apiladas en forma coaxial, lo que les provee una estructura cilíndrica. El arreglo espacial de estas láminas determina el tipo de estructura que tendrán las CNF [13]. Estos materiales se sintetizaron por primera vez en 1889 de forma no intencionada, cuando se reportó que filamentos de carbono se formaban durante la pirólisis de gases ricos en carbono sobre crisoles metálicos.

Actualmente, las CNF se sintetizan por deposición catalítica de vapor químico (CVD) de un gas precursor rico en carbono (metano, CO, gas de síntesis, etileno o acetileno) a temperaturas entre 700K y 1200K sobre un sustrato (soporte catalítico) que contiene partículas de hierro, cobalto o níquel de 10 a 100 nm de diámetro, para formar un depósito sólido de carbono de una forma determinada [13,30]. El uso de un sustrato es necesario ya que es determinante para la descomposición del gas precursor y la subsecuente formación de carburos metálicos o disolución del carbono en el metal, que corresponde a la etapa inicial en la formación de las nanofibras.

El mecanismo de formación de las nanofibras fue propuesto por Hoogenrad [30] y ha sido confirmado por diversos trabajos posteriores, como los estudios cinéticos de Snoeck y col. [31]. Está basado en la quimisorción disociativa de un hidrocarburo en la superficie de un sustrato metálico con una subsecuente deshidrogenación para formar las láminas de grafeno. La secuencia de etapas del proceso se muestra en la figura 2a.

El mecanismo propuesto está formulado para el metano. En primer lugar, el hidrocarburo se descompone en átomos de carbono e hidrógeno que se adsorben sobre el catalizador (1). A continuación, las moléculas de H₂ se desorben y el carbono se disuelve en la partícula metálica y forma un carburo metálico (2) que es metaestable frente al metal y el grafeno. Después, el carburo metálico formado se descompone, lo que favorece la formación de láminas de grafeno en el lado opuesto a su deposición inicial, de tal forma que se encapsula la partícula metálica (nucleación) (3). Esta etapa se muestra con mayor detalle en la figura 2b. A medida que se forman más láminas, se ejerce presión sobre el metal, que se expande y queda expuesto al gas (4). A partir de aquí se vuelve a repetir el ciclo lo que lleva a la elongación de las fibras. El crecimiento de las nanofibras puede ser pausado, lo que causa una estructura no lineal (5a) o en forma continua lo que lleva a la formación de estructuras lineales (5b). De esta forma se explica la presencia de partículas metálicas en los extremos de las CNF [21].

La barrera energética para la formación de las nanofibras por una quimisorción disociativa proviene de la energía que se requiere para romper los enlaces C-H del hidrocarburo precursor, de tal forma que las interacciones entre los átomos de carbono y del metal en la superficie del catalizador sean suficientemente grandes como para formar el enlace carbono-metal [32]. Esta fuerza es mayor de la esperada, en comparación con la estabilidad termodinámica del grafito. Se ha sugerido que la energía superficial de las CNF contribuye a la menor estabilidad. Por ello, el gradiente de concentración de los átomos de carbono entre la interfase metal-gas y la interfase metal-grafito es la fuerza impulsora en la formación de este nanomaterial [21].

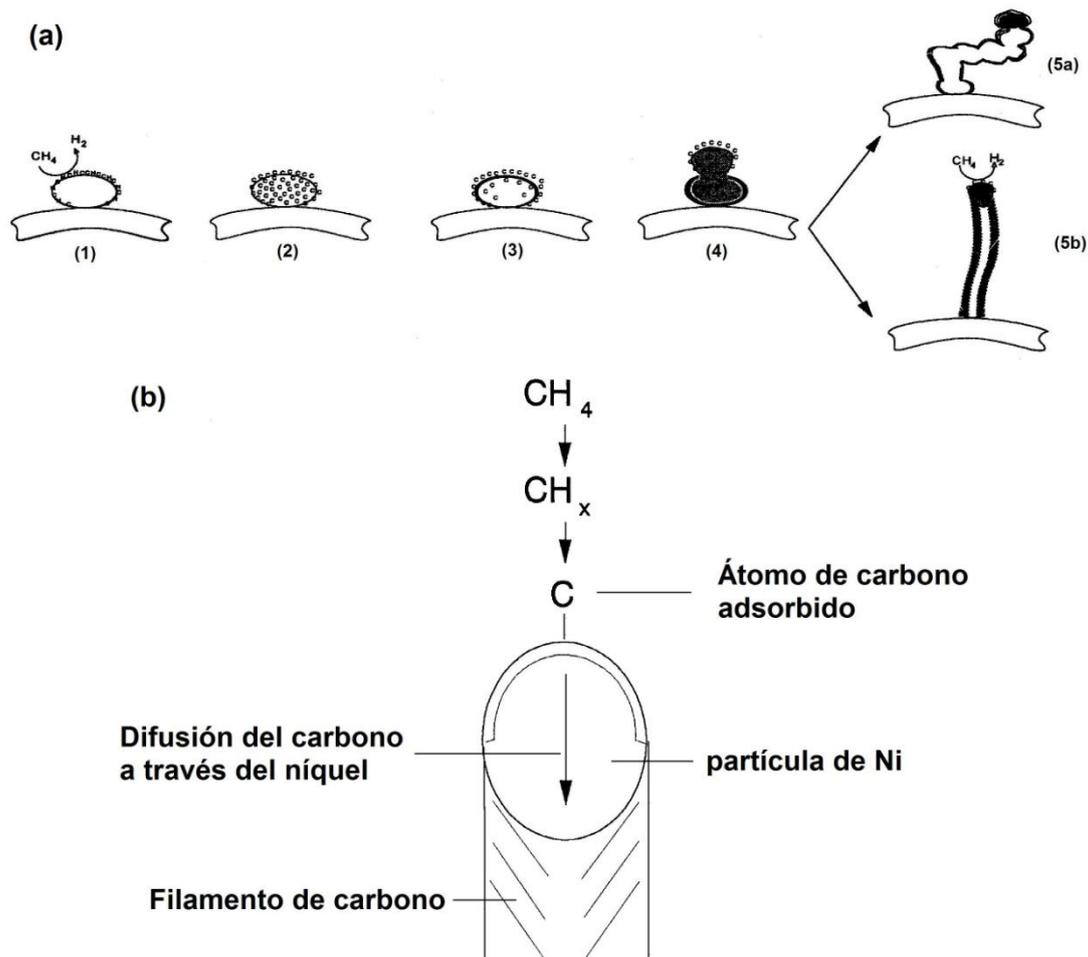


Figura 2. (a) Mecanismo de formación, según Hoogenraad, de las CNF a partir de metano sobre un catalizador metálico, (b) nucleación de las CNF. Adaptado de De Jong y col. [30] y Snoeck y col. [31].

El mecanismo propuesto anteriormente es un modelo basado en el crecimiento sobre un soporte metálico fijo. Cuando éste no existe, se postula que puede crecer más de una fibra sobre las partículas metálicas de catalizador. Además, la deposición de las láminas de grafeno puede darse en diferentes maneras debido a la forma de las partículas. Esto da origen a tres formas: (1) arreglo en forma paralela (CNF-P); (2) en forma de espina de pescado (*herringbone*, CNF-H), cuando las capas de grafeno crecen en forma oblicua al eje de crecimiento y solo los bordes de las láminas están en contacto con el exterior; (3) en forma de cinta (*ribbon-like*, CNF-R) cuando las láminas de grafeno son perpendiculares al eje de crecimiento. Las características superficiales de las partículas de catalizador también son importantes para determinar el tipo de crecimiento de las CNF. Éste depende de los planos cristalinos en la estructura del catalizador metálico [30]. La figura 3 muestra las estructuras de las CNF mencionadas [13].

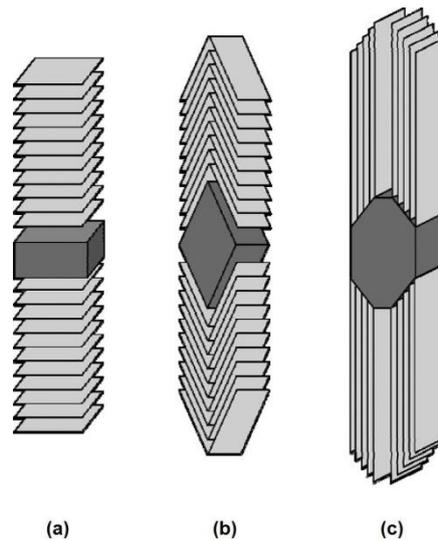


Figura 3. Diferentes tipos de nanofibras de carbono. Se muestra el crecimiento de las láminas de grafeno sobre el catalizador metálico en forma: (a) paralela (CNF-P), (b) espina de pescado (CNF-H) y (c) en forma de cinta (CNF-R). Adaptado de Skaaf y col. [32].

Las CNF se distinguen de los nanotubos (CNT) porque no presentan una cavidad hueca en su interior, a menos que sean nanofibras en forma de cinta. Snoeck y col. [31] postulan que esto sucede porque las temperaturas usadas para la síntesis de las CNF son más bajas que las utilizadas en los CNT. Esto se traduce en una nucleación más lenta: los átomos de carbono llegan a la interfase metal-soporte por difusión lo que conduce a la formación de una fibra compacta (sin una cavidad hueca en su interior). En el caso de los nanotubos, a mayor temperatura, la nucleación comienza antes de que la interfase metal-soporte catalítico esté completamente saturada con átomos de carbono lo que conduce a la formación de una estructura hueca [30]. El mecanismo de formación de las CNF comparado con el de los CNT se explica en la figura 4.

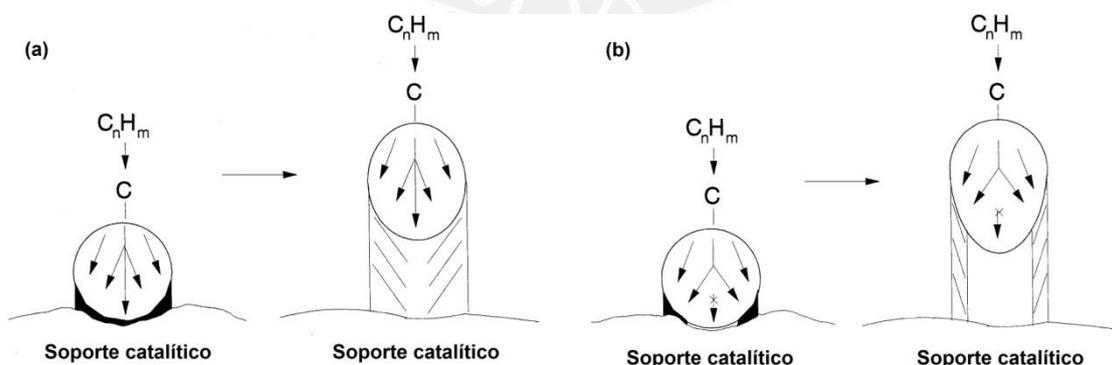


Figura 4. Formación esquemática de (a) nanofibras de carbono y (b) nanotubo de carbono con una estructura hueca. En las nanofibras la nucleación ocurre por completo entre la partícula metálica y el soporte catalítico, en el nanotubo la nucleación se restringe a una zona de la interfase gas-partícula metálica. Adaptado de Snoeck y col. [31].

El diámetro de las CNF puede alcanzar hasta 500nm debido a una mayor cantidad de capas de grafeno acumuladas en su estructura, en comparación con los nanotubos, que presentan diámetros de 0,4nm a 2,5nm [13]. Sus longitudes van de 0,1 μ m hasta 1000 μ m. La distancia interlaminar es alrededor de 0,34nm, similar a la distancia entre capas de los materiales gráficos cristalinos [30].

3.2.2. Propiedades de adsorción, electrónicas y mecánicas

Las CNF presentan propiedades de adsorción debido a la interacción de los adsorbatos con las superficies interna y externa del adsorbente. El apilado de las láminas de grafeno en forma curva causa que la hibridación de los orbitales de carbono a una configuración aproximadamente sp^2 que modifica la densidad electrónica π en la superficie, siendo esta aproximadamente la del grafito. Esto permite la interacción necesaria entre los adsorbatos y el adsorbente [13]. La estructura secundaria da origen a los poros por los espacios que dejan entre sí las nanofibras. Los sitios de adsorción se muestran en la figura 5.

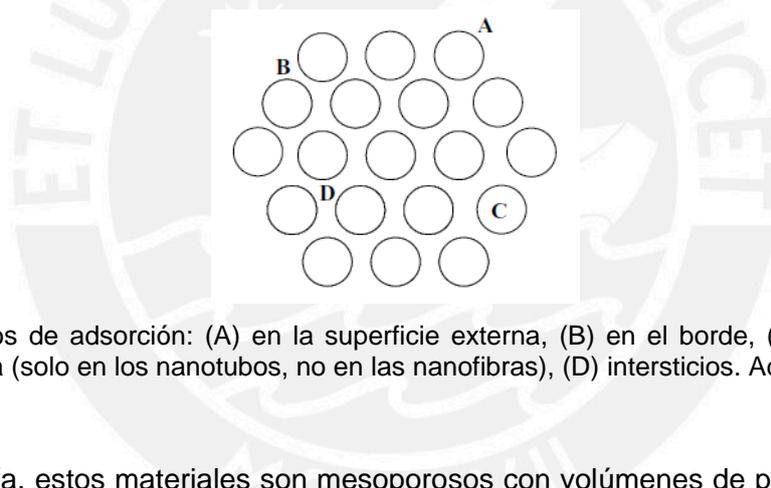


Figura 5. Sitios de adsorción: (A) en la superficie externa, (B) en el borde, (C) dentro de la nanoestructura (solo en los nanotubos, no en las nanofibras), (D) intersticios. Adaptado de Serp y col. [13].

En su mayoría, estos materiales son mesoporosos con volúmenes de poro entre 0,5 y 2mL.g⁻¹. Poseen cavidades pequeñas (3-6nm) o poros de mayor tamaño que les confieren áreas superficiales de alrededor de 10-200m².g⁻¹ [13].

Las CNF son consideradas como sustratos conductores con propiedades electrónicas similares a las del grafito. Se comportan como contenedores de electrones en los ejes tubulares de sus estructuras. Estas propiedades dependen de la forma en que se encuentran enrolladas las láminas de grafeno y de la presencia de defectos en la estructura laminar como pentágonos, heptágonos o vacancias que puedan alterar la deslocalización de los electrones. La estructura tubular confiere una mayor resistencia a la fuerza de corte, hasta 100 veces mayor que la del acero. Por el arreglo de los átomos de carbono, las CNF son resistentes a la oxidación a altas temperaturas [13].

3.3. Fenol y nitrofenoles

El fenol y los nitrofenoles son compuestos orgánicos tóxicos y corrosivos de origen natural derivados de combustibles fósiles. También son producidos en las industrias farmacéutica, petroquímica, de insecticidas y pesticidas. Son sustancias mutagénicas que pueden ser absorbidas por la piel incluso en concentraciones bajas [2]. La estructura de estos compuestos se muestra en la figura 6.

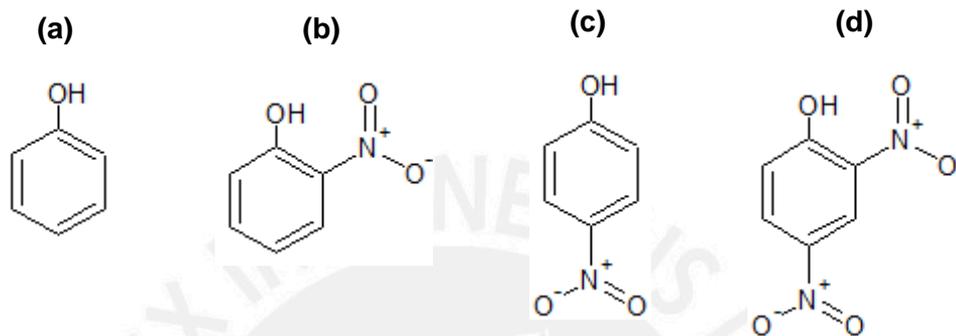


Figura 6. Estructura de los adsorbatos de estudio: (a) fenol, (b) 2-nitrofenol, (c) 4-nitrofenol y (d) 2,4-dinitrofenol.

3.3.1. Fenol

El fenol es un compuesto orgánico tóxico que representa un serio problema para el ambiente por tener un largo tiempo de vida, lo que se refleja en su tiempo de biodegradación natural (de 17 a 25 días hasta convertirse en CO₂ y H₂O) [33]. Es un derivado del benceno que se utiliza en la manufactura de resinas, ácido acetilsalicílico (aspirina), pesticidas, tinturas y precursores del nailon como la caprolactama y el ácido adípico [33]. Hasta hace unas décadas se usaba para fabricar jabones desinfectantes, de amplio uso en hospitales y consultorios médicos. Es de alta toxicidad para los humanos: la exposición a una concentración mayor a 50mg.m⁻³ en aire resulta en lesiones al hígado, diarrea y destrucción de glóbulos rojos [34]. A pesar de ello, no es considerado como un agente cancerígeno para los seres humanos por la EPA ni por la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC). Sin embargo, la Unión Europea lo clasifica como un mutágeno categoría 3, es decir, un compuesto a partir del cual se sintetizan otras sustancias que pueden causar cáncer. También es inhibidor de la degradación de la celulosa y la fotosíntesis en bacterias [33]. La EPA recomienda disminuir la concentración de fenol hasta un límite máximo permisible de 1mg.L⁻¹ [3].

3.3.2. 2-nitrofenol

El 2-nitrofenol (también llamado o-nitrofenol) es un producto de la nitración del fenol que se usa como intermediario en síntesis orgánica o como indicador ácido-base. Se encuentra presente en los efluentes de diferentes industrias de insecticidas y herbicidas y de la industria petroquímica. El contacto con esta sustancia produce irritación en los ojos, piel y tracto respiratorio. Su ingesta puede producir dolores abdominales y vómitos [33]. La EPA recomienda disminuir la concentración de 2-nitrofenol hasta un límite máximo permisible de $60\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ [3].

3.3.3. 4-nitrofenol

El 4-nitrofenol (también llamado p-nitrofenol) es un producto de la nitración del fenol. Se utiliza como intermediario en síntesis orgánica, como precursor en la síntesis de farmacéuticos, en la producción de plaguicidas y como fungicida en la industria del cuero. También se encuentra en la naturaleza como producto de la degradación del plaguicida paratión [33]. La EPA recomienda disminuir la concentración de 4-nitrofenol hasta un límite máximo permisible de $20\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ [3].

3.3.4. 2,4-dinitrofenol

El 2,4-dinitrofenol es un producto de la nitración del fenol. Se encuentra presente en los efluentes de las instalaciones mineras, fundiciones y plantas industriales de petróleo. Aproximadamente hasta el año 1940 fue utilizado como “quemador de grasa” debido a la facilidad que tiene para acelerar el metabolismo. Esto se debe a uno de los efectos más peligrosos de esta sustancia: es un inhibidor de la producción de ATP ya que desacopla la fosforilación oxidativa del transporte de electrones. Permite el regreso de protones a través de la membrana interna mitocondrial lo que elimina la diferencia de pH entre el espacio intersticial y la matriz mitocondrial, necesaria para la generación de ATP. La EPA recomienda disminuir la concentración de 2,4-dinitrofenol hasta un límite máximo permisible de $69\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ [3].

La ley peruana establece un límite máximo permisible para los fenoles (sin hacer una distinción específica) de $3\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ [4]. La tabla 1 resume las propiedades de los adsorbatos de estudio.

Tabla 1. Principales propiedades de los adsorbatos de estudio [33,35].

Nombre sistemático (IUPAC)	fenol	2-nitrofenol
Otros nombres	ácido fénico, ácido carbólico, hidroxibenceno	2-hidroxinitrobenzoceno, o-nitrofenol
Fórmula molecular	C ₆ H ₆ O	C ₆ H ₅ NO ₃
Número CAS	108-95-2	88-75-5
Apariencia	Cristales blancos, incoloros o ligeramente rosados	Cristales o agujas amarillas (varias tonalidades)
Densidad (g cm ⁻³) (20°C)	1,0545	1,2942
Punto de fusión (°C)	40,89	44,8
Punto de ebullición (°C)	181,87	216
Masa molar (g mol ⁻¹)	94,111	139,11
Solubilidad en agua (g/100mL) a 20°C	8,3	0,21
LogP _{ow}	1,46	1,69
pKa (25°C)	9,99	7,23
Nombre sistemático (IUPAC)	4-nitrofenol	2,4-dinitrofenol
Otros nombres	4-hidroxinitrobenzoceno	--
Fórmula molecular	C ₆ H ₅ NO ₃	C ₆ H ₃ N ₂ O ₅
Número CAS	100-02-7	51-28-5
Apariencia	Cristales incoloros a amarillos (varias tonalidades)	Cristales o agujas amarillas (varias tonalidades)
Densidad (g cm ⁻³) (20°C)	1,479	1,683
Punto de fusión (°C)	113,6	114,8
Punto de ebullición (°C)	279 (descompone)	sublima
Masa molar (g mol ⁻¹)	139,11	184,106
Solubilidad en agua (g/100mL) a 20°C	1,10	0,56
LogP _{ow}	1,95	1,51-1,54
pKa (25°C)	7,15	4,07

3.3.5. Tratamiento de los residuos fenólicos

En la literatura se encuentran diferentes ejemplos de tratamiento de efluentes que contienen residuos fenólicos [8]. La remoción de estas especies es importante debido a su estabilidad y solubilidad en agua, además de su resistencia a los métodos tradicionales de tratamiento.

Los procesos de tratamiento de efluentes con residuos fenólicos se clasifican según el efecto que tienen sobre los contaminantes. En primer lugar, se encuentran los métodos destructivos, que incluyen la oxidación catalítica con aire [36], oxidación con ozono, peróxido de hidrógeno o radiación UV [6], oxidación fotocatalítica [7], degradación con microorganismos [37] y métodos de degradación electroquímica [5]. En estos procesos, las especies fenólicas son degradadas por completo a otras sustancias.

Por otro lado, están los procesos separativos, en los cuales los contaminantes se retiran del efluente y retienen sus propiedades. Ejemplos de estos métodos son: la destilación, la extracción con solventes orgánicos, el empleo de membranas de separación y el uso de sólidos porosos [38]. La adsorción permanece como el mejor método para la remoción de fenol y sus derivados debido a su diseño simple y facilidad de aplicación. Diversos materiales como carbón activado [39,40], arcillas y zeolitas [10], fibras de carbón activado [11], y nanotubos de carbono [21,41] han sido utilizados como adsorbentes. Sin embargo, y hasta el momento, el uso de las nanoestructuras de carbono como adsorbentes no ha sido relevante para el control de la contaminación [21,41,42].

3.4. Diseño de experimentos

La metodología del diseño de experimentos permite describir cualquier fenómeno considerando el efecto de diferentes variables independientes en forma simultánea. Es decir, se diseña una serie de ensayos con los que se estudia un proceso. Los modelos más usuales son los factoriales, los factoriales fraccionales y el modelo de Box-Wilson. Para los tres, el análisis de los resultados se completa con la obtención de modelos matemáticos (análisis de regresión) y, a partir de ellos, se encuentran las condiciones que maximizan (o minimizan) el valor de una respuesta determinada [14].

Un modelo factorial considera todas las combinaciones posibles de las variables de estudio, haciéndoles variar en diferentes niveles o valores extremos. El número de experimentos crece en forma exponencial con el número de variables. Si N es el número de variables, el número de experimentos a realizar es $N \times 2^N$ (para dos variables, 8 ensayos, para 3 variables, 24 ensayos y así sucesivamente). Por lo tanto, cuando el número de variables es mayor, el número de experimentos también crece, por lo que es

necesario el uso de un modelo factorial fraccional o de Box-Wilson, que permiten reducir el número de ensayos que se deben hacer para realizar el análisis de regresión. Además, dan la posibilidad de valorar el efecto de la interacción entre los parámetros independientes.

Un modelo factorial fraccional considera para la regresión una fracción de los experimentos totales a realizar [43]. Son importantes cuando el experimento involucra variables con más de dos niveles, es decir, dos valores de variación. Sin embargo, la elección de una determinada fracción puede ser contraproducente porque se discriminan resultados de ensayos que pueden ser importantes en el análisis.

El diseño experimental de Box-Wilson consiste en una serie de ensayos para caracterizar un proceso físico, a partir del cual se desarrolla un modelo matemático para describir este proceso. Se diferencia de los anteriores diseños en que considera para los ensayos valores que dependen de la cantidad de variables de estudio. La cantidad de ensayos que se realizan es pequeña y no existe discriminación de valores como en el caso de un diseño factorial fraccional.

El estudio estadístico del efecto de dos variables según el modelo de Box-Wilson se realiza de acuerdo a una función de la forma:

$$y = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_{12}x_1x_2 + \varepsilon^2 \quad \text{Ecuación 25}$$

Dónde: x_1 y x_2 representan las variables de estudio, y es la función o respuesta que se requiere modelar. La magnitud de los coeficientes (β_i) se refiere al efecto independiente de cada variable y β_{ij} al efecto conjunto por la interacción de dos variables. El último término de la ecuación (ε^2) representa el error cuadrático medio de la regresión. Al incluir una tercera variable x_3 , la forma de la función es la siguiente:

$$y = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_3x_3 + \beta_{12}x_1x_2 + \beta_{13}x_1x_3 + \beta_{23}x_2x_3 + \varepsilon^2 \quad \text{Ecuación 26}$$

Es posible incluir otros términos en las ecuaciones, como $x_1^2x_2$ o $x_1x_2x_3$, pero estos no son convenientes desde el punto de vista estadístico y computacional. Además, su interpretación es difícil de realizar [43]. Las funciones anteriores son conocidas como funciones de respuesta.

El diseño de experimentos de Box-Wilson establece los ensayos que se deben realizar para poder modelar las funciones mostradas anteriormente. Un diseño de dos variables con dos niveles requiere un mínimo de 10 ensayos (el décimo ensayo es una repetición del noveno), un diseño de tres variables con dos niveles requiere 16 ensayos (el décimo

sexto ensayo es una repetición del décimo quinto) [14]. Se puede ampliar el diseño realizando ensayos en otras condiciones o a partir de repeticiones de las condiciones propuestas. Estos diseños se muestran en las tablas 2 y 3.

Los valores +1 y -1 corresponden a los valores extremos del diseño experimental. Los valores $\pm 0,71$ y $\pm 0,58$ corresponden a los inversos de la raíz cuadrada de 2 y 3, respectivamente (número de variables de estudio en el diseño experimental). Por último, los puntos (0,0) y (0,0,0) corresponden a los puntos centrales o de condiciones medias del experimento [15].

Tabla 2. Diseño experimental de Box Wilson de dos variables con dos niveles [15].

N° de ensayo	x ₁	x ₂
1	1	1
2	-1	1
3	1	-1
4	-1	-1
5	0	0,71
6	0	-0,71
7	0,71	0
8	-0,71	0
9	0	0
10	0	0

Tabla 3. Diseño experimental de Box-Wilson de tres variables con dos niveles [15].

N° de ensayo	x ₁	x ₂	x ₃
1	0,58	0	0
2	-0,58	0	0
3	0	0,58	0
4	0	-0,58	0
5	0	0	0,58
6	0	0	-0,58
7	1	1	1
8	1	1	-1
9	1	-1	1
10	1	-1	-1
11	-1	1	1
12	-1	1	-1
13	-1	-1	1
14	-1	-1	-1
15	0	0	0
16	0	0	0

3.4.1. Metodología del diseño de experimentos aplicado a la adsorción

El diseño de experimentos ha sido empleado como una herramienta estadística en diferentes áreas del conocimiento como química, biología, ingeniería y economía [43]. A pesar de su gran uso en procesos químicos industriales, ha sido poco aplicado en los procesos químicos a escala de laboratorio, como en el estudio de la adsorción.

El primer uso de esta metodología data de 2006, cuando Syan [44] aplicó el diseño de experimentos en la optimización de la adsorción de Cu(II) en agua con carbón activado preparado de cáscaras de avellana. También fue aplicado en el estudio de la adsorción química (oxidación) de HCN con un catalizador de 0,5%Pt/Al₂O₃ en el que se estudió el efecto de la temperatura, flujo de gas contaminado y presión parcial inicial del adsorbato [45]. La mayoría de los estudios encontrados en la literatura se centran en la adsorción de especies inorgánicas: como ejemplos se tienen las investigaciones de adsorción de iones metálicos (Cd, Ni y Zn) con bagazo de cenizas [46], de Cu(II) con residuos de *Araucaria angustifolia* [47] y la adsorción de boro (como ácido bórico, H₃BO₃) con óxido de cerio (CeO₂) [48].

El trabajo realizado por Hamdaoui y col. [27] fue la primera aplicación del diseño de experimentos a la adsorción de fenol. En esta investigación se estudió la adsorción de fenol con partículas de carbón activado en suspensión con un modelo factorial en el que se consideraron tres variables: temperatura, frecuencia de agitación y pH. El objetivo de dicho trabajo fue encontrar las mejores condiciones para favorecer la adsorción de fenol. Sin embargo, los experimentos se realizaron sólo a escala piloto y en condiciones difíciles de repetir a escala de laboratorio.

De manera similar, en 2008 El Hannafi y col. [49] realizaron un estudio experimental factorial sobre la adsorción de fenol con carbón activado preparado a partir de semillas de pera. Sin embargo, no se realizó un análisis estadístico completo de las funciones de respuesta obtenidas. Los parámetros estudiados en esta investigación fueron la frecuencia de agitación de la solución, la concentración de adsorbente y la concentración inicial de adsorbato.

En una investigación posterior de Hamaidi-Maouche y col. [50], las condiciones óptimas encontradas en el trabajo de Hamdaoui y col. [27] fueron utilizadas para estudiar el efecto de tres variables independientes en la adsorción de fenol con carbón activado: el diámetro de partícula, la cantidad de adsorbente y la concentración inicial de adsorbato. Los ensayos también se realizaron a escala piloto. Finalmente, los mismos autores en 2010 [2] aplicaron el diseño de experimentos para la adsorción de fenol con carbón activado granular a escala industrial en un reactor de lecho fijo. Por esta razón, no es

posible reproducir algunas de las condiciones de operación a escala de laboratorio. Los parámetros de estudio fueron el flujo de la solución a tratar, el espesor del lecho de carbón activado granular, la temperatura y la concentración inicial de fenol.

Recientemente, se han publicado trabajos que investigan la aplicación del diseño de experimentos en estudios de bioadsorción de Pb (II) con levadura [51] y la optimización de la adsorción de metales pesados con carbón activado comercial modificado con residuos de cáscara de huevo [52]. Ambas investigaciones fueron realizadas en 2011.

A pesar de la gran cantidad de ejemplos descritos en la literatura, no se reportan investigaciones acerca de la aplicación de los modelos factoriales al estudio de la adsorción de nitrofenoles ni el uso de nanoestructuras de carbono como adsorbentes. Sólo se limitan a estudios en los que no se aplica el diseño de experimentos [9,10,11, 12,41,53,54].



IV. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Materiales y métodos

En la presente investigación se utilizará como material adsorbente nanofibras de carbono (CNF), las cuales fueron preparadas en la Universidad de Castilla La Mancha, España, en agosto de 2009. Éstas fueron sintetizadas por el método CVD utilizando una mezcla de etileno e hidrógeno. La reacción se realizó en un reactor tubular de lecho fijo empleando un catalizador de Ni/SiO₂. Las condiciones de reacción fueron: 4h a 873K [37].

4.1.1. Reactivos y materiales

- Fenol (Merck, p.a.)
- 2-nitrofenol (JT Baker, p.a.)
- 4-nitrofenol (JT Baker, p.a.)
- 2,4-dinitrofenol (Merck, p.a.)
- NaCl (Merck, 99,5%)
- Ácido clorhídrico (Merck, 37% w/v)
- Hidróxido de sodio (Merck, 99%)
- KCl (Merck, 99%)
- Filtros hidrofílicos para jeringa de PVDF 0,45µm (Millipore Millex-HV)
- Jeringas desechables de 10mL (Family Doctor, Eficiencia Laboral S.A.)
- Papel filtro N°42 (grade 393) (Lab Technologies Products, Sartorius Stedim Biotech)

4.1.2. Equipos

- Agitador magnético múltiple de 9 posiciones (THOMAS SCIENTIFIC, modelo 1231B52)
- Agitador magnético múltiple de 15 posiciones (VELP SCIENTIFICA, modelo F203A0178)
- Agitador magnético simple (VELP SCIENTIFICA, modelo F20330164)
- Potenciómetro (WTW InoLab, modelo pH 730)
- Electrodo (WTW pH-electrode, modelo SenTIX 81)
- Estufa de secado (W.C. HERAEUS HANAU, modelo KT 500)
- Espectrómetro Infrarrojo (Perkin Elmer Spectrum, modelo 100 FT-IR), con adaptador de ATR (Universal ATR)
- Difractómetro de rayos X (SHIMADZU, modelo XRD-6000)
- Equipo de sorción de N₂ (Gemini VII, modelo 2390t)

- Microscopio Electrónico (SEM) (FEI Quanta, modelo 200)
- Espectrómetro de Energía Dispersiva de rayos X (EDX) (FEI Quanta, modelo 200)
- Espectrofotómetro UV Visible (Agilent, modelo 8453)
- Balanza analítica (NAPCO, modelo ESJ200-4)
- Baño termostático (VWR, modelo N°1217-2)

4.2. Determinación de la concentración de adsorbatos

La cuantificación de los adsorbatos antes y después de la adsorción se realizó por espectrofotetría UV-Visible (Espectrofotómetro UV Visible, Agilent, modelo 8453). Se tomaron alícuotas de las muestras y se midió la absorbancia en la longitud de onda correspondiente a la máxima absorbancia en cada condición de estudio. Se determinó la concentración de los adsorbatos en base a curvas de calibración elaboradas a esta misma longitud de onda. La tabla 4 muestra los valores de longitud de onda máxima para cada condición estudiada.

Tabla 4. Longitudes de onda de máxima absorbancia para los compuestos fenólicos a diferentes pH.

pH	λ_{\max} fenol	λ_{\max} 2-nitrofenol	λ_{\max} 4-nitrofenol	λ_{\max} 2,4-dinitrofenol
1	269,7	209,1	316,5	211, 261
3	210, 270	209,2	317	211, 261
3,5	210, 270	209,2	316,9	212, 260, 355
5,3	270	-	-	-
5,5	-	-	319,1	-
5,7	-	209,5	-	-
7	210, 270	212,0	320	255, 360
10,5	270	280,8	398,3	257, 360
11	234, 288	281,6	398	257, 360
13	234, 288	415,5	399	257, 361

Los parámetros de las diferentes curvas de calibración así como los coeficientes de correlación se encuentran en los anexos (sección 1). Para los pH de 5,3; 5,5 y 5,7 solamente se realizaron curvas de calibración para fenol, 2-nitrofenol y 4-nitrofenol, respectivamente. Por lo tanto, no se muestran los valores de λ_{\max} para otras sustancias.

4.3. Caracterización del material adsorbente

La caracterización del material adsorbente se realizó en base a diferentes técnicas clásicas e instrumentales que permitieron obtener las características estructurales y superficiales del adsorbente y de esta manera relacionarlas con sus propiedades y los resultados de la adsorción.

Análisis textural

La adsorción de gases en un sistema gas-sólido es la técnica más empleada para la caracterización textural de cualquier adsorbente. El equipo usado fue un Gemini VII 2390t ubicado en el Laboratorio de Investigación en Fisicoquímica de la Facultad de Ciencias en la Universidad Nacional de Ingeniería (UNI). Este análisis permitió estudiar el área superficial y la porosidad de las nanofibras en base a la determinación de la isoterma de adsorción-desorción de N₂ a 77K (Método BET). Dicha isoterma se obtuvo al graficar la cantidad adsorbida de N₂ versus la presión relativa (p/p₀) a una temperatura constante (77K). A partir de dicha isoterma se calculó el área superficial específica usando la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (ecuación 27) con una presión relativa que varió entre 0,01 a 0,3.

$$\frac{1}{V(p_0/p - 1)} = \frac{C - 1}{V_m C} \left(\frac{p}{p_0} \right) + \frac{1}{V_m C} \quad \text{Ecuación 27}$$

Dónde: p y p₀ corresponden a la presión en equilibrio y la presión de saturación del adsorbato, respectivamente, V es el volumen adsorbido de N₂ (cm³.g⁻¹), V_m es el volumen de gas adsorbido en la monocapa y C es la constante de BET.

El volumen y el área microporosa se determinaron utilizando el método t-plot [55] cuya ecuación se muestra a continuación:

$$t = \left[\frac{13,99}{0,034 - \log(p/p_0)} \right]^{0,5} \quad \text{Ecuación 28}$$

Dónde: t (nm) es la representación del grosor estadístico de la capa adsorbida de N₂ como una función de la presión relativa p/p₀.

Análisis estructural

La difracción de rayos X permitió realizar el análisis estructural en base a la determinación de la presencia de diferentes componentes o fases cristalinas en la estructura del adsorbente. Esto permitió comprobar la naturaleza gráfica del material. El análisis por difracción de rayos X (DRX) fue realizado en un difractómetro SHIMADZU modelo XRD-6000 ubicado en el Laboratorio de Rayos X del Instituto Geológico Minero y Metalúrgico (INGEMMET) del Ministerio de Energía y Minas. Se utilizó un tubo de Cu con una longitud de onda Cu K α = 1,5406Å, con un rango angular de análisis (2 θ) entre 2° a 70°. Se utilizó un generador de rayos X de 40kV y 30mA y un contador de centelleo como detector.

Análisis químico y morfológico

El análisis químico se realizó mediante la espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX) y el morfológico a través de la microscopía electrónica de barrido (SEM). Ambos ensayos se realizaron utilizando un microscopio electrónico de barrido marca FEI modelo Quanta 200 de la Compañía Microscopia Electrónica y Aplicaciones en el Perú (MyAP) ubicada en Rinconada del Lago, La Molina, Lima. El equipo posee tres modos de imágenes: alto vacío, bajo vacío y ESEM, con una magnificación de 7x a 100000x, con detectores SED gaseoso, IR-CCD, BSED gaseoso y en estado sólido. Las micrografías SEM fueron tomadas con tres sistemas de detección: electrones secundarios (*secondary electrons*, SE), electrones retrodispersados (*backscattered electrons*, BSE) y detección mixta. El EDX fue utilizado para la determinación de la composición elemental de las muestras.

Análisis de grupos funcionales

La espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) permite estudiar la química superficial y los grupos funcionales presentes en las CNF. Estos se determinaron con un espectrómetro Perkin Elmer modelo Spectrum 100 FTIR ubicado en el Laboratorio de Análisis Instrumental de la Sección Química, PUCP. Las muestras fueron pulverizadas y mezcladas con 200mg de KBr (previamente molido y secado a 105°C) usando un mortero de ágata. La mezcla fue comprimida en una prensa hidráulica (127kg.cm⁻²) hasta obtener una pastilla fina, la cual fue colocada en el espectrómetro y fue analizada en el rango espectral de 4000-400 cm⁻¹.

Adicionalmente, se realizó el análisis con la técnica de reflectancia total atenuada (ATR), usando el accesorio Universal ATR del mismo espectrómetro Perkin Elmer. Estos espectros se obtuvieron usando las muestras directamente (sin tratamiento previo) y fueron registrados también en el rango espectral de 4000-400 cm⁻¹. Con ella se pudo obtener mejores resultados debido al contacto directo entre el haz de radiación y la superficie de la muestra, eliminando las interferencias externas del método tradicional en el cual es necesaria la preparación de una pastilla de KBr mezclada con la muestra problema.

El método de la titulación Boehm permite determinar los grupos ácidos superficiales presentes en el material mediante la titulación con una base fuerte como el NaOH [49]. El método se amplió con la neutralización con otras bases como Na₂CO₃ y NaHCO₃, lo que permitió establecer una clasificación de los grupos ácidos según la función química que presentan (grupos carboxilo, fenólicos y lactonas). De esta manera fue posible

predecir la forma en que ocurrirá la adsorción por la interacción del adsorbato con los grupos funcionales superficiales.

Para los análisis se colocaron 20mg de CNF en 20mL de las siguientes soluciones: NaOH 0,01M, Na₂CO₃ 0,01M y NaHCO₃ 0,01M en matraces Erlenmeyer de 200mL. Los matraces fueron sellados y agitados por 24h en un agitador múltiple con baño termostático VWR, modelo N°1217-2. Después de transcurrido el tiempo de contacto las soluciones se filtraron con papel filtro N°42 (grade 393) Lab Technologies Products (Sartorius Stedim Biotech) y se tomaron alícuotas de 2mL, 2,5mL y 5mL de las soluciones que estuvieron en contacto con las CNF y se valoró por titulación el exceso de base utilizando soluciones de HCl 0,015M. Se registró el cambio del pH utilizando un pH-metro. El punto de equilibrio se determinó mediante el cálculo de la segunda derivada de la curva.

Análisis superficial

El punto de carga cero (pH_{PZC} , *point of zero charge*) fue determinado mediante el método de “solución en equilibrio” reportado en la literatura para otros materiales de carbono [56]. Este método consiste en poner en contacto una determinada cantidad de CNF (10mg) con 10mL de solución de KNO₃ 0,1M a diferentes pH (ajustado con soluciones de KOH 0,1M y HNO₃ 0,1M) por 24h en agitación. Una vez concluido el tiempo, las muestras se filtraron utilizando papel filtro N°42 (grade 393) Lab Technologies Products (Sartorius Stedim Biotech). Se midió el pH inicial y pH final de las soluciones y se determinó el pH_{PZC} .

4.4. Proceso de adsorción: cinética, diseño factorial e isothermas de adsorción

4.4.1. Cinética de adsorción

El estudio de la cinética de adsorción permitió describir la velocidad con la que se adsorbe un adsorbato y determinar el tiempo de equilibrio.

Los ensayos cinéticos se llevaron a cabo en un sistema por lotes o “batch”. Para ello se colocaron en diferentes viales alrededor de 10mg de CNF, la cual se mezcló con 10mL de una solución de adsorbato 100ppm (sin ajustar el pH). La mezcla se agitó utilizando un agitador múltiple (VELP Scientifica Multistirrer 15, agitación dial 3) a temperatura ambiente. Cada cierto tiempo se tomó un vial, se filtró y la solución filtrada se almacenó en otro vial de vidrio. La concentración remanente de adsorbato en cada vial fue determinada mediante espectrofotometría UV-Visible por el cambio de la absorbancia de la solución. El procedimiento se repitió hasta alcanzar el tiempo de equilibrio.

4.4.2. Diseño factorial

Se aplicó el modelo factorial de Box-Wilson para estudiar la adsorción. Las variables escogidas para el modelo a dos niveles fueron: pH y fuerza iónica (representada por el porcentaje en peso de NaCl disuelto en la solución). En el caso del modelo de tres niveles se consideró una variable más: la concentración inicial del adsorbato. Se eligió variar el pH de 1 a 13, con centro en 7, para poder observar la variación de la adsorción en el mayor rango posible de pH. En el caso de la fuerza iónica, se varió la concentración de 0 a 20%, con centro 10%. Se escogió este rango por ser menor a la de solubilidad del NaCl soluciones acuosas que es 36g/100g_{H₂O} a 25°C [35] y porque una mayor presencia de electrolito en solución disminuye la absorbancia de la solución, lo que dificulta la determinación de las especies en solución. Finalmente, la concentración inicial de nitrofenol varió entre 40ppm y 120ppm, con centro 80ppm.

El diseño factorial establece los ensayos que se deben realizar para poder modelar una función. En la tablas 2 y 3 mostradas anteriormente, se encuentran las condiciones de los ensayos que se realizaron. Los valores de las condiciones se encuentran en la forma de valores codificados, que se relacionan con los valores reales a través de las siguientes ecuaciones:

$$x_1 = \frac{\text{wt\%NaCl} - 10}{10} \quad \text{Ecuación 29}$$

$$x_2 = \frac{\text{pH} - 7}{6} \quad \text{Ecuación 30}$$

$$x_3 = \frac{\text{ppm} - 80}{40} \quad \text{Ecuación 31}$$

En las ecuaciones anteriores, el numerador representa la diferencia entre el valor real y el valor medio del intervalo de variación de los parámetros escogidos (mencionado anteriormente). El denominador corresponde a la diferencia entre el valor máximo y el valor promedio de cada parámetro. La regresión para obtener las funciones de segundo o tercer grado (ecuaciones 25 y 26) se hace en base a los valores codificados por una facilidad en la obtención de las mismas con estos valores. Finalmente las ecuaciones fueron obtenidas mediante el software estadístico JMP® 7.0.1.

Los ensayos del diseño factorial se realizaron en un sistema por lotes o “batch”. Para ello se colocaron en diferentes viales una cantidad determinada de adsorbente, la cual se mezcló con 10mL de una solución de adsorbato de concentración inicial y condiciones determinadas por el modelo factorial. La mezcla se agitó utilizando un agitador múltiple (VELP Scientifica Multistirrer 15, agitación dial 3) a temperatura

ambiente. Una vez finalizado el tiempo de equilibrio, el contenido de los viales fue filtrado y la solución filtrada se almacenó en otro vial de vidrio. El procedimiento se repitió para todos los ensayos y todos los adsorbatos. La concentración remanente de adsorbato en cada vial fue determinada mediante espectrofotometría UV-Visible por el cambio de la absorbancia de la solución.

4.4.3. Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción se construyeron para cada adsorbato en tres condiciones diferentes: de mayor y menor adsorción (determinadas por el modelo factorial) así como condiciones medias de adsorción. Para la determinación de la isoterma de adsorción se prepararon muestras con diferentes concentraciones iniciales de adsorbato en un rango entre 5ppm y 120ppm aproximadamente. El procedimiento realizado fue similar al de la cinética, pero en este caso cada ensayo se mantuvo en contacto el tiempo necesario para alcanzar las condiciones de equilibrio. La concentración remanente de adsorbato en cada vial fue determinada mediante espectrofotometría UV-Visible por el cambio de la absorbancia de la solución.



V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Caracterización de las nanofibras de carbono

5.1.1. Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) se utilizó para determinar los grupos funcionales presentes en la estructura. La figura 7 muestra los diferentes tipos de grupos funcionales que podrían encontrarse en la superficie de un material como las nanofibras de carbono o el carbón activado, así como la localización de la densidad electrónica π distribuida entre los anillos.

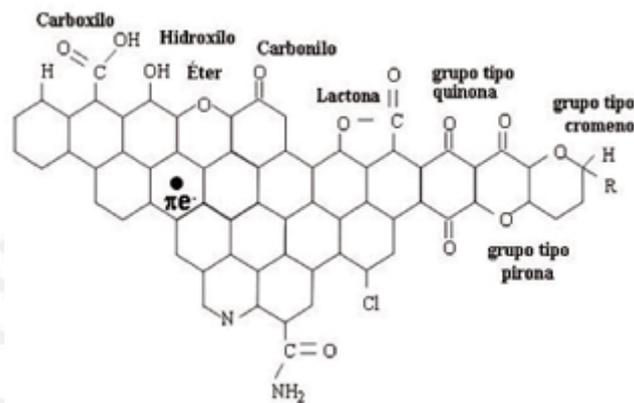


Figura 7. Representación esquemática de grupos funcionales superficiales en materiales adsorbentes de carbono. Adaptado de Cárdenas-Lopez y col. [57].

En la figura 8 se muestra el espectro FTIR de las CNF. En general, las bandas encontradas en el espectro son débiles. Por lo tanto, la asignación de las señales del espectro FTIR a los grupos funcionales no brinda información infalible.

En primer lugar, las señales a 3448cm^{-1} y 1634cm^{-1} podrían deberse a señales vibración de flexión del grupo OH del agua. Estas señales son las dos más intensas del espectro y provendrían del KBr utilizado en la preparación de la pastilla, que se encuentra húmedo. Por otro lado, la señal a 1386cm^{-1} podría deberse a la vibración de flexión de los grupos OH fenólicos. La señal a 1117cm^{-1} estaría asociada al estiramiento C-O de los grupos fenólicos ($1260\text{-}1000\text{cm}^{-1}$). De esta manera se podría confirmar la presencia de grupos fenólicos en la superficie de las CNF. Por último, las señales a 2918cm^{-1} y 2853cm^{-1} corresponderían a frecuencias de tensión de grupos C-H alifáticos.

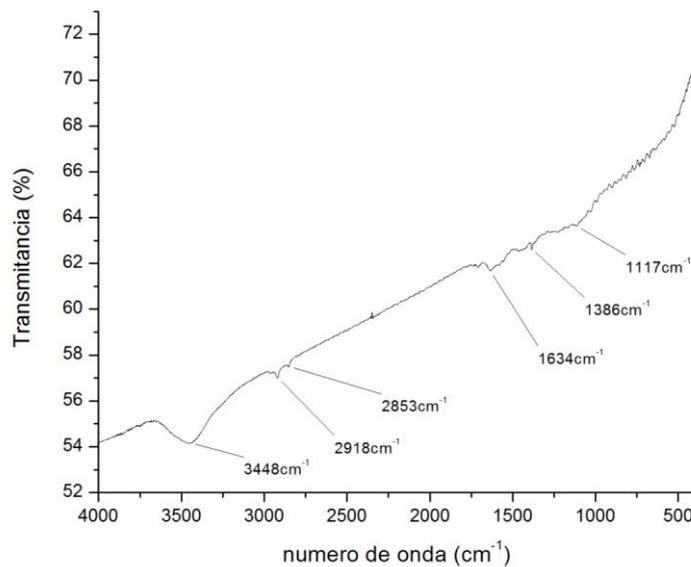


Figura 8. Espectro FTIR de las nanofibras de carbono.

5.1.2. Espectroscopía Infrarroja con Reflectancia Total Atenuada (ATR)

Al igual que con el análisis mediante espectroscopía FTIR, el espectro ATR permite identificar señales asociadas a grupos funcionales. Debido a que en su mayoría son señales débiles, la asignación no debe tomarse como inequívoca.

El espectro muestra los sobretonos de los anillos aromáticos de las láminas de grafeno, entre 2200cm^{-1} a 2000cm^{-1} , cuyas señales no se pudieron establecer mediante FTIR debido a la opacidad del material (baja transmitancia). En la Figura 9 se muestra el espectro ATR completo, y en la Figura 10 se muestra una ampliación del espectro ATR en el rango 2200 a 2000cm^{-1} . Además, en el espectro aparece otra señal a 1031cm^{-1} . Esta podría corresponder al estiramiento del C-O fenólico [58], que también se observó mediante FTIR (a 1117cm^{-1}). Por otro lado, esta misma señal podría deberse a la flexión *in-plane* del enlace CH aromático. Esta señal es débil y se encuentra generalmente entre 1300 y 1000cm^{-1} . Señales similares han sido encontradas en grafeno y óxido de grafeno [58].

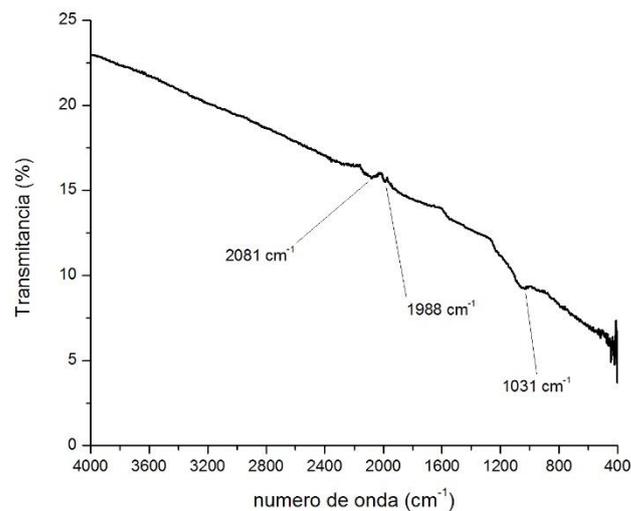


Figura 9. Espectro ATR de CNF. La muestra presenta muy baja transmitancia debido a que las nanofibras son opacas.

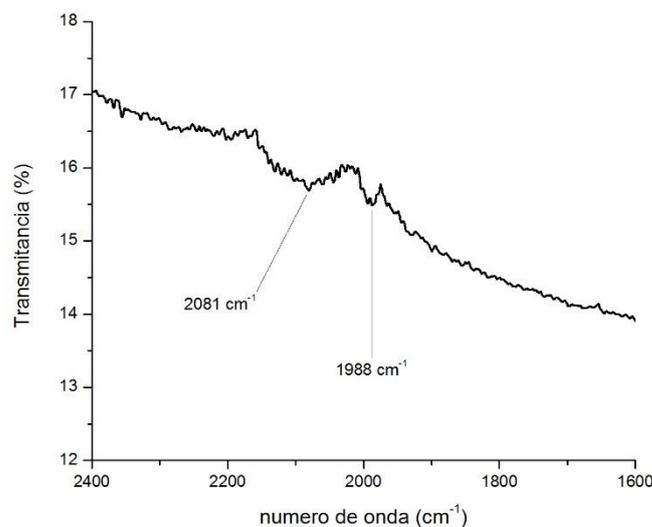


Figura 10. Ampliación de la señal ATR en el rango de número de onda de interés. Se señalan los picos que caracterizan las bandas de sobretono de los anillos aromáticos características de las láminas de grafeno.

5.1.3. Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X de las CNF permitió comprobar la estructura cristalina y la naturaleza gráfica de las nanofibras de carbono. El difractograma se muestra en la figura 11, la interpretación del mismo se hizo en base a valores reportados en la literatura [59]. Los espaciados basales y demás parámetros obtenidos a partir del difractograma se muestran en la tabla 5.

En el difractograma se observan cuatro picos importantes de los cuales los dos más intensos son representativos para las nanofibras de carbono, el de menor intensidad ($2\theta = 44,52^\circ$) es atribuido al plano gráfico d_{101} [37] mientras que la señal más intensa ($2\theta = 25,76^\circ$) se le asigna al plano gráfico d_{002} . Por otro lado, las dos señales restantes y con menor intensidad son atribuidas a planos provenientes del catalizador de níquel empleado en la síntesis que son $Ni(111) = 52,14^\circ$ y $Ni(200) = 42,68^\circ$ [37,59].

La atribución de los planos se hace en base a la distancia interlaminar (d) que se calcula con los valores del ángulo de cada uno de ellos, aplicando la ecuación que representa la Ley de Bragg [24]:

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad \text{Ecuación 32}$$

Donde, λ es la longitud de onda en cm del haz incidente y θ el ángulo de difracción (calculado a partir del difractograma). En este caso, el valor de λ es 1,5418nm correspondiente a la fuente de $Cu K\alpha$.

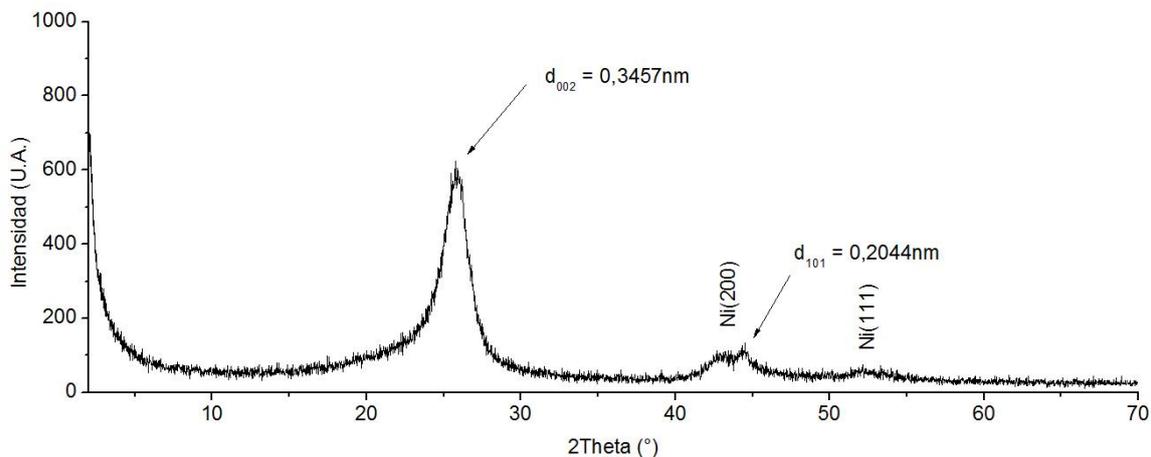


Figura 11. Difractograma de las nanofibras de carbono. Los picos $Ni_{(200)}$ y $Ni_{(220)}$ corresponden al catalizador utilizado en la síntesis de las CNF.

Tabla 5. Espaciados basales y otros parámetros obtenidos del difractograma de las nanofibras de carbono (CNF).

2θ (°)	Intensidad relativa	d (nm)	L_c (nm)	Plano atribuido	Número de planos de grafeno (L_c/d_{002})
25,76	100	0,3457	3,66	d_{002}	10,59
44,52	12	0,2044	3,48	d_{101}	- -

El valor obtenido del parámetro d_{002} es consistente con el valor teórico del grafito puro (0,335nm) lo que comprueba la alta pureza del material y el empaque efectivo de las láminas de grafito en las CNF [24,58,60]. Esto significa que el método de síntesis empleado ha sido efectivo en la formación de la nanoestructura.

El parámetro del grado de cristalinidad L_c representa el tamaño promedio de cristal a lo largo de la dirección perpendicular a los planos de estructura gráfitica y puede ser obtenido a partir de la siguiente ecuación:

$$L_c = \frac{K\lambda}{\beta_{002}} \cos \theta \quad \text{Ecuación 33}$$

Dónde: K es una magnitud constante de valor 0,9 para el grafito, λ es la longitud de onda de la radiación de la fuente empleada, β_{002} es el valor del ancho que toma el pico principal (d_{002}) medido a la mitad de su altura y θ es el ángulo de difracción. Este parámetro es una medida directa del número de láminas de grafeno que se encuentran apiladas una sobre otra en el cristal. Análogamente se trabaja con los datos para el pico de menor intensidad (d_{101}), como se observa en la tabla 5. El valor obtenido de L_c para d_{002} es congruente con los valores reportados en la literatura para las CNF [37,59].

5.1.4. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopia de Energía Dispersiva de rayos X (EDX)

En la Figura 12 se muestra la micrografía SEM de las CNF con un aumento de 2000X. Las CNF no se pueden ver claramente con este aumento, por lo que aparecen aglomeraciones de las mismas en forma de granos. En el grano más grande se observa que la superficie de las CNF se encuentran enredadas formando aglomerados con un mayor tamaño. El análisis elemental realizado (EDX) indica la presencia de solo dos elementos: C (96,4%) y Ni (3,36%). La presencia de este metal está relacionada con el catalizador empleado en la síntesis, lo que también se ha comprobado mediante el análisis DRX.

La Figura 13 muestra las micrográficas SEM de las CNF a mayor aumento (8000x y 30000x) en las que se observa que los aglomerados están compuestos efectivamente de nanofibras de carbono. Las CNF se muestran desordenadas, sin ningún ordenamiento aparente. No es posible determinar una longitud de las CNF a través de las micrográficas SEM debido a que estas se encuentran enrolladas unas con otras, posiblemente debido a la alta temperatura empleada en la síntesis (600°C). En general, las CNF mostraron aproximadamente una longitud por debajo de 3,2 μ m y un grosor alrededor de 0,32 μ m. Estos valores fueron calculados usando la escala de la micrografía

SEM. Sin embargo, estos no se observa tampoco un tamaño y grosor homogéneo en las CNF.

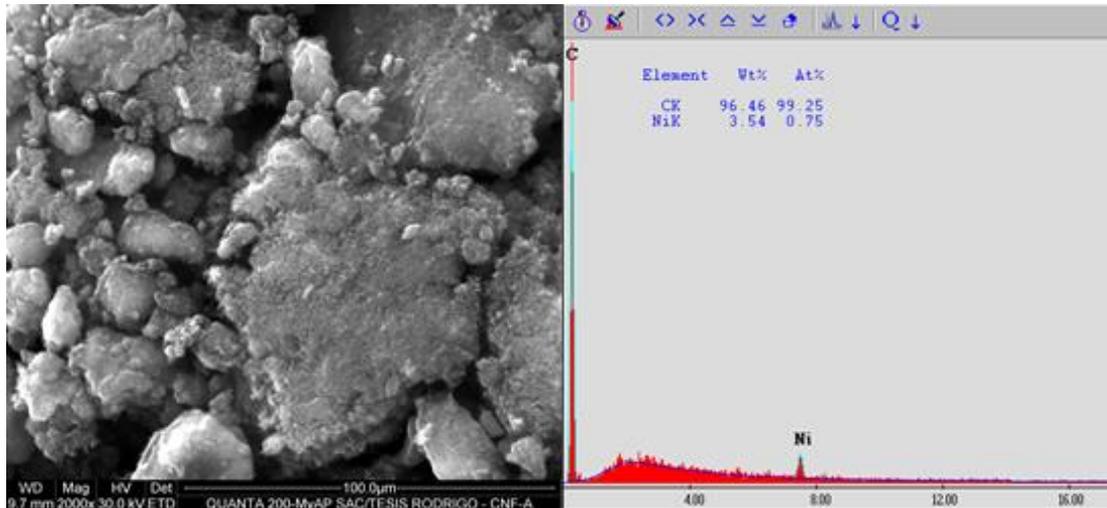


Figura 12. Micrografía SEM y análisis EDX de las CNF (amplitud: 2000X).

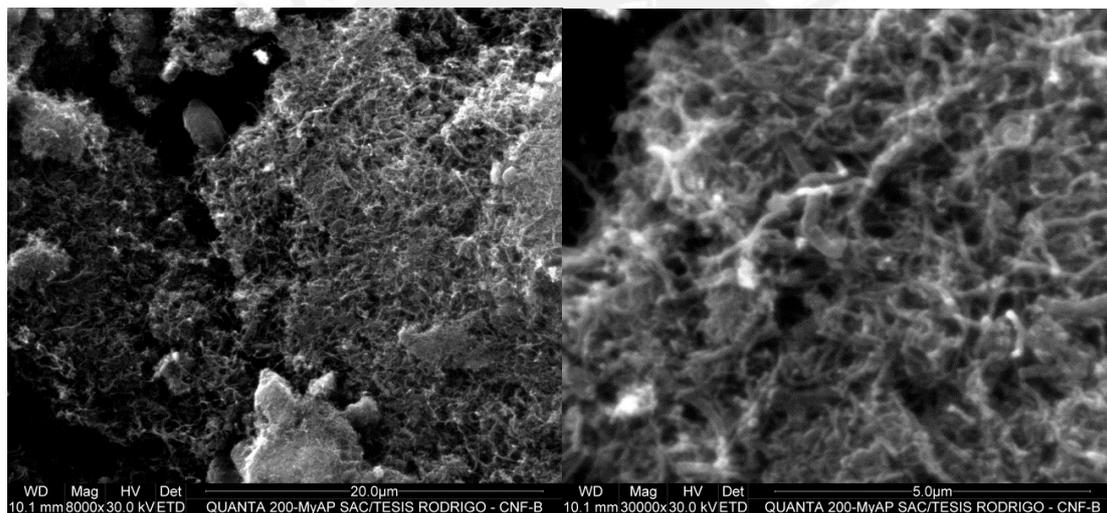


Figura 13. Micrografía SEM de las CNF, izquierda: amplitud de 8000X, derecha: amplitud de 30000X.

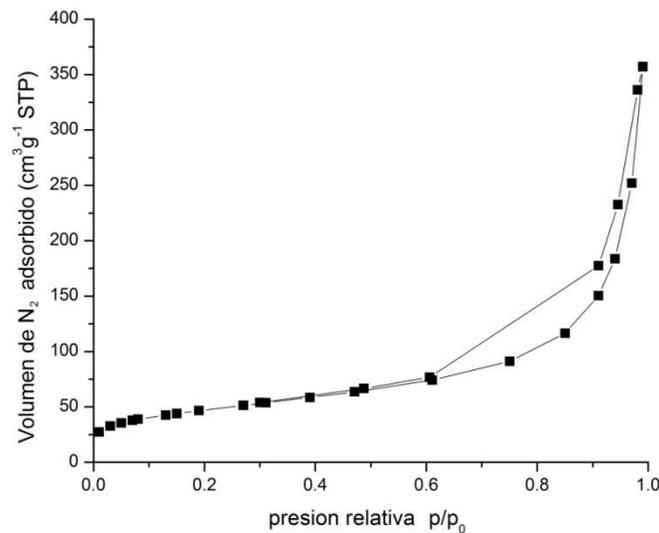
5.1.5. Adsorción-desorción de N_2

Los parámetros texturales de las nanofibras de carbono fueron obtenidos por adsorción-desorción de N_2 a 77K. El área superficial específica fue calculada aplicando la ecuación 27 a la isoterma obtenida. La aplicación de este método permite la obtención de las características texturales del material que se pueden relacionar más adelante con la capacidad que tienen para adsorber. Los parámetros texturales de las CNF se muestran en la tabla 6.

Tabla 6. Parámetros texturales de las nanofibras de carbono.

Área superficial S_{BET} (m^2/g)	Área microporosa t-plot (m^2/g)	Área mesoporosa (m^2/g)	Volumen de microporo (cm^3/g)	Diámetro promedio de poro (nm)
120	14	106	0,62	62

El valor del área superficial es bastante similar a los valores reportados en la literatura (entre 100 y 250 m^2/g) [59,61]. Esta mayor área se puede relacionar con la presencia de “aristas” en la estructura gráfica [37]. El área superficial de las CNF es baja si se la compara con otros adsorbentes (zeolitas, carbón activado, etc.), pero presentan valores observados en los materiales gráficos ordenados. Teniendo en cuenta el área microporosa del material y el valor del diámetro promedio de las nanofibras, se puede deducir que las CNF son materiales micro-mesoporosos, lo que podría favorecer la adsorción de moléculas grandes como el fenol y los nitrofenoles. La figura 14 muestra la isoterma de adsorción de N_2 para la muestra de CNF.

**Figura 14.** Isotherma de sorción de N_2 de las CNF.

La isoterma corresponde al tipo IV según la clasificación IUPAC [62], el bucle de histéresis que se forma es del tipo H3, correspondiente con materiales que se encuentran agregados en forma de placas y con mesoporos en forma de hendiduras entre capas [63] como aquellos formados por las láminas de grafeno en la estructura de las CNF (figura 3).

La isoterma de sorción de N_2 también permitió obtener la distribución de poros del material adsorbente. La figura 15 muestra la distribución de poros del material. Este

análisis se realizó aplicando el método de Horvath-Kawazoe [64]. En general, las CNF presentan una distribución de poros en el rango entre 0 y 140nm, concentrándose la mayor proporción entre 40 y 80nm, con un valor promedio de 62nm como se muestra en la tabla 6. La distribución de poros observada es consistente con los valores obtenidos de área micro y mesoporosa, de donde se deduce que las CNF son materiales mesoporosos, con baja microporosidad (12% del área superficial total corresponde a microporos).

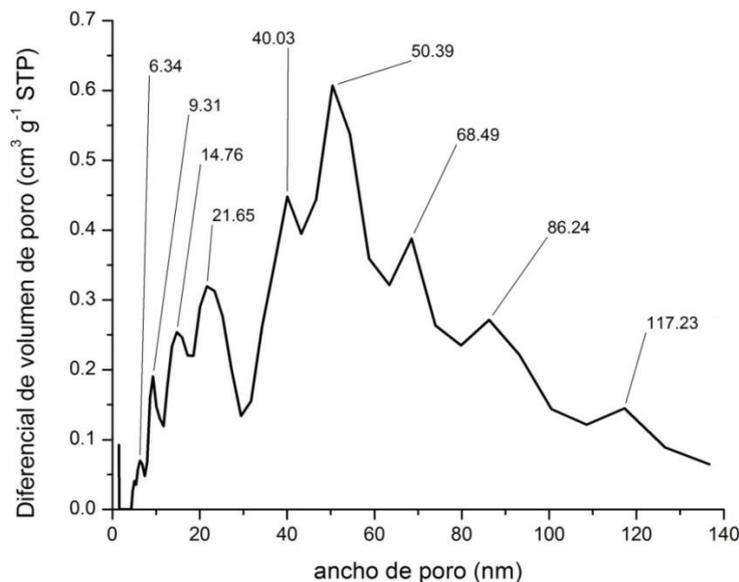


Figura 15. Distribución de poros en las CNF.

5.1.6. Titulación Boehm

Los grupos ácidos superficiales de la muestra de CNF se determinaron de acuerdo a la titulación Boehm [65]. Éste método permite cuantificar e identificar los grupos funcionales ácidos de los materiales adsorbentes en base a titulaciones con bases de diferente fuerza.

El número de sitios ácidos fue calculado asumiendo que el NaOH neutraliza los grupos carboxílicos, fenólicos y lactónicos, Na₂CO₃ neutraliza grupos carboxílicos y lactónicos, y NaHCO₃ neutraliza solo grupos carboxílicos [65]. Los ensayos se realizaron por duplicado. Los resultados obtenidos con este procedimiento se muestran en la tabla 7. En el anexo (sección 2.2) se incluye la información y los cálculos referidos a la titulación de Boehm.

Tabla 7. Resultados de la titulación de Boehm. Se indica la cantidad y tipo de grupos ácidos presentes en las nanofibras de carbono.

Grupo	Valor (mmol H ⁺ /gCNF)
Fenólico	12,22 ± 2,11
Lactónico	6,47 ± 0,64
Carboxílico	0,89 ± 0,17
Totales	19,58 ± 2,01

La presencia de estos grupos es consistente con los resultados de la espectroscopía infrarroja. Los resultados espectroscópicos muestran la presencia de grupos fenólicos tanto por FTIR (1386cm⁻¹ flexión de OH y 1117cm⁻¹ flexión de CO) así como por ATR (1031cm⁻¹ flexión de CO). Al ser este tipo de grupo ácidos los que se encuentran en mayor concentración, tienen las señales más fuertes en los espectros IR. Los grupos funcionales carboxilo y lactona no han sido encontrados mediante espectroscopía infrarroja debido a su menor concentración. En la Figura 7 (pág. 33) se muestra una representación esquemática de los grupos funcionales encontrados.

5.1.7. Punto de carga cero (pH_{PZC})

Se determinó el punto de carga cero en base a la metodología mostrada en la literatura [56]. La tabla 8 muestra los valores de pH inicial y pH final de las soluciones. En la figura 16 se muestra la gráfica de pH final vs. pH inicial. El punto de carga cero corresponde al punto en el que el pH final (en equilibrio) es aproximadamente constante. Este valor también se puede determinar en forma analítica, al graficar la diferencia entre el pH final e inicial vs. el pH inicial. A partir de esta gráfica, se determina el valor del pH_{PZC} como el punto de cruce de la regresión lineal de los puntos. Este cálculo y la gráfica se muestran en el anexo (sección 2.3).

Tabla 8. Determinación del pH_{PZC}, se muestran los valores iniciales y finales de los pH de las soluciones.

pH inicial	pH final
1,690	1,698
2,050	2,101
3,106	4,441
4,694	6,033
5,932	6,663
6,990	6,567
8,420	6,782
9,113	6,929
10,113	9,920
11,004	10,500
12,007	11,956
12,467	12,452

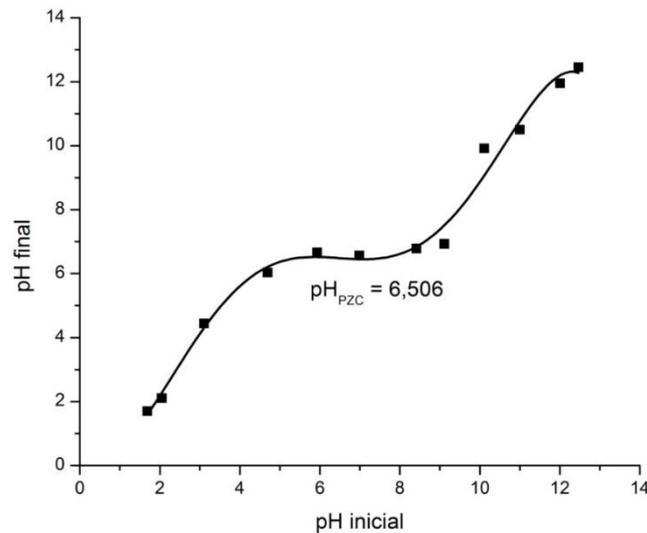


Figura 16. Variación del pH final de las soluciones comparado con el pH inicial. El punto de inflexión indica el pH_{PZC} .

El punto de carga cero encontrado fue de 6,506. Por lo tanto, cuando el $\text{pH} = \text{pH}_{\text{PZC}} = 6,506$ la densidad de carga en la superficie de las nanofibras de carbono es cero. Esto significa que cuando $\text{pH} < 6,506$ el agua dona protones a la superficie del adsorbente por lo que esta se encuentra cargada positivamente (por lo que puede atraer aniones). En cambio, cuando $\text{pH} > 6,506$ sucede lo contrario: la superficie se encuentra cargada negativamente, lo que le permite atraer cationes.

El valor de $\text{pH}_{\text{PZC}} = 6,506$ indica que las CNF son ligeramente ácidas ($\text{pH}_{\text{PZC}} < 7$). Esto se puede relacionar con la baja cantidad de grupos ácidos encontrados, determinados mediante la titulación Boehm y relacionados con las señales observadas en los espectros obtenidos mediante espectroscopia infrarroja. En la literatura se han evaluado diferentes muestras de CNF mediante pH_{PZC} . En general las CNF son neutras $\text{pH}_{\text{PZC}} \approx 7$ [53]. Sin embargo, dependiendo de su uso como adsorbente, se les puede modificar superficialmente con ácidos o bases para producir cambios y así obtener grupos funcionales en la superficie [11].

5.2. Ensayos de adsorción

5.2.1. Cinética de adsorción y modelamiento

Se realizaron los ensayos cinéticos para determinar el tiempo de contacto necesario para alcanzar las condiciones de equilibrio. Todas las curvas mostradas en la figura 17 son cóncavas con una tendencia ascendente a medida que transcurre el tiempo. Las

curvas cinéticas de la figura 17 muestran la variación de la capacidad de adsorción (q_t) con el tiempo. En los anexos (sección III) se encuentran los valores experimentales de la variación de la capacidad de adsorción (q_t) y la concentración del adsorbato en el tiempo t (C_t).

Para una concentración inicial de aproximadamente 100ppm de adsorbato, la capacidad máxima de adsorción experimental de CNF fue: 12,07mg.g⁻¹ (fenol), 27,98mg.g⁻¹ (2-nitrofenol), 33,47mg.g⁻¹ (4-nitrofenol) y 41,14mg.g⁻¹ (2,4-dinitrofenol). Las condiciones de equilibrio se alcanzaron en aproximadamente 4h para todos los casos. A partir de la figura 17 se observa que, desde el inicio, la adsorción es mayor para el caso de los nitrofenoles en comparación con el del fenol.

La mayor capacidad de adsorción se logró con el 2,4-dinitrofenol. Por la forma de la curva podría decirse que la interacción adsorbato-adsorbente es mayor al inicio del proceso de adsorción para el 2-nitrofenol y 2,4-dinitrofenol pero no para el 4-nitrofenol, donde la capacidad de adsorción sigue creciendo.

Se correlacionaron los resultados experimentales con los cuatro siguientes modelos cinéticos: pseudo primer orden, pseudo segundo orden, Elovich y difusividad interparticular [66]. En la Tabla 9 se presentan los coeficientes de correlación (R^2) y los parámetros cinéticos de cada modelo. Adicionalmente, se utilizó el test de Chi cuadrado no lineal (χ^2) como herramienta estadística para evaluar la precisión de los modelos cinéticos de adsorción; en donde los valores de χ^2 de menor magnitud indican una buena aproximación entre el modelo y los resultados experimentales [67]. El cálculo del valor de χ^2 se hace utilizando la ecuación 34.

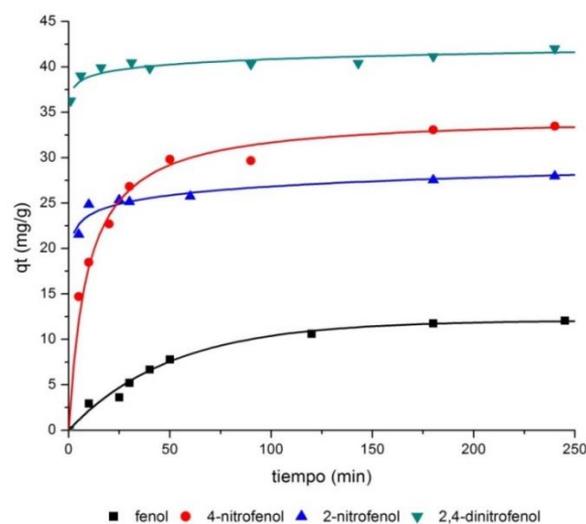


Figura 17. Cinéticas de adsorción de los adsorbatos sobre CNF.

$$\chi^2 = \sum \frac{(q_e - q_{em})^2}{q_{em}} \quad \text{Ecuación 34}$$

Dónde: χ^2 es el Chi cuadrado, q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) es la capacidad de adsorción experimental y q_{em} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) es la capacidad de adsorción según el modelo.

Tabla 9. Constantes y coeficientes de correlación para los modelos cinéticos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden, Elovich y difusividad intraparticular de la adsorción de fenol y nitrofenoles sobre CNF.

PSEUDO PRIMER ORDEN							
Adsorbato	q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	k_1 (min^{-1})	R^2	χ^2			
fenol	12,28	1,97E-02	0,84	0,56			
2-nitrofenol	5,78	1,04E-02	0,59	573,39			
4-nitrofenol	16,08	2,03E-02	0,79	89,62			
2,4-dinitrofenol	5,19	1,06E-02	0,39	3877,54			
PSEUDO SEGUNDO ORDEN							
Adsorbato	q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	k_2 ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	R^2	χ^2			
fenol	13,73	1,66E-03	0,99	0,60			
2-nitrofenol	28,14	1,24E-02	1,00	1,23			
4-nitrofenol	34,60	3,12E-03	1,00	0,71			
2,4-dinitrofenol	41,78	1,41E-02	1,00	1,47			
ELOVICH							
Adsorbato	$(1/b)\ln(ab)$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	$1/b$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	a ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	b ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$)	R^2	χ^2	
fenol	-4,43	2,96	-2,27	-2,26E-01	0,94	0,90	
2-nitrofenol	20,43	1,39	21,9	4,89E-02	0,85	0,13	
4-nitrofenol	8,04	4,91	14,8	1,24E-01	0,95	0,63	
2,4-dinitrofenol	36,96	0,80	37,8	2,71E-02	0,88	0,07	
DIFUSIVIDAD INTRAPARTICULAR							
Adsorbato	k_{p1} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-0,5}$)	k_{p2} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-0,5}$)	k_{p3} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-0,5}$)	R_1^2	R_2^2	R_3^2	χ^2
fenol	0,92	0,00	--	0,97	0,00	--	0,65
2-nitrofenol	8,19	0,27	--	0,97	0,99	--	0,38
4-nitrofenol	5,98	2,95	0,51	0,99	0,98	0,90	0,13
2,4-dinitrofenol	36,26	0,26	--	1,00	0,59	--	0,17

A) Cinética de adsorción de fenol en CNF

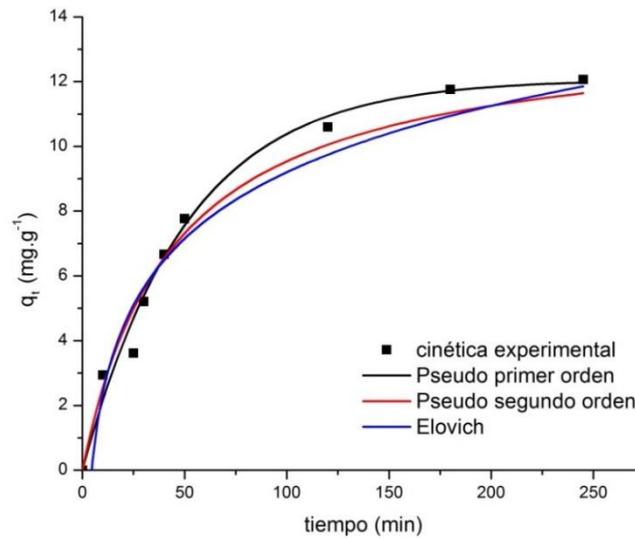


Figura 18. Ajustes de la cinética de adsorción de fenol con los diferentes modelos cinéticos.

Para la adsorción de fenol (Figura 18), se observó que los modelos que mejor se ajustaban eran el modelo de pseudo segundo orden y el modelo de Elovich, cuyos valores de R^2 fueron 0,99 y 0,94, respectivamente.

El modelo de pseudo primer orden presentaba un coeficiente de correlación moderado ($R^2 = 0,84$). Sin embargo, el Chi cuadrado ($\chi^2 = 0,56$) presentaba un valor bajo, lo cual indicó que este modelo podía predecir con exactitud los valores experimentales de q_t . En concordancia con esto, se observó que el valor de la capacidad máxima de adsorción que el modelo predecía ($12,80\text{mg.g}^{-1}$) era cercano al encontrado experimentalmente ($12,07\text{mg.g}^{-1}$).

El modelo de pseudo segundo orden presentó un mejor ajuste lineal que el modelo de pseudo primer orden ($R^2 = 0,99$) y además su obtuvo un valor de $\chi^2 = 0,60$ lo que indicó que este modelo podía predecir con una mejor exactitud los valores de q_t . El ajuste a este modelo sugiere que la velocidad de adsorción del fenol en las CNF dependía de la disponibilidad de los sitios de adsorción en lugar de la concentración de la solución.

Por otro lado, el modelo de Elovich presentó un coeficiente de correlación relativamente bueno ($R^2 = 0,94$). Sin embargo, la ecuación de Elovich no logró predecir de manera exacta los valores experimentales de q_t . Al realizar el ajuste lineal se encontró que los valores de la constante de velocidad de adsorción inicial (a) y el valor de la extensión del recubrimiento superficial (b) fueron $-2,27\text{mg.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ y $-2,26 \times 10^{-1}\text{g.mg}^{-1}$

respectivamente, los cuales no fueron consistentes con otros adsorbatos. El número de sitios disponibles para la adsorción ($1/b$) es moderado respecto a los otros compuestos fenólicos.

El modelo de difusividad intraparticular permite generalmente identificar tres etapas en el proceso de adsorción, cada uno asociado a un mecanismo de adsorción distinto. La primera etapa (E1) se relaciona con la adsorción instantánea o adsorción superficial externa, que depende de la transferencia de masa del adsorbato a través de la interfase líquido-sólido. En la segunda etapa (E2), la fuerza con la que se retiene el adsorbato en la superficie (interna o externa) del material daría lugar a una quimisorción o una fisorción. Mientras que la tercera etapa (E3) se produce la adsorción controlada por la difusión de las moléculas de adsorbatos través de los poros o en la superficie, hasta lograr alcanzar un equilibrio [68].

En el caso del fenol, se han identificado dos etapas en la adsorción. Las constantes de velocidad de la primera y segunda etapa fueron $0,92\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{min}^{-0,5}$ y $0,0031\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{min}^{-0,5}$ respectivamente. Como el gráfico no es lineal en todo el rango, se puede decir que más de un proceso afectó la adsorción [68]. La ocurrencia de dos tramos está asociada con una adsorción rápida. Esto significa que la difusión intraparticular solo es limitante en la última etapa. En la Figura 19 se muestra el ajuste de los datos al modelo en cada etapa identificada.

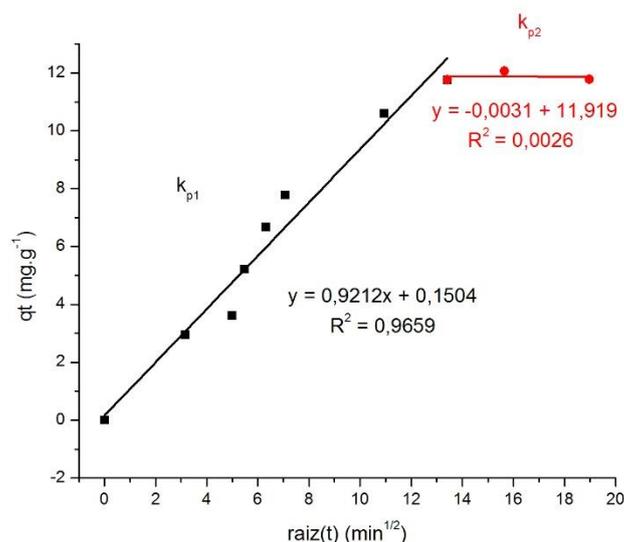


Figura 19. Cinética de adsorción de fenol de acuerdo con el modelo de difusividad intraparticular.

B) Cinética de adsorción de 2-nitrofenol en CNF

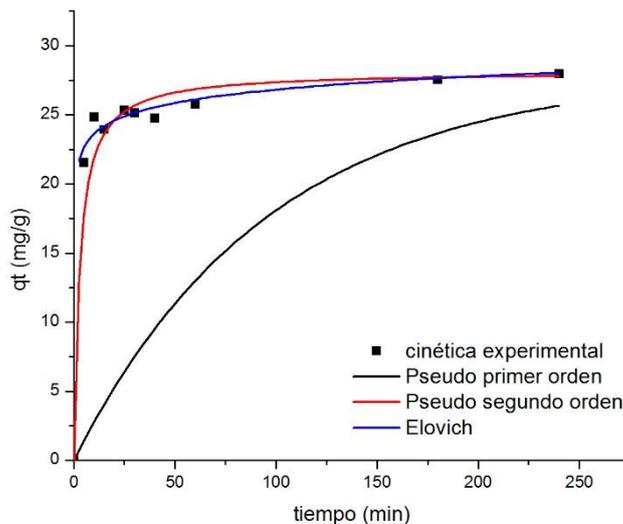


Figura 20. Ajustes de la cinética de adsorción de 2-nitrofenol con los diferentes modelos cinéticos.

De la comparación de los coeficientes de correlación lineal para el caso de la adsorción de 2-nitrofenol (Figura 20), se observó que el modelo con mejor ajuste fue el de pseudo segundo orden ($R^2 = 1,00$). Este valor fue la mejor correlación obtenida comparado con los demás adsorbatos. Además el valor de $\chi^2 = 1,23$ indicó que este modelo podría predecir los valores de q_t con exactitud. Esto sugiere que el proceso de adsorción en las CNF depende de la disponibilidad de los sitios de adsorción.

El modelo de Elovich también presentó un coeficiente de correlación moderado ($R^2 = 0,85$). Sin embargo, el Chi cuadrado ($\chi^2 = 0,13$) presentaba un valor bajo, lo cual indicó que este modelo también podía predecir con mayor exactitud los valores experimentales de q_t en comparación con el modelo de pseudo segundo orden. Se encontraron los valores de la constante de velocidad de adsorción inicial (a) y el valor de la extensión del recubrimiento superficial (b) fueron $21,9\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ y $4,89\times 10^{-2}\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$ respectivamente. Ambos valores fueron bastante altos lo que indica que para el 2-nitrofenol el proceso de adsorción se produce de forma más rápida, lo que está en concordancia con la cantidad adsorbida en el tiempo ($\frac{1}{b}\ln(ab)$). Sin embargo, tiene un número de sitios disponibles (b^{-1}) bastante bajo. Por lo tanto, se determinó que la adsorción de 2-nitrofenol sobre CNF es un proceso producido mayoritariamente por quimisorción.

Por otro lado, el modelo de pseudo primer orden presentó una correlación lineal baja ($R^2 = 0,59$) por lo que no se tomó en cuenta para explicar el mecanismo de la cinética de adsorción.

En este caso también se aplicó el modelo de difusividad intraparticular, a partir del cual se identificaron las dos etapas que controlan la adsorción. Como el gráfico no es lineal en todo el rango, se puede decir que más de un proceso afectó la adsorción, predominando la difusión intraparticular [68]. No aparece un tercer tramo, lo que indicaría que la adsorción es rápida, lo que concuerda con el modelo de Elovich. Por lo tanto, la difusión intraparticular fue solo un factor limitante en la última etapa del proceso de adsorción. Se obtuvo un valor de $\chi^2 = 0,38$, lo que indica que este modelo permite predecir los datos con buena exactitud. En la Figura 21 se muestra el ajuste de los datos al modelo en cada etapa identificada.

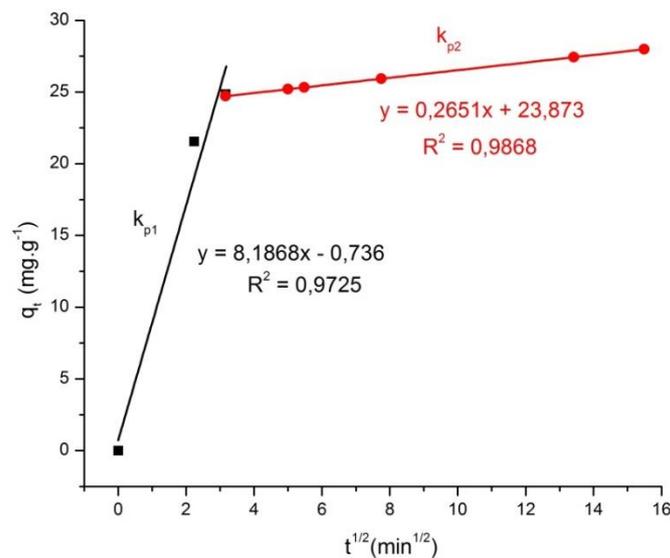


Figura 21. Cinética de adsorción de 2-nitrofenol de acuerdo con el modelo de difusividad intraparticular.

C) Cinética de adsorción de 4-nitrofenol en CNF

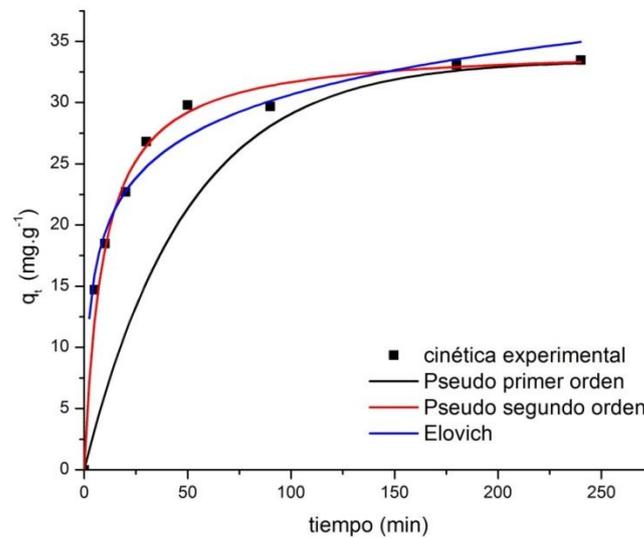


Figura 22. Ajustes de la cinética de adsorción de 4-nitrofenol con los diferentes modelos cinéticos.

De acuerdo con la figura 22, el modelo con el mejor ajuste para la cinética de adsorción de 4-nitrofenol fue el de pseudo segundo orden ($R^2 = 1,00$). Además el valor de $\chi^2 = 0,71$ indicó que este modelo podía predecir con una mejor exactitud los valores de q_t . Esto sugiere que el proceso de adsorción en las CNF depende de la disponibilidad de los sitios de adsorción. El valor de la constante k_2 es mayor, a comparación de los otros compuestos fenólicos lo que indicaría una velocidad de adsorción más alta.

El modelo de Elovich también presentó un coeficiente de correlación alto ($R^2 = 0,95$) y un valor de Chi cuadrado ($\chi^2 = 0,63$) presentó un valor bajo, lo cual indicó que este modelo también podía predecir con buena exactitud los valores experimentales de q_t . La constante de adsorción inicial (a) es relativamente baja a pesar de tener un número de sitios disponibles (b^{-1}) bastante alto comparado con los otros compuestos fenólicos, esto explicaría la baja cantidad adsorbida de solo $8,04\text{mg.g}^{-1}$. Por lo tanto, se determinó que la adsorción de 4-nitrofenol sobre CNF es un proceso que ocurre preferentemente por quimisorción. Por otro lado, el modelo de pseudo primer orden presentó una correlación lineal baja ($R^2 = 0,79$) por lo que no se tomó en cuenta para explicar el mecanismo de la cinética de adsorción.

En este caso también se aplicó el modelo de difusividad intraparticular, a partir del cual se identificaron las tres etapas que controlan la adsorción. Como el gráfico no es lineal en todo el rango, se puede decir que más de un proceso afectó la adsorción [68]. Los ajustes lineales de la segunda y tercera etapa no pasan por el origen, lo cual indicó que

la difusión intraparticular no es el único factor limitante en el proceso de adsorción y solo domina en la última etapa en la que la velocidad disminuye por la menor concentración que queda en la solución. Se obtuvo un valor de $\chi^2 = 0,13$, lo que indica que este modelo permite predecir los datos con buena exactitud. En la Figura 23 se muestra el ajuste de los datos al modelo en cada etapa identificada.

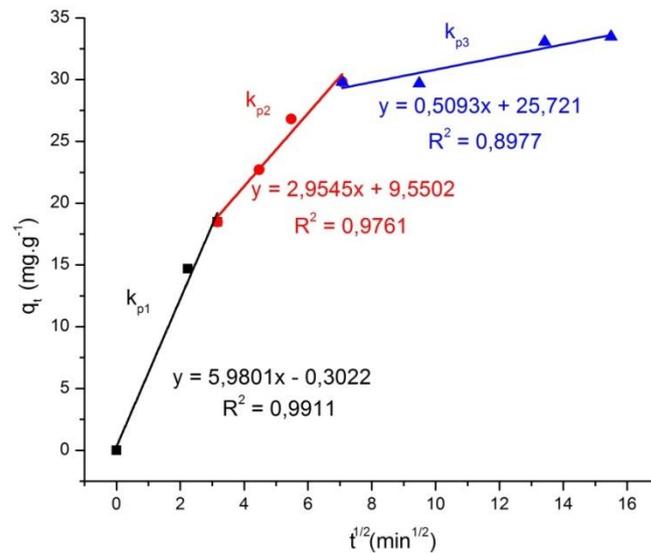


Figura 23. Cinética de adsorción de 4-nitrofenol de acuerdo con el modelo de difusividad intraparticular.

D) Cinética de adsorción de 2,4-dinitrofenol en CNF

De acuerdo con la figura 24, el modelo con el mejor ajuste para la cinética de adsorción de 2,4-dinitrofenol fue el de pseudo segundo orden ($R^2 = 1,00$). Además el valor de $\chi^2 = 1,47$ indicó que este modelo podía predecir con una mejor exactitud los valores de q_t . Esto sugiere que el proceso de adsorción en las CNF depende de la disponibilidad de los sitios de adsorción.

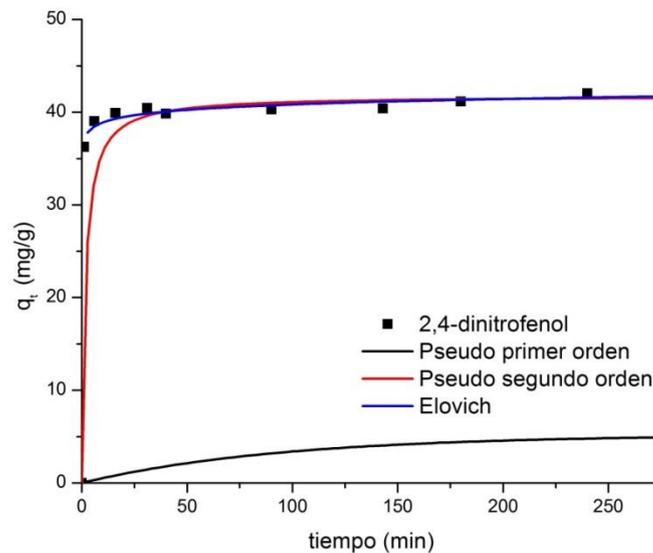


Figura 24. Ajustes de la cinética de adsorción de 2,4-dinitrofenol a los diferentes modelos cinéticos.

Sin embargo, el modelo de Elovich también presentó un coeficiente de correlación moderado ($R^2 = 0,88$) y un valor de Chi cuadrado bajo ($\chi^2 = 0,07$), el menor de los χ^2 encontrados para las correlaciones de todos los modelos, lo cual indicó que este modelo podía predecir con exactitud los valores experimentales de q_t . Se aprecia que la constante de adsorción lineal (a) es alta, lo que indica una velocidad alta. Si bien el número de sitios disponibles (b^{-1}) es bajo, las capacidades de adsorción encontrada para el 2,4-dinitrofenol es la más alta entre los compuestos fenólicos. Por lo tanto, se determinó que la adsorción de 2,4-dinitrofenol sobre CNF es un proceso que se da preferentemente por quimisorción. Por otro lado, el modelo de pseudo primer orden presentó una correlación lineal baja ($R^2 = 0,39$), mucho menor al hallado con las otras correlaciones cinéticas.

En este caso también se aplicó el modelo de difusividad intraparticular, a partir del cual se identificaron dos etapas que controlan la adsorción. Como el gráfico no es lineal en todo el rango, se puede decir que más de un proceso afectó la adsorción [68]. No aparece un tercer tramo, lo que indicaría que la adsorción es rápida, lo que concuerda con el modelo de Elovich. Por lo tanto, la difusión intraparticular fue solo un factor limitante en la última etapa del proceso de adsorción. Se obtuvo un valor de $\chi^2 = 0,17$, lo que indica que este modelo permite predecir los datos con buena exactitud. En la Figura 25 se muestra el ajuste de los datos al modelo en cada etapa identificada.

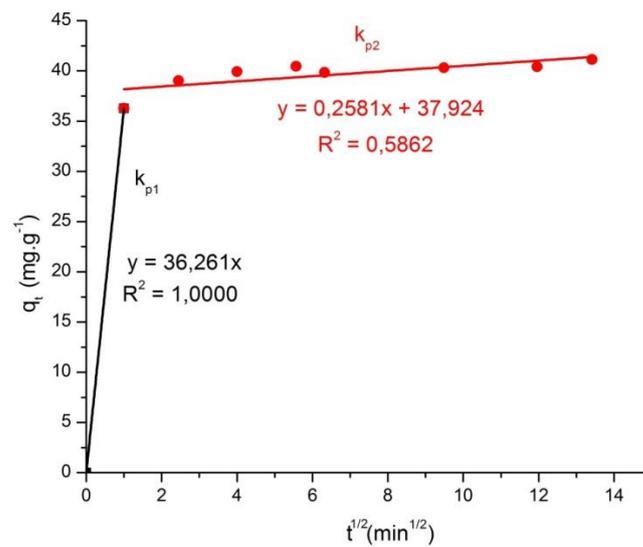


Figura 25. Cinética de adsorción de 2,4-dinitrofenol de acuerdo con el modelo de difusividad intraparticular.

E) Comparación de las cinéticas

En general, se puede decir que la cinética de adsorción del fenol y nitrofenoles en CNF sigue el modelo de pseudo segundo orden. Esto sugiere que la adsorción de estos adsorbatos depende de la disponibilidad de los sitios de adsorción en las CNF y no de la concentración remanente de los adsorbatos en solución. Las curvas cinéticas también se ajustaron al modelo de Elovich. Este modelo indica que la adsorción ocurre preferentemente por quimisorción. Esto involucra la formación de enlaces o fuerzas intermoleculares de gran intensidad entre la superficie de las CNF y los adsorbatos. La determinación de cuál es el mecanismo de adsorción que ocurre se complementa mediante la determinación de las isotermas de adsorción.

5.2.2. Diseño de experimentos y modelamiento

El diseño factorial de Box Wilson permitió determinar las funciones que modelan el proceso de adsorción en base a las variables escogidas, tanto de dos como de tres niveles. Usando el software estadístico JMP® 7.0.1, se obtuvieron los coeficientes de las ecuaciones anteriores (ecuaciones 25 y 26). Éstos fueron obtenidos para cada una de las funciones que describen la adsorción de cada adsorbato y se muestran en las tablas 10 a 17.

La interpretación de los coeficientes se debe hacer en base al valor estimado para cada coeficiente y el valor del t Ratio. Un valor positivo de los coeficientes quiere decir que el valor de la respuesta (y) crece con el incremento del valor de esa variable. Por el

contrario, si el coeficiente es negativo quiere decir que se producirá una disminución en el valor de la respuesta (y) con el incremento de la variable. Además, el valor absoluto de los coeficientes mide qué tan grande es el efecto de esa variable. Mientras más alto sea el valor, mayor será su efecto en la respuesta (y).

Por otro lado, el valor del t Ratio permite conocer el grado de significancia de cada variable. Esta prueba evalúa la hipótesis de que el parámetro que se ha obtenido no tenga efecto alguno en la respuesta. Si esta hipótesis fuese verdadera, entonces el valor del t-ratio es 0. El valor del t Ratio (t_β) para cada parámetro (β) se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$t_\beta = \frac{\hat{\beta} - \beta_0}{\sigma_\beta} \quad \text{Ecuación 35}$$

Donde: $\hat{\beta}$ es el valor estimado para el parámetro β obtenido en la regresión, β_0 es un valor conocido del parámetro β y σ_β es la desviación estándar. En el caso de la prueba presentada para los coeficientes en las ecuaciones que se muestran más adelante el valor conocido de β es 0. En el anexo (sección 4.5.) se muestra un ejemplo de cálculo del valor de t Ratio.

Si se obtiene un valor de t ratio que sea mayor, en valor absoluto, a 2, la variable asociada tiene una significancia con un nivel de confianza del 95% y por lo tanto se deben considerar en el modelo como variables que tienen un efecto en la respuesta. En cambio, si el valor del t Ratio es menor a 2 o cercano a cero, en valor absoluto, el parámetro tiene mayor probabilidad de ser 0 y por lo tanto, no significativo. De esta manera se puede probar cuáles variables son realmente importantes en la función de estudio. En las ecuaciones, generalmente, los coeficientes (de los términos) con valores absolutos más altos tienen t-ratios también altos. Las ecuaciones que tienen un mayor número de coeficientes con estas características también presentan un alto coeficiente de regresión (R^2). Cada valor de t Ratio tiene asociado un valor probabilidad ($\text{Prob} > |t|$). Esta es la probabilidad de obtener, por azar, un valor de t Ratio mayor (en valor absoluto) al valor obtenido. Un valor menor a 0.05 se interpreta como evidencia de que el parámetro es diferente de cero y, por lo tanto, significativo para la regresión.

En las tablas 10 a 17 también se muestra el valor de la desviación estándar para cada coeficiente (que aparece después del valor estimado), el error cuadrático medio de la regresión (ϵ^2) y el coeficiente de regresión (R^2) que mide el ajuste de los valores experimentales a los valores teóricos calculados mediante la función de regresión. Para estos dos últimos parámetros no se calcula el valor del t Ratio puesto que no son

coeficientes que se encuentren dentro de la función de regresión. En los anexos (sección IV) se muestran los valores de capacidad de adsorción y las condiciones experimentales usadas para obtener las funciones de regresión del estudio.

A) Diseño factorial de la adsorción de fenol en CNF

Tabla 10. Coeficientes de la función para los diseños factoriales de dos niveles obtenidos de la adsorción de fenol en CNF, mediante el software JMP® 7.0.1.

Coeficiente	40ppm				120ppm			
	Valor	Error	t Ratio	Prob> t	Valor	Error	t Ratio	Prob> t
β_0	7,22	1,44	5,02	3,90E-04	6,90	1,21	5,72	1,24E-03
x_1 (β_1)	1,04	1,86	0,56	5,86E-01	0,95	1,71	0,56	5,98E-01
x_2 (β_2)	-3,00	1,86	-1,61	1,35E-01	-2,97	1,71	-1,74	1,32E-01
x_1x_2 (β_{12})	-0,69	1,97	-0,35	7,31E-01	-0,41	1,91	-0,22	8,37E-01
ϵ^2			5,57				3,81	
R^2			0,22				0,36	

Tabla 11. Coeficientes de la función para el diseño factorial de tres niveles obtenido de la adsorción de fenol en CNF, mediante el software JMP® 7.0.1.

Coeficiente	Valor	Error	t Ratio	Prob> t
β_0	7,10	1,53	4,65	1,21E-03
x_1 (β_1)	0,68	2,08	0,33	7,52E-01
x_2 (β_2)	-2,48	2,08	-1,20	2,62E-01
x_3 (β_3)	-0,10	2,08	-0,05	9,64E-01
x_1x_2 (β_{12})	-0,13	2,16	-0,06	9,55E-01
x_1x_3 (β_{13})	0,84	2,16	0,39	7,07E-01
x_2x_3 (β_{23})	0,04	2,16	0,02	9,87E-01
ϵ^2			6,11	
R^2			0,16	

B) Diseño factorial de la adsorción de 2-nitrofenol en CNF

Tabla 12. Coeficientes de la función para los diseños factoriales de dos niveles obtenidos de la adsorción de 2-nitrofenol en CNF, mediante el software JMP® 7.0.1.

Coeficiente	40ppm				120ppm			
	Valor	Error	t Ratio	Prob> t	Valor	Error	t Ratio	Prob> t
β_0	10,51	0,28	37,61	2,93E-32	23,65	0,90	26,40	1,73E-26
x_1 (β_1)	0,95	0,41	2,29	2,73E-02	3,46	1,30	2,67	1,10E-02
x_2 (β_2)	-5,28	0,40	-13,19	5,87E-16	-20,50	1,25	-16,34	4,82E-19
x_1x_2 (β_{12})	-0,14	0,46	-0,30	7,64E-01	-4,46	1,42	-3,13	3,26E-03
ϵ^2			1,79				5,85	
R^2			0,82				0,88	

Tabla 13. Coeficientes de la función para el diseño factorial de tres niveles obtenido de la adsorción de 2-nitrofenol en CNF, mediante el software JMP® 7.0.1.

Coeficiente	Valor	Error	t Ratio	Prob> t
β_0	17,90	0,36	49,67	3,21E-44
x_1 (β_1)	3,15	0,52	6,00	2,20E-07
x_2 (β_2)	-12,75	0,51	-25,15	4,90E-30
x_3 (β_3)	8,84	0,51	17,43	6,93E-23
x_1x_2 (β_{12})	-1,69	0,53	-3,17	2,63E-03
x_1x_3 (β_{13})	2,57	0,53	4,82	1,36E-05
x_2x_3 (β_{23})	-7,31	0,54	-13,46	3,02E-18
ϵ^2			2,64	
R^2			0,96	

C) Diseño factorial de la adsorción de 4-nitrofenol en CNF

Tabla 14. Coeficientes de la función para los diseños factoriales de dos niveles obtenidos de la adsorción de 4-nitrofenol en CNF, mediante el software JMP® 7.0.1.

Coeficiente	40ppm				120ppm			
	Valor	Error	t Ratio	Prob> t	Valor	Error	t Ratio	Prob> t
β_0	12,49	0,57	22,11	6,26E-18	21,31	1,18	17,97	4,58E-11
x_1 (β_1)	1,08	0,80	1,36	1,86E-01	-1,54	1,78	-0,87	4,00E-01
x_2 (β_2)	-7,28	0,78	-9,39	1,14E-09	-17,90	1,77	-10,10	8,25E-08
x_1x_2 (β_{12})	-0,52	0,87	-0,59	5,58E-01	0,40	2,11	0,19	8,51E-01
ϵ^2			2,97				4,95	
R^2			0,79				0,89	

Tabla 15. Coeficientes de la función para el diseño factorial de tres niveles obtenido de la adsorción de 4-nitrofenol en CNF, mediante el software JMP® 7.0.1.

Coeficiente	Valor	Error	t Ratio	Prob> t
β_0	17,67	1,42	12,45	3,68E-11
x_1 (β_1)	-0,46	1,92	-0,24	8,13E-01
x_2 (β_2)	-13,23	1,94	-6,83	9,38E-07
x_3 (β_3)	4,95	1,94	2,55	1,86E-02
x_1x_2 (β_{12})	-1,19	2,02	-0,59	5,61E-01
x_1x_3 (β_{13})	-0,09	2,06	-0,04	9,67E-01
x_2x_3 (β_{23})	-5,52	2,04	-2,70	1,34E-02
ϵ^2			7,08	
R^2			0,70	

D) Diseño factorial de la adsorción de 2,4-dinitrofenol en CNF

Tabla 16. Coeficientes de la función para los diseños factoriales de dos niveles obtenidos de la adsorción de 2,4-dinitrofenol en CNF, mediante el software JMP® 7.0.1.

Coeficiente	40ppm				120ppm			
	Valor	Error	t Ratio	Prob> t	Valor	Error	t Ratio	Prob> t
β_0	22,04	0,57	38,53	8,39E-26	27,07	0,51	53,37	4,22E-28
x_1 (β_1)	1,98	0,83	2,38	2,43E-02	7,21	0,73	9,86	2,85E-10
x_2 (β_2)	-8,08	0,81	-9,99	9,81E-11	-14,53	0,72	-20,17	2,10E-17
x_1x_2 (β_{12})	-0,50	0,93	-0,54	5,95E-01	-3,41	0,80	-4,26	2,37E-04
ϵ^2			3,23				2,76	
R^2			0,79				0,95	

Tabla 17. Coeficientes de la función para el diseño factorial de tres niveles obtenido de la adsorción de 2,4-dinitrofenol en CNF, mediante el software JMP® 7.0.1.

Coeficiente	Valor	Error	t Ratio	Prob> t
β_0	22,41	0,47	47,57	1,78E-39
x_1 (β_1)	3,63	0,65	5,56	1,49E-06
x_2 (β_2)	-9,98	0,65	-15,42	2,34E-19
x_3 (β_3)	3,47	0,65	5,37	2,80E-06
x_1x_2 (β_{12})	-2,18	0,68	-3,21	2,49E-03
x_1x_3 (β_{13})	3,33	0,67	4,96	1,11E-05
x_2x_3 (β_{23})	-4,73	0,68	-7,01	1,09E-08
ϵ^2			3,33	
R^2			0,90	

5.2.3. Análisis de las funciones de regresión

A) Análisis de funciones de segundo grado

El análisis de las funciones de segundo grado se realiza de una mejor forma mediante la construcción de curvas de nivel para observar el comportamiento del proceso de adsorción en función del pH y la fuerza iónica. Dichas curvas se observan a continuación en las figuras 26 a 29 y registran (en curvas de nivel) los valores de la función de respuesta (capacidad de adsorción) en función de la fuerza iónica y pH. Estas curvas fueron construidas reemplazando las ecuaciones 29 y 30 en las funciones obtenidas en la regresión (tablas 10 a 17). Las curvas de nivel solo se grafican para los intervalos de variación de cada parámetro, es decir, el pH de 1 a 13 y la fuerza iónica de 0 a 20%.

La figura 26 muestra el efecto del pH y la fuerza iónica en la adsorción de fenol con dos diferentes valores de concentración inicial. En ambas concentraciones de estudio (40 y 120ppm) se observa un comportamiento similar, con la mayor capacidad de adsorción a $\text{pH} < 3$ y condiciones de fuerza iónica elevada ($\% \text{NaCl} > 14\%$). Por lo tanto, la adsorción de fenol está favorecida en condiciones ácidas y con elevada fuerza iónica. Esto está de acuerdo con los signos de los coeficientes para el pH (x_2 , negativo) y de la fuerza iónica (x_1 , positivo). Por último, las capacidades de adsorción máximas obtenidas con concentración inicial de 40ppm fueron similares a las de 120ppm.

Los coeficientes de regresión de ambos modelos son bajos ($R^2 = 0,2186$ y $R^2 = 0,3609$) por lo que no predicen los valores con exactitud. En las dos ecuaciones, los coeficientes del intercepto (β_0) y el pH (x_2) tienen el mayor nivel de significancia por lo que su influencia en la capacidad de adsorción es la mayor. Además, el signo negativo indica que a mayor pH, menor es la capacidad de adsorción obtenida. El coeficiente correspondiente a la fuerza iónica (x_1) es menor en comparación con el del pH, por lo que su efecto es menor. El análisis del efecto conjunto del pH y de la fuerza iónica se obtiene del coeficiente cruzado de estas variables (x_1x_2). Al ser este coeficiente menor (en valor absoluto) que los demás y tener un valor de t Ratio < 1 , se puede establecer que esta variable no es significativa. Esto indica que los parámetros tienen un moderado grado de independencia [15].

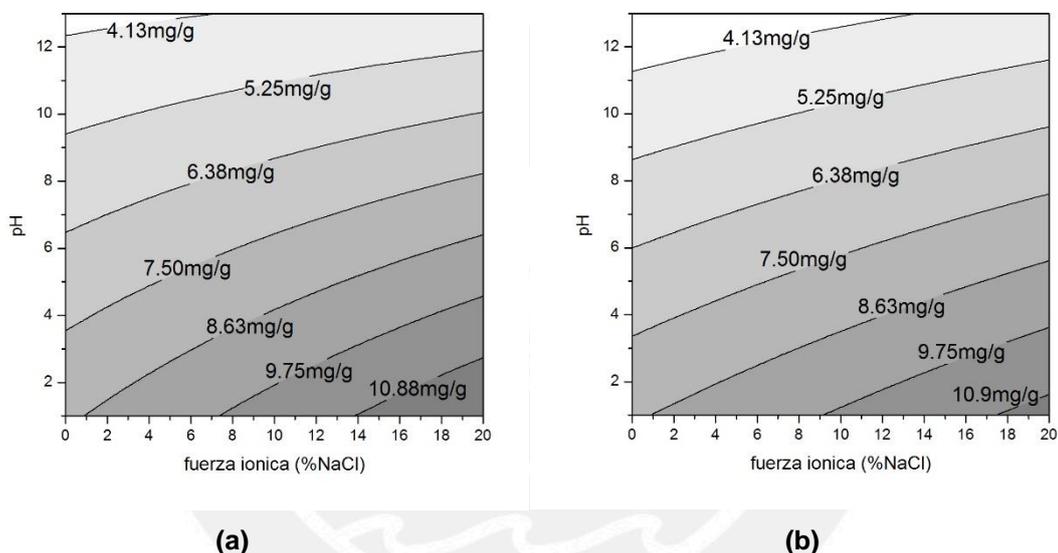


Figura 26. Curvas de nivel de las funciones de regresión del modelo de Box-Wilson para la adsorción de fenol con concentración inicial de adsorbato: (a) 40ppm y (b) 120ppm.

La figura 27 muestra el efecto del pH y la fuerza iónica en la adsorción de 2-nitrofenol con dos diferentes valores de concentración inicial. A 40ppm (figura 27a) se observa una mayor capacidad de adsorción obtenida en condiciones de $\text{pH} < 3$ y fuerza iónica elevada ($\% \text{NaCl} > 16\%$). Por otro lado, a 120ppm (figura 27b) la capacidad de adsorción tiene un comportamiento creciente a medida que disminuye el pH y se incrementa la fuerza iónica, obteniéndose la mayor capacidad de adsorción en condiciones similares a las del modelo de menor concentración. Por lo tanto, la adsorción de 2-nitrofenol está favorecida en condiciones ácidas y con elevada fuerza iónica. Esto está de acuerdo con los signos de los coeficientes para el pH (x_2 , negativo) y de la fuerza iónica (x_1 , positivo). Por último, se observa que las capacidades de adsorción máximas obtenidas con

concentración inicial de 120ppm fueron mayores a las encontradas para la adsorción del 2-nitrofenol con concentración inicial de 40ppm.

Los coeficientes de regresión de los modelos son moderados ($R^2 = 0,8766$ y $R^2 = 0,8190$) por lo que predice los valores con mayor exactitud. Al igual que con las ecuaciones anteriores para el fenol, en las ecuaciones del 2-nitrofenol los coeficientes del intercepto (β_0) y el pH (x_2) tienen el mayor nivel de significancia por lo que su influencia en la capacidad de adsorción es la mayor. El coeficiente correspondiente a la fuerza iónica también tiene una alta significancia (x_1), sin embargo el valor del coeficiente es menor en comparación con el del pH, por lo que su efecto es menor. El análisis del efecto conjunto del pH y de la fuerza iónica se obtiene del coeficiente cruzado de estas variables (x_1x_2). Este coeficiente es significativo para el caso del modelo a 120ppm, que tiene un valor absoluto de t Ratio alto (t Ratio = -3,13). En cambio, para el modelo de 40ppm no lo es (t ratio = -0,30). Por lo tanto, el grado de independencia de las variables es distinto para las condiciones trabajadas.

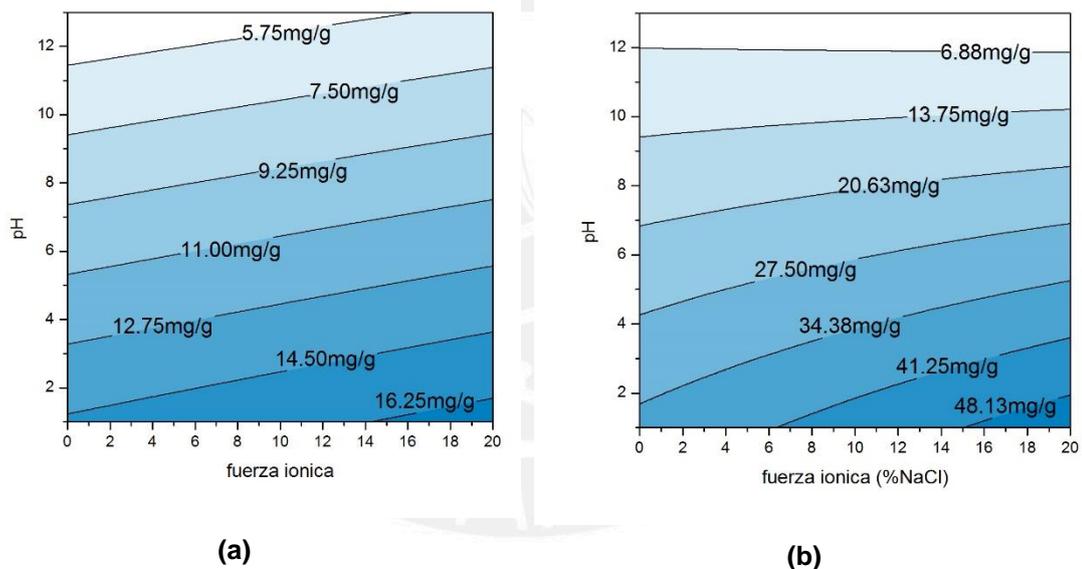


Figura 27. Curvas de nivel de las funciones de regresión del modelo de Box-Wilson para la adsorción de 2-nitrofenol con concentración inicial de adsorbato: (a) 40ppm y (b) 120ppm.

La figura 28 muestra el efecto del pH y la fuerza iónica en la adsorción de 4-nitrofenol con dos diferentes valores de concentración inicial. A 40ppm (figura 28a) se observa una mayor capacidad de adsorción obtenida en condiciones de $\text{pH} < 3$. En condiciones de fuerza iónica elevada ($\% \text{NaCl} > 12\%$) la capacidad de adsorción aumenta. Por otro lado, a 120ppm (figura 28b) la capacidad de adsorción tiene un comportamiento creciente a medida que disminuye el pH, ya que la mayor capacidad de adsorción se obtiene a $\text{pH} < 2$. En cuanto a la fuerza iónica, su efecto es diferente, teniendo poco efecto en comparación el pH. La mayor capacidad de adsorción se obtiene cuando

%NaCl < 8%. Sin embargo, no existe una diferencia significativa cuando se eleva la fuerza iónica. Por lo tanto, la adsorción de 4-nitrofenol está favorecida en condiciones ácidas y con elevada fuerza iónica o baja fuerza iónica, dependiendo de la concentración inicial. Esto está de acuerdo con los signos de los coeficientes para el pH (x_2 , negativo) y de la fuerza iónica (x_1 , positivo para 40ppm y negativo para 120ppm). Por último, se observa que las capacidades de adsorción máximas obtenidas con concentración inicial de 120ppm fueron mayores a las encontradas para la adsorción con concentración inicial de 40ppm.

Los coeficientes de regresión de ambos modelos son moderados ($R^2 = 0,7924$ y $R^2 = 0,8894$) por lo que la predicción de los valores experimentales no es perfectamente exacto. Al igual que con las ecuaciones anteriores, en las dos ecuaciones de fenol y 2-nitrofenol, los coeficientes del intercepto (β_0) y el pH (x_2) tienen el mayor nivel de significancia por lo que su influencia en la capacidad de adsorción es la mayor. El coeficiente correspondiente a la fuerza iónica también tiene una significancia media (x_1), ya que el valor del coeficiente es menor en comparación con el del pH y los valores de t Ratio también lo son. El análisis del efecto conjunto del pH y de la fuerza iónica se obtiene del coeficiente cruzado de estas variables (x_1x_2). Este coeficiente no es significativo en ninguno de los dos casos puesto que el valor de t Ratio es menor a 1 (40ppm, t Ratio = -0,59 y 120ppm, t Ratio = 0,19). Por lo tanto, el grado de independencia de las variables es moderado para las condiciones trabajadas.

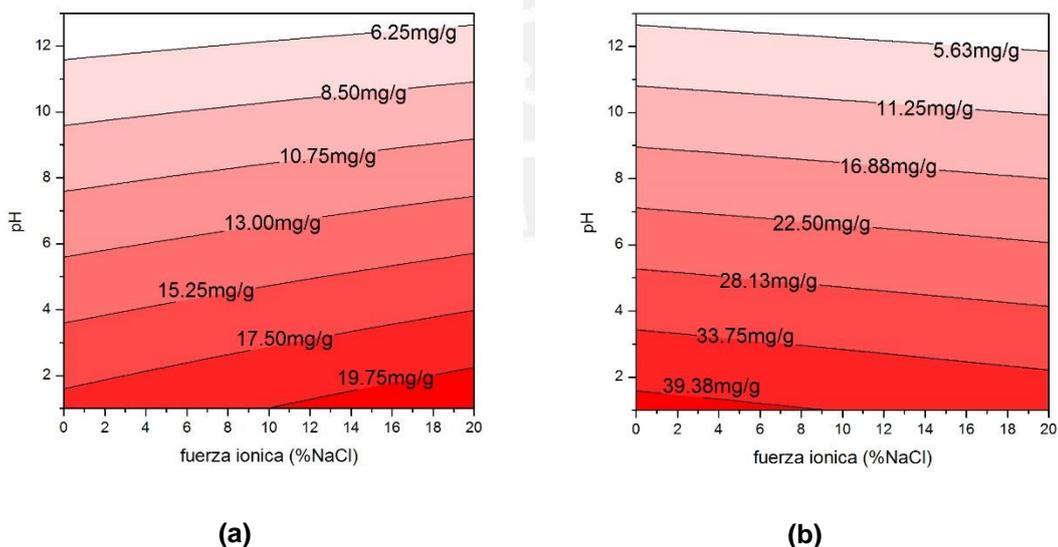


Figura 28. Curvas de nivel de las funciones de regresión del modelo de Box-Wilson para la adsorción de 4-nitrofenol con concentración inicial de adsorbato: (a) 40ppm y (b) 120ppm.

La figura 29 muestra el efecto del pH y la fuerza iónica en la adsorción de 2,4-dinitrofenol con dos diferentes valores de concentración inicial. En ambas concentraciones se

observa un comportamiento similar. A 40ppm (figura 29a) se observa una mayor capacidad de adsorción obtenida en condiciones ácidas, con un aumento de la capacidad de adsorción con la disminución del pH. A medida que crece la fuerza iónica, la capacidad de adsorción aumenta. Por otro lado, a 120ppm (figura 29b) la capacidad de adsorción tiene un comportamiento creciente a medida que disminuye el pH, ya que la mayor capacidad de adsorción se obtiene a $\text{pH} < 4$. En cuanto a la fuerza iónica, a medida que esta se incrementa, se observa un crecimiento de la capacidad de adsorción, siendo ésta mayor cuando $\% \text{NaCl} > 15\%$. Por lo tanto, la adsorción de 2,4-dinitrofenol está favorecida en condiciones ácidas y con elevada fuerza iónica. Esto está de acuerdo con los signos de los coeficientes para el pH (x_2 , negativo) y de la fuerza iónica (x_1 , positivo). Por último, se observa que las capacidades de adsorción máximas obtenidas con concentración inicial de 120ppm fueron mayores a las encontradas para la adsorción con concentración inicial de 40ppm.

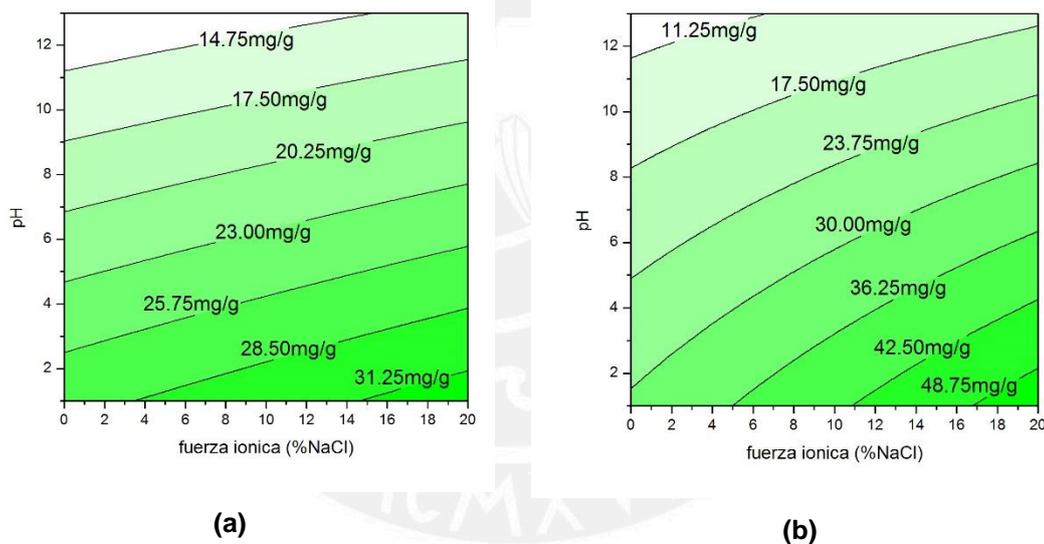


Figura 29. Curvas de nivel de las funciones de regresión del modelo de Box-Wilson para la adsorción de 2,4-dinitrofenol con concentración inicial de adsorbato: (a) 40ppm y (b) 120ppm.

El coeficiente de regresión del modelo de 40ppm es moderado ($R^2 = 0,7910$) y el del modelo de 120ppm es alto ($R^2 = 0,9531$) por lo que este modelo predice con mayor exactitud los valores experimentales. Al igual que con los adsorbatos anteriores, en las dos ecuaciones de fenol, 2-nitrofenol y 4-nitrofenol, los coeficientes del intercepto (β_0) y el pH (x_2) tienen en la mayoría de los casos el mayor nivel de significancia por lo que su influencia en la capacidad de adsorción es mayor. El coeficiente correspondiente a la fuerza iónica (x_1) es significativo en ambos modelos, sin embargo el valor del coeficiente es menor en comparación con el del pH, así como los valores de t Ratio. Para la

ecuación de regresión a 120ppm se encontró que todas las variables son significativas. El análisis del efecto conjunto del pH y de la fuerza iónica se obtiene del coeficiente cruzado de estas variables (x_1x_2). Este coeficiente si es significativo para el caso del modelo a 120ppm, pero no lo es en el caso de 40ppm. Por lo tanto, el grado de independencia es distinto.

Las curvas de nivel anteriores muestran que ningún proceso consigue un máximo valor en determinadas condiciones, es decir que las condiciones de máxima adsorción no se consiguen en un “punto” determinado, sino en un rango de condiciones, tal como se ha discutido antes para cada uno de los adsorbatos.

A partir de los resultados, se puede establecer en general que las CNF adsorbieron al fenol y los nitrofenoles. Las capacidades de adsorción fueron bajas en comparación con otros materiales como carbón activado [39], fibras de carbón activado [11,53] y MWCNT [53]. Con ellos se han obtenido capacidades de adsorción por encima de los 200mg/g para todos los adsorbatos de estudio. Esta diferencia con las CNF se atribuye a la baja área superficial de las CNF en comparación con la de los otros materiales de carbono.

Los resultados de las funciones de regresión de segundo grado permiten establecer que existe una tendencia general en cuanto al efecto que tienen las dos variables estudiadas (pH y fuerza iónica) en la capacidad de adsorción. En general, se observa que existe una mayor capacidad de adsorción en condiciones ácidas ($\text{pH} < 3$) y de fuerza iónica elevada ($>15\% \text{NaCl}$). En el caso del fenol, la concentración inicial parece no tener efecto en la capacidad de adsorción, en cambio, para todos los demás adsorbatos, a mayor concentración inicial, la capacidad de adsorción obtenida es también mayor.

La tabla 18 muestra las condiciones en las que se produce la máxima capacidad de adsorción. Además también se encuentran los valores de la capacidad de adsorción calculada por los modelos (q_{max} teórico) y la capacidad de adsorción experimental en esas condiciones (q_{max} exp.).

Por otro lado, las condiciones en las cuales se obtienen las máximas capacidades de adsorción experimentales se muestran en la tabla 19. También se muestran los valores de las capacidades de adsorción.

Tabla 18. Máxima capacidad de adsorción obtenida en forma teórica (a partir de la función de regresión) y experimental para las dos condiciones de concentración inicial determinadas a partir de la función de regresión.

Adsorbato	$C_i = 40\text{ppm}$			$C_i = 120\text{ppm}$		
	condiciones	q_{max} teórico ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	q_{max} exp. ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	condiciones	q_{max} teórico ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	q_{max} exp. ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
fenol	20,00%NaCl, pH 1,00	11,95	6,79	20,00%NaCl, pH 1,00	11,22	9,76
2-nitrofenol	20,00%NaCl, pH 1,00	16,87	25,32	20,00%NaCl, pH 1,00	45,63	67,42
4-nitrofenol	20,00%NaCl, pH 1,00	21,37	22,60	0%NaCl, pH 1,00	41,15	43,88
2,4-dinitrofenol	20,00%NaCl, pH 1,00	32,59	29,18	20,00%NaCl, pH 1,00	52,22	52,23

Tabla 19. Máxima capacidad de adsorción obtenida en forma experimental para las dos condiciones de concentración inicial en las condiciones de máxima adsorción experimental.

Adsorbato	$C_i = 40\text{ppm}$		$C_i = 120\text{ppm}$	
	condiciones	q_{max} exp. ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	condiciones	q_{max} exp. ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
fenol	2,93%NaCl, pH 7	11,81	2,93%NaCl, pH 7	15,59
2-nitrofenol	20%NaCl, pH 1	25,32	20%NaCl, pH 1	67,42
4-nitrofenol	10%NaCl, pH 7	23,28	20%NaCl, pH 1	45,53
2,4-dinitrofenol	20%NaCl, pH 1	29,18	20%NaCl, pH 1	52,23

A partir de las tablas 18 y 19 se puede ver que existen similitudes y diferencias en cuanto a los valores de la máxima capacidad de adsorción y las condiciones en las cuales se obtienen éstas.

En el caso del fenol el modelo no coincide con las condiciones de máxima adsorción para ninguna de las dos concentraciones iniciales. Los valores de las capacidades de adsorción si son similares en el caso de $C_i = 40\text{ppm}$, pero no para $C_i = 120\text{ppm}$. La diferencia en este caso podría deberse a los bajos coeficientes de regresión obtenidos en ambos casos ($R^2 = 0,22$ y $R^2 = 0,36$).

Para el 2-nitrofenol, el modelo predice las condiciones experimentales (20%NaCl, pH 1) en las que se produce la máxima capacidad de adsorción. Sin embargo, el modelo falla en predecir la capacidad máxima de adsorción. Para las dos concentraciones iniciales, los valores teóricos son menores a los experimentales. Esto podría explicarse con los valores de los coeficientes de regresión que son cercanos a la unidad y similares para las dos concentraciones de partida ($R^2 = 0,82$ y $R^2 = 0,88$).

Se observa una preferencia hacia la adsorción en condiciones ácidas y de alta fuerza iónica. Además, los valores de las capacidades máximas de adsorción predichas por el modelo son valores similares a aquellos hallados experimentalmente. Por otro lado, las condiciones predichas por las funciones de regresión para el 4-nitrofenol son distintas a las experimentales en las dos concentraciones de estudio. Sin embargo, los valores de máxima capacidad de adsorción si son coincidentes.

Por último, en el caso del 2,4-dinitrofenol predice con exactitud las condiciones en las que se produce la máxima capacidad de adsorción y el valor de la misma. Esto se debe a que con este adsorbato se han encontrado coeficientes de regresión altos ($R^2 = 0,79$ y $R^2 = 0,95$).

B) Análisis de las funciones de tercer grado

Las funciones de tercer grado no se pueden representar mediante curvas de nivel puesto que tienen una variable más y no se puede graficar en 4 dimensiones. El análisis de estas funciones se puede realizar solo en base a los valores de los coeficientes.

En el caso de los modelos de tres variables, los coeficientes de regresión obtenidos fueron bajos (fenol, $R^2 = 0,1584$), moderado (4-nitrofenol, $R^2 = 0,7046$) y altos (2-nitrofenol, $R^2 = 0,9592$ y 2,4-dinitrofenol, $R^2 = 0,8965$). Los efectos del pH y de la fuerza iónica en cuanto a los signos de los coeficientes y el efecto de la concentración inicial del adsorbato se observa en forma independiente, es decir mayor fuerza iónica y mayor acidez (menor pH) producen un aumento de la capacidad de adsorción.

El modelo de adsorción de fenol (Tabla 11) tiene un coeficiente de regresión bajo ($R^2 = 0,1584$). Los coeficientes con mayor significancia son el valor de la capacidad de adsorción promedio (β_0) y el pH (x_2). Los otros coeficientes presentan valores de t Ratio < 1 , por lo que no son significativos en la adsorción.

En modelo de adsorción de 2-nitrofenol (Tabla 13) las variables con mayor significancia (de mayor a menor) son: el valor de la capacidad de adsorción promedio (β_0), pH (x_2), concentración inicial (x_3) y fuerza iónica (x_1). Las variables de los efectos cruzados también muestran altas significancias por los valores absolutos de t Ratio. Este modelo tiene un coeficiente de regresión alto ($R^2 = 0,9592$). En este modelo todos los coeficientes cruzados son significativos para la adsorción.

El modelo de adsorción de 4-nitrofenol (Tabla 15) tiene un coeficiente de regresión moderado ($R^2 = 0,7046$). Las variables que cuentan con un mayor efecto en la adsorción, según el modelo, son: la capacidad de adsorción promedio (β_0), pH (x_2) y concentración inicial (x_3). El efecto cruzado del pH y la concentración inicial (x_2x_3) tiene alta

significancia. Esto se debe posiblemente a que estos dos factores son los que definen la cantidad real de adsorbato disponible para la adsorción. En este modelo es distintivo que la fuerza iónica (x_1) tiene un efecto menor en comparación con los otros efectos lineales de las variables. Los coeficientes cruzados restantes no son significativos.

Por último, el modelo de adsorción de 2,4-dinitrofenol (Tabla 17) tiene un coeficiente de regresión alto ($R^2 = 0,8965$) con todas las variables significativas. Las variables que cuentan con un mayor efecto en la adsorción, según el modelo, son: la capacidad de adsorción promedio (β_0), pH (x_2), fuerza iónica (x_1) concentración inicial (x_3) y el efecto cruzado del pH y la concentración inicial (x_2x_3).

5.2.4. Efecto de las variables en la adsorción

A) Efecto del pH

El efecto del pH se puede explicar en base a la relación de las especies presentes con la acidez de la solución. Esto depende de la acidez de los adsorbatos de estudio, es decir, la capacidad que tienen para desprotonarse. La acidez de los compuestos fenólicos se mide en base a su pKa (tabla 1). Mientras menor sea el pKa, mayor será la disociación del ácido, y por lo tanto su fuerza.

De la misma manera, el pKa se puede usar cuantitativamente para determinar la proporción o fracción de las especies protonada y desprotonada en diferentes condiciones de pH. Cuando el pH de la solución se encuentra por encima del valor del pKa, la fracción de los iones desprotonados es mayor que la de la especie neutra, ya que se produce la desprotonación de las especies. En condiciones ácidas el comportamiento se invierte y la especie en estado neutro (protonada) se encuentra en mayor proporción. La fracción de ión desprotonado (φ) en solución se determina por la siguiente ecuación:

$$\varphi_{\text{ión}} = \frac{1}{(1 + 10^{(\text{pKa} - \text{pH})})} \quad \text{Ecuación 36}$$

La figura 30 muestra la variación de la fracción de especie protonada y desprotonada con el pH de la solución para los cuatro adsorbatos de estudio. En ella se puede ver que cuando $\text{pH} = \text{pKa}$ la concentración de ambas especies es la misma. Cuando $\text{pH} < \text{pKa}$, la especie que predomina es la neutral. Por el contrario, cuando $\text{pH} > \text{pKa}$ la especie que se encuentra en mayor proporción es la desprotonada.

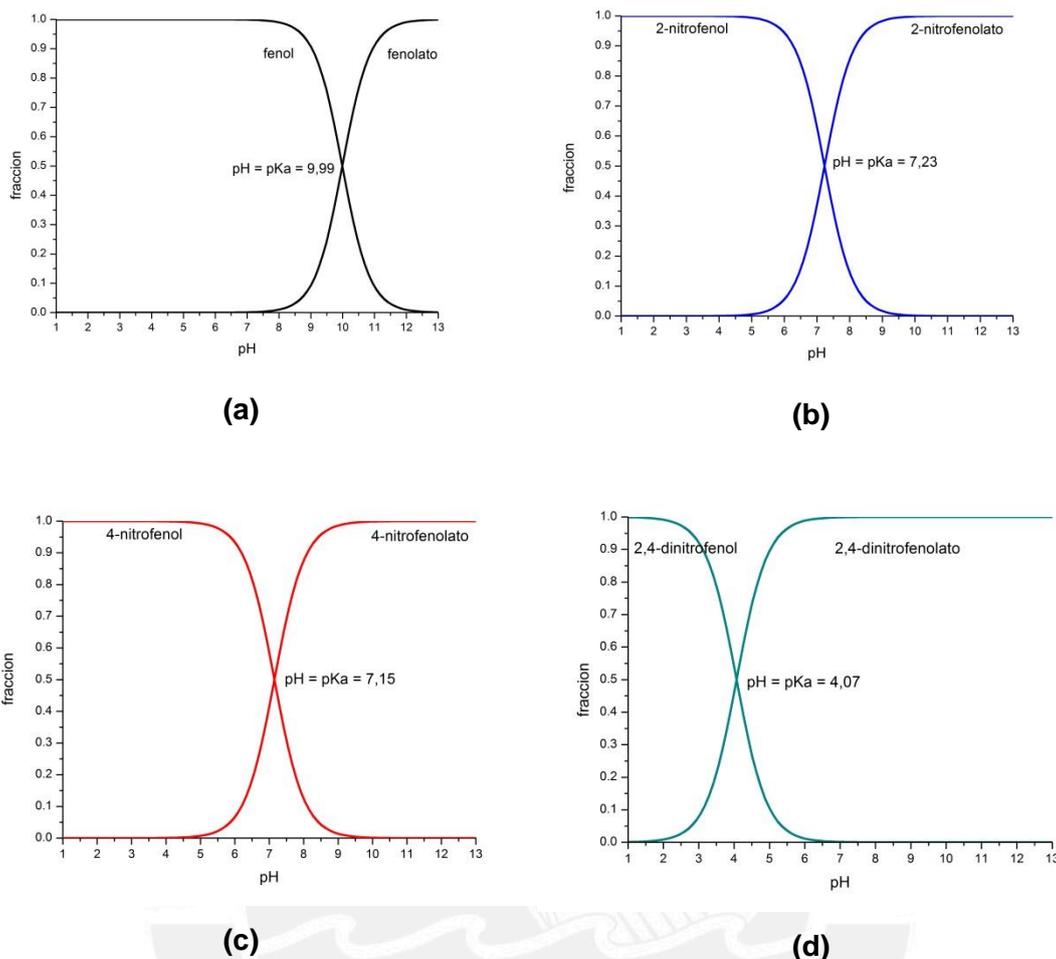


Figura 30. Variación de la fracción de las especies protonada y desprotonada en (a) fenol, (b) 2-nitrofenol, (c) 4-nitrofenol y (d) 2,4-dinitrofenol en el rango de pH entre 1 y 13.

Por lo tanto, dependiendo de la especie que se encuentra en solución, la adsorción se ve favorecida o disminuida, como se ha comprobado a través de las funciones de regresión encontradas.

El mecanismo de adsorción involucra la interacción de la densidad electrónica π deslocalizados en la superficie del carbono, proveniente de las láminas de grafeno que componen las CNF, y la densidad electrónica π del anillo bencénico en la estructura del fenol y los nitrofenoles [12,24]. Esto correspondería a un mecanismo de fisisorción en el cual las especies involucradas se encuentran atraídas mediante fuerzas débiles de Van der Waals, es decir la atracción electrostática antes descrita.

Por lo tanto, la deslocalización y la densidad electrónica π en ambas especies son fundamentales para explicar el efecto del pH en la adsorción. Estas dos son susceptibles al pH de la solución. Como se mencionó anteriormente, dependiendo del pH, la especie en solución es distinta. En condiciones ácidas ($\text{pH} < \text{pKa}$) todas las especies de estudio

se encuentran en estado neutro o protonado. En cambio, en condiciones básicas ($\text{pH} > \text{pKa}$) los adsorbatos se encuentran desprotonados.

Cuando los adsorbatos se desprotonan, lo hacen por el grupo hidroxilo, que se comporta como ácido cuando la solución se encuentra en medio básico. La figura 31 muestra la deslocalización electrónica existente cuando las especies se desprotonan. Al encontrarse desprotonados (cuando han perdido un protón una vez que se supera el valor del pKa), la carga negativa del oxígeno tiene que ser estabilizada y esta se deslocaliza. La carga negativa se encuentra deslocalizada en los diferentes átomos de carbono del anillo aromático (Figura 31). Por lo tanto, las especies desprotonadas se encuentran estabilizadas. Además, la presencia de los grupos nitro (uno en el caso del 2-nitrofenol y 4-nitrofenol, o dos grupos para el nitro 2,4-dinitrofenol) en sus estructuras presenta una estabilización extra de la carga negativa. Esto se debe a que el grupo nitro posee la característica de ser atractor de la densidad electrónica, por lo que la carga negativa puede ser mejor aún estabilizada. Esta se deslocaliza en los átomos de oxígeno o nitrógeno que son fuertemente electronegativos. Esto también se observa en la figura 31.

Los resultados obtenidos se pueden explicar de acuerdo a lo descrito anteriormente. A partir de las funciones de regresión de 2^{do} y 3^{er} orden se encontró que en todos los casos la mayor capacidad de adsorción fue en condiciones ácidas, generalmente a $\text{pH} < 6$, intensificándose a $\text{pH} < 2$. Como se ha descrito antes, cuando el pH de las soluciones es ácido, las especies se encuentran protonadas o neutras. En condiciones básicas, las especies se encuentran desprotonadas y por resonancia la carga negativa se deslocaliza en el anillo aromático. En el caso de los fenoles sustituidos con el grupo nitro, se produce una compensación del empobrecimiento en densidad electrónica π causado por este grupo. Por lo tanto, en condiciones ácidas existe una menor densidad electrónica π en el anillo bencénico por lo que las especies se encuentran atraídas hacia la superficie de las CNF, que dona densidad electrónica. Por el contrario, en condiciones básicas, al existir una mayor densidad electrónica π en el anillo, existe una menor adsorción. Los adsorbatos ya no necesitan de la donación de la densidad deslocalizada π de la superficie de las CNF. Esto se traduce en una menor cantidad de adsorbato retenido y en consecuencia una menor capacidad de adsorción en estas condiciones.

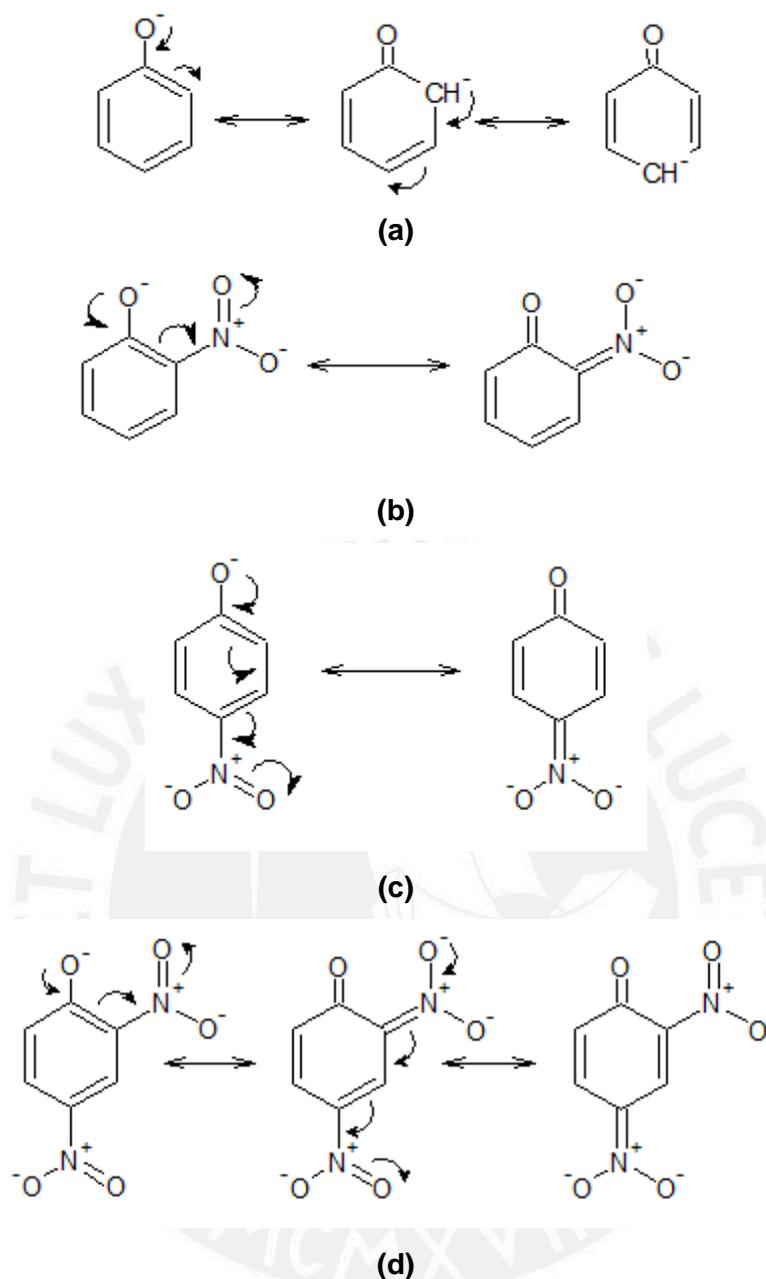


Figura 31. Deslocalización de la carga negativa en las diferentes especies de estudio: (a) fenol, (b) 2-nitrofenol, (c) 4-nitrofenol y (d) 2,4-dinitrofenol. Los iones son estabilizados por la resonancia de la carga negativa del oxígeno en el sistema aromático y grupo nitro.

B) Influencia del grupo nitro

El efecto de la sustitución por el grupo nitro en las posiciones 2 y 4 del anillo bencénico, tanto en los nitrofenoles como en el 2,4-dinitrofenol, ocasiona una disminución de la densidad electrónica en el anillo bencénico con respecto al fenol, al ser el grupo nitro un grupo sustractor de la densidad electrónica. En consecuencia, la sustitución del grupo nitro causa un aumento de la electrofilicidad de los compuestos, es decir, aumenta la capacidad de recibir densidad electrónica. Por lo tanto, esto explicaría el hecho de la mayor adsorción observada para los compuestos con sustituciones nitro con respecto

al fenol, tanto en los valores de las cinéticas (figura 17), como en los valores de las máximas capacidades de adsorción encontradas a partir de los ensayos cinéticos. En ambos casos, el orden en la adsorción encontrado fue el siguiente: fenol < 2-nitrofenol < 4-nitrofenol < 2,4-dinitrofenol.

El efecto del grupo nitro fue comprobado mediante cálculos computacionales con el fin de determinar la densidad electrónica en el anillo bencénico. Para ello, se modelaron las moléculas de los adsorbatos de estudio y se optimizó la geometría molecular hacia la forma más estable, a partir de la cual se obtuvieron los valores de la densidad electrónica en cada átomo. Las optimizaciones en las geometrías fueron realizadas con el software HyperChem™ 8.0.3. utilizando el método Geometry Optimization by semi-empirical mode (Polak-Ribiere algorithm).

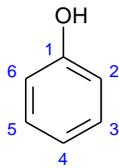
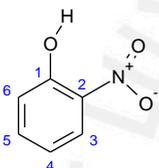
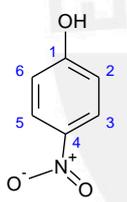
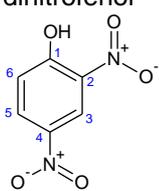
Los resultados se muestran en la tabla 20, en la que se encuentra el valor de la densidad electrónica para cada átomo así como el de la densidad electrónica total en el anillo (Σ , que corresponde a la sumatoria de los valores individuales en cada átomo). Estos resultados muestran que, efectivamente, la presencia del grupo nitro crea una disminución de la densidad electrónica total en el anillo. De acuerdo a este valor la densidad electrónica sigue el siguiente orden: 2,4-dinitrofenol < 4-nitrofenol < 2-nitrofenol < fenol. Este orden se cumple para todos los estados de protonación y desprotonación modelados y sigue un orden contrario a las capacidades máximas de adsorción encontradas en las curvas cinéticas de adsorción.

Los cálculos computacionales fueron ampliados para incluir el efecto del pH en la adsorción, ya que se modelaron diferentes estructuras y calcularon los valores de la densidad electrónica de las especies en diferentes condiciones de pH. Para ello se realizó la optimización de la geometría molecular a los adsorbatos en estado desprotonado (como se encontrarían en medio básico) y protonado en el oxígeno (el caso extremo en condiciones ácidas). Los valores de las densidades electrónicas de los átomos en el anillo y la densidad electrónica total se muestran en la tabla 20.

Se puede observar que los valores de densidad electrónica son mayores en las moléculas desprotonadas (medio básico) en comparación con los valores en medio neutro y medio ácido. El mecanismo de adsorción corresponde a la donación de la densidad electrónica π deslocalizada de la superficie de las CNF hacia los orbitales π de los anillos bencénicos de los fenoles. Por lo tanto, en medio básico la adsorción se vería disminuida porque la densidad electrónica en el anillo es mayor y no es necesaria una donación de densidad por parte de la superficie de las CNF. Por el contrario, en soluciones ácidas, la mayor electrofilicidad del anillo bencénico favorece la adsorción ya

que promueve las interacciones entre los electrones π del adsorbato y los de la superficie del adsorbente.

Tabla 20. Densidad electrónica de los adsorbatos de estudio en diferentes condiciones de acidez (HyperChem™ 8.0.3. Geometry Optimization by semi-empirical mode, Polak-Ribiere algorithm). El número del átomo se muestra en la estructura. Al final de cada columna para cada adsorbato se representa la suma de densidad electrónica en el anillo (representada por Σ).

Adsorbato	Átomo	Protonado	Neutro	Desprotonado
Fenol 	C1	+0,059	+0,078	+0,274
	C2	-0,141	-0,213	-0,341
	C3	-0,070	-0,092	-0,063
	C4	-0,095	-0,166	-0,339
	C5	-0,069	-0,097	-0,063
	C6	-0,141	-0,157	-0,340
	Σ	-0,457	-0,647	-0,872
2-nitrofenol 	C1	+0,180	+0,177	+0,309
	C2	-0,212	-0,229	-0,370
	C3	-0,009	-0,037	+0,004
	C4	-0,147	-0,178	-0,308
	C5	+0,027	-0,051	-0,061
	C6	-0,210	-0,180	-0,284
	Σ	-0,371	-0,498	-0,710
4-nitrofenol 	C1	+0,092	+0,125	+0,293
	C2	-0,148	-0,170	-0,325
	C3	-0,017	-0,032	-0,001
	C4	-0,114	-0,174	-0,338
	C5	-0,017	-0,024	-0,001
	C6	-0,148	-0,229	-0,325
	Σ	-0,352	-0,504	-0,697
2,4-dinitrofenol 	C1	+0,013	+0,215	+0,314
	C2	-0,162	-0,245	-0,342
	C3	+0,021	+0,029	+0,075
	C4	-0,107	-0,187	-0,311
	C5	-0,008	+0,001	-0,016
	C6	-0,069	-0,189	-0,284
	Σ	-0,312	-0,376	-0,564

La figura 32 muestra la variación de la densidad de carga total con el pH. Para ello se asignaron los estados protonado y desprotonado (tabla 20) de los adsorbatos con los pH extremos de estudio: 1 y 13, respectivamente. Por otro lado, el valor del pH asignado al estado neutro corresponde al pH de una solución del adsorbato de concentración 100ppm. Estos valores se muestran en la figura 32.

A partir de la figura 32 se observa que existe una dependencia lineal de la densidad de carga total con el pH para todos los adsorbatos de estudio. Existe una clara disminución

de la densidad de carga total con la disminución del pH. Por lo tanto, el incremento de la acidez causa un aumento de la electrofilicidad. Además, se observa también el efecto del grupo nitro en la electrofilicidad: la sustitución del grupo nitro en la estructura del anillo bencénico causa un aumento de la electrofilicidad (disminución de la densidad de carga total en el anillo). La adición de un segundo grupo nitro causa una vez más el aumento de la electrofilicidad. Se puede decir también que el efecto del grupo nitro es el mismo en todo el rango de pH. En general, la electrofilicidad aumenta en medio ácido y con la sustitución del grupo nitro en la estructura.

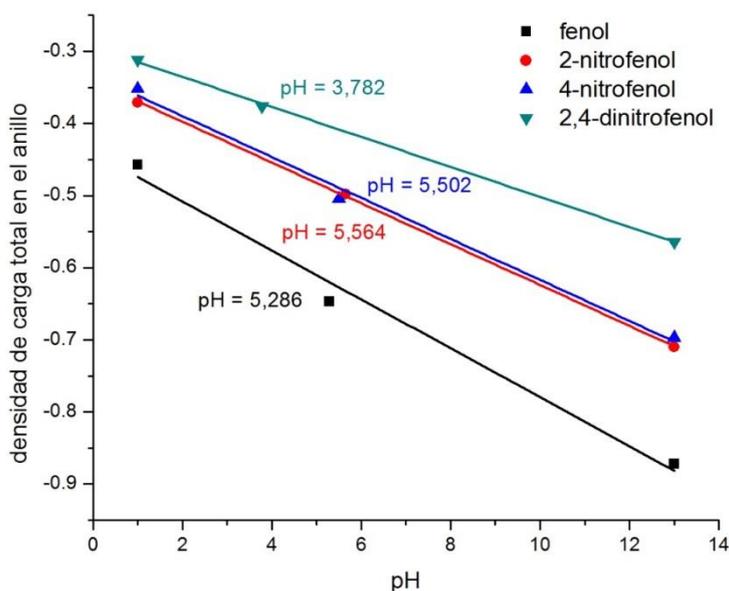


Figura 32. Variación de la densidad total de carga en el anillo con el pH para los diferentes adsorbatos de estudio.

Los valores experimentales de la capacidad de adsorción se correlacionan con los valores calculados teóricamente para la electrofilicidad de los adsorbatos (representada por la densidad de carga en el anillo). A partir de la tabla 20 se puede observar que los nitrofenoles son más electrófilos que el fenol (por una disminución en el valor de la carga total). A su vez, una sustitución más en el anillo como sucede en el 2,4-dinitrofenol, aumenta la electrofilicidad. Por lo tanto, se espera que la capacidad de adsorción sea, en general, mayor en el caso del 2,4-dinitrofenol comparada con la del fenol y los nitrofenoles por el efecto que tiene la presencia de los grupos nitro.

El análisis cuantitativo de las ecuaciones de regresión mostradas (tablas 10 a 17) indicó además que el pH es la variable que más afecta la adsorción. Esto es consistente con que el coeficiente de la variable x_2 es siempre mayor al de la fuerza iónica (x_1) y

concentración inicial (x_3) para todas las funciones de regresión encontradas, tanto de segundo como de tercer orden. El pH determina la cantidad de adsorbato protonado (y desprotonado) que es la especie que se encuentra favorecida para la adsorción en las CNF debido a la menor densidad electrónica π que posee.

C) Efecto de la acidez superficial de las CNF en la adsorción.

La superficie del material adsorbente también se ve afectada por el pH debido a la presencia de diferentes grupos ácidos en los que varía su protonación o desprotonación de acuerdo a la acidez de la solución. La cantidad de estos grupos fue determinada por medio de la titulación Boehm (tabla 7). En medio básico, los grupos ácidos superficiales se encuentran desprotonados al igual que los adsorbatos, contribuyendo a una repulsión entre ambos por la carga negativa presente [40]. En condiciones ácidas, los adsorbatos aumentan su electrofilicidad y los grupos ácidos se protonan. Además, como $pH_{PZC} = 6,506$, cuando el pH es menor a este valor, la superficie de las CNF se encuentra cargada positivamente y su electrofilicidad sería mayor.

Esto podría desfavorecer la adsorción, pero a partir de los resultados experimentales se puede establecer que el mecanismo de adsorción está controlado mayoritariamente por la protonación y desprotonación del adsorbato ya que esto influye directamente en el mecanismo de adsorción. Además, como se mostró anteriormente en la caracterización de las CNF, la cantidad de grupos ácidos superficiales carboxílicos y lactónicos es pequeña (ver tabla 7) por lo que su contribución al efecto final en la adsorción es menor.

D) Efecto de la fuerza iónica.

La presencia de iones en solución tiene un efecto positivo en la adsorción de los adsorbatos de estudio. A partir de las figuras 26 a 29 se puede observar que las capacidades de adsorción, modeladas según el modelo de Box-Wilson, son mayores en condiciones de fuerza iónica elevada.

Un aumento de la fuerza iónica favorece el proceso de adsorción por el fenómeno de *salting-out*, en el que la solubilidad de los compuestos no iónicos disminuye cuando están presentes electrolitos en solución [69]. Los iones Na^+ y Cl^- disueltos forman esferas de hidratación con las moléculas de agua mantenidas entre sí por puentes de hidrógeno, lo que conduce a una reducción del número de moléculas de agua disponibles para interactuar con las moléculas de adsorbato. Esto favorecería la difusión del adsorbato hacia las zonas hidrofóbicas, como la superficie del adsorbente, lo que se reflejaría en una mayor interacción con la superficie. En consecuencia, se favorece la adsorción y aumenta la capacidad de adsorción.

La adsorción de iones de Na^+ y Cl^- no ocurre en forma competitiva con las moléculas de estudio, puesto que gracias a sus altas energías de hidratación, se mantienen preferentemente en solución [70]. Las CNF, al ser hidrofóbicas, permiten que existan zonas con estas características. Por lo tanto, la adsorción de estos en las CNF no ocurre. La figura 33 muestra en forma esquemática el efecto de salting out en solución acuosa con presencia de electrolitos y nanofibras de carbono.



Figura 33. Diagrama de una solución de CNF a la que se añade un electrolito. Las CNF crean una zona hidrofóbica alrededor de ellas lo que favorecería la adsorción. Adaptado de Fedorov y col. [70].

La fuerza iónica tiene un menor efecto en la adsorción en comparación a la concentración inicial y el pH. Se encontró que en las ecuaciones de regresión, el valor absoluto del coeficiente es mucho más bajo que el de las otras variables así como el valor del t Ratio.

Una posible explicación para este resultado sería el efecto cuantitativo de la presencia de electrolitos en la solubilidad de los adsorbatos en agua. La solubilidad de los mismos no se ve afectada en gran medida por la cantidad de electrolito, como se observa en la tabla 21. Sin embargo, los valores encontrados son para la solubilidad son en condiciones de concentración de NaCl menor a la trabajada (0,04%), lo que dificulta el análisis. No se han encontrado referencias para valores de solubilidad de los adsorbatos de estudio en las condiciones de trabajo.

Al comparar los valores en la reducción de la solubilidad con el efecto que ejerce el pH en el cambio de la carga de las especies, el primero resulta ser mucho menor. Una variación del pH de ácido a básico puede cambiar de 100% a 0% la concentración de las especies en solución, que pasan de un estado neutro a un estado completamente cargado (desprotonado) como se puede observar en la figura 30.

Tabla 21. Solubilidad de los adsorbatos de estudio en agua y en soluciones electrolíticas.

Adsorbato	Solubilidad en agua (mol.kg ⁻¹)	Solubilidad en medio con electrolitos (mol.kg ⁻¹)	Reducción de la solubilidad
Fenol	0,8816 ^a	0,8233 ^c	6,61%
2-nitrofenol	0,0084 ^a	0,0074 ^c	11,90%
4-nitrofenol	0,0625 ^a	0,0494 ^c	20,96%
2,4-dinitrofenol	0,0305 ^b	-- ^d	-- ^d

^a solubilidad a 23°C [69], ^b solubilidad a 20°C [35], ^c solubilidad en medio con electrolitos (mol.kg⁻¹ NaCl 5,8x10⁻³m (0,04% NaCl), 23°C) [69], ^d en el caso del 2,4-dinitrofenol no se encuentra reportada la solubilidad bajo estas condiciones.

E) Efecto de la concentración inicial

El efecto de la concentración inicial se estudió en base a las ecuaciones de regresión de segundo y tercer grado. A partir de estas ecuaciones se puede observar que a mayor concentración inicial, se obtiene una mayor capacidad de adsorción. Las ecuaciones muestran que el valor promedio de la adsorción (coeficiente β_0) es mayor en el modelo de 120ppm en comparación con el de 40ppm, excepto para el caso del fenol donde sucede lo contrario. Esto posiblemente se deba al bajo coeficiente de regresión para la ecuación obtenida para la adsorción de fenol a 120ppm ($R^2 = 0,7887$). El mismo efecto se puede observar en las ecuaciones de tercer grado, por el coeficiente x_3 , que es siempre positivo excepto para el caso del fenol, donde es negativo. De la misma manera esto podría explicarse por el menor coeficiente de regresión de este modelo ($R^2 = 0,8064$).

Sin embargo, el análisis no debe realizarse solamente considerando la capacidad de adsorción, sino también el porcentaje de adsorbato removido (ecuación 1). La figura 34 muestra la variación del porcentaje de adsorción con la concentración inicial de adsorbato. Se observa que todas las curvas tienden a un límite en la cantidad de adsorbato removido. Esto significa que la adsorción se encuentra limitada a una cantidad máxima que puede ser adsorbida. Es decir, a medida que la concentración aumenta, el adsorbato se deposita en la superficie. Una vez que se forma una capa de adsorbato, ya no se puede remover más de éste de la solución. Estos resultados son consistentes con un mecanismo de adsorción en monocapa. Es decir, la adsorción de las moléculas de adsorbato ocurre hasta que existe una saturación de los sitios de adsorción y ya no se pueden adsorber más moléculas. Por lo tanto, se produce una mayor adsorción a bajas concentraciones [71].

En conclusión, el análisis del porcentaje de adsorción permite determinar el efecto de la concentración inicial de adsorbato. El considerar solo la capacidad de adsorción limita el análisis y no permite explicar el efecto de la concentración inicial en forma correcta.

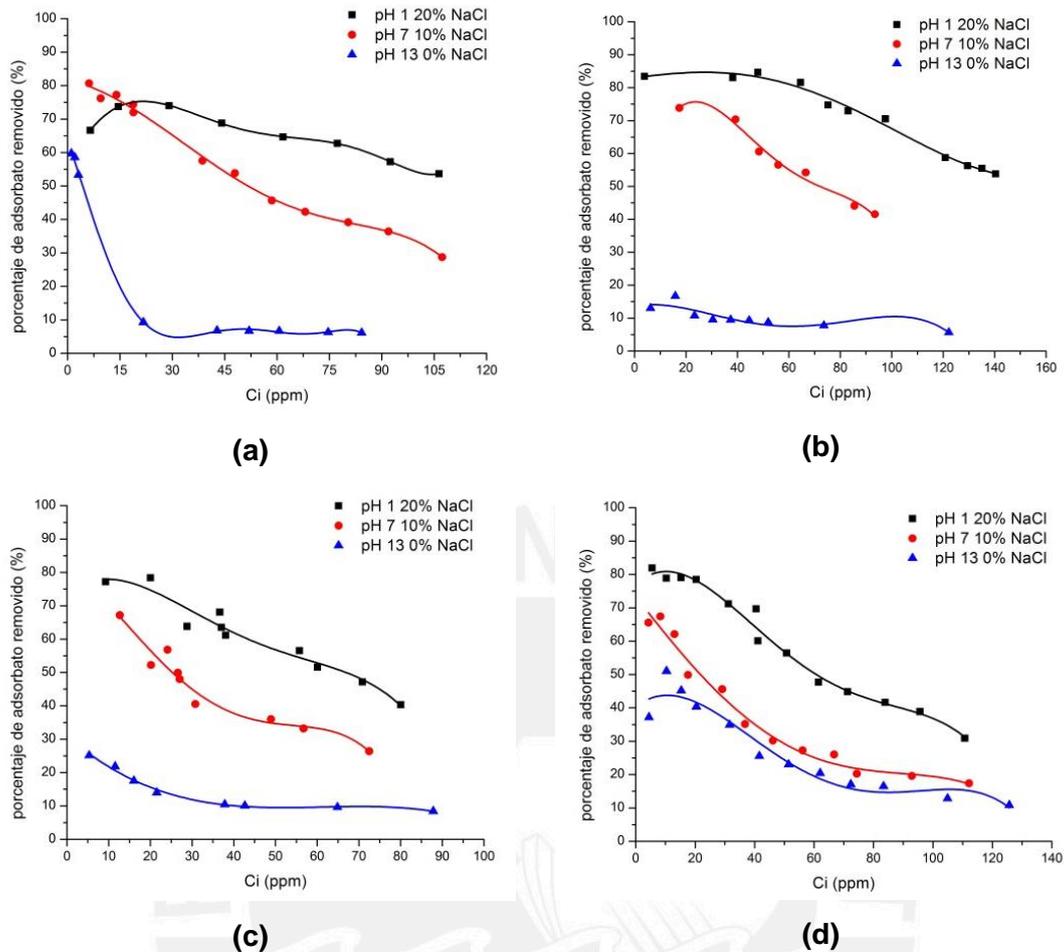


Figura 34. Variación del porcentaje de adsorción con la concentración inicial para los adsorbatos de estudio: (a) fenol, (b) 2-nitrofenol, (c) 4-nitrofenol y (d) 2,4-dinitrofenol, en distintas condiciones de pH y fuerza iónica.

F) Efecto en conjunto de las variables

El efecto conjunto de las variables se realiza en base a los valores de los coeficientes cruzados obtenidos en las ecuaciones de tres niveles. Para ello, solo se tomaron en cuenta los modelos de adsorción de 2-nitrofenol y 2,4-dinitrofenol puesto que ellos presentan los coeficientes de regresión más altos.

El efecto del pH y la fuerza iónica (x_1x_2), es pequeño comparado con los demás coeficientes, lo que se traduce en una independencia entre estas variables. En las ecuaciones de regresión (Tabla 10 a 17) se ha encontrado que el coeficiente es siempre negativo, esto se debe a que a valores altos de fuerza iónica ($x_1 > 0$) y pH ácido ($x_2 < 0$), el término es positivo lo que aumenta el valor de la capacidad de adsorción.

El efecto conjunto del pH y la concentración inicial del adsorbato (x_2x_3) es el coeficiente que tiene el mayor efecto, debido que tiene el valor de t Ratio más alto (en valor

absoluto). Esto se explica porque el pH determina la protonación o desprotonación de los adsorbatos de estudio, y esto, a su vez, depende de la concentración inicial de los adsorbatos. En las ecuaciones de regresión (Tablas 11, 13, 15 y 17) se ha encontrado que este coeficiente (x_2x_3) es siempre negativo, exceptuando para el fenol donde es positivo y con un valor cercano a 0. Esto significa que el producto de los dos factores debe dar un valor negativo. Por lo tanto, la adsorción se ve favorecida en condiciones con una mayor concentración ($x_3 > 0$) y en condiciones ácidas ($x_1 < 0$) el efecto final es el aumento de la capacidad de adsorción. También se obtendría un efecto positivo final al trabajar en condiciones básicas ($x_1 > 0$) y con concentración inicial baja ($x_3 < 0$).

Por último, está el efecto conjunto de la fuerza iónica y la concentración inicial de adsorbato (x_1x_3). En este caso, la concentración de los adsorbatos se ve influenciada por la presencia de los electrolitos (efecto de salting-out). En las ecuaciones de regresión (Tablas 11, 13, 15 y 17) se ha encontrado que este efecto es siempre positivo puesto que con una concentración inicial elevada ($x_3 > 0$) y alta fuerza iónica ($x_1 > 0$) se obtiene una mayor capacidad de adsorción.

5.2.5. Isotermas de adsorción y modelamiento

Una vez encontradas las mejores condiciones para la adsorción (tabla 18), se realizó el estudio de las isotermas de adsorción con el objetivo de verificar los resultados encontrados.

El comportamiento de la interfaz sólido – líquido, se obtuvo graficando a temperatura constante la capacidad de adsorción (q_e) en el equilibrio, en función de la concentración del adsorbato en el equilibrio (C_e), originando una isoterma de adsorción. Las figuras 35 a 38 muestran las isotermas de adsorción de los cuatro adsorbatos. Para ello se realizaron isotermas de adsorción en tres diferentes condiciones: óptimas (pH = 1, 20%NaCl), medias (pH = 7, 10%NaCl) y bajas (pH = 13, 0%NaCl) para los 4 adsorbatos.

Además, los valores experimentales de las isotermas se correlacionaron con los modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich, Redlich-Peterson y Elovich. Las tablas 22 a 25 muestran los valores de los coeficientes de correlación (R^2), el valor de Chi cuadrado no lineal (χ^2) y los parámetros de cada modelo.

A) Estudio de las isotermas de adsorción de fenol en CNF

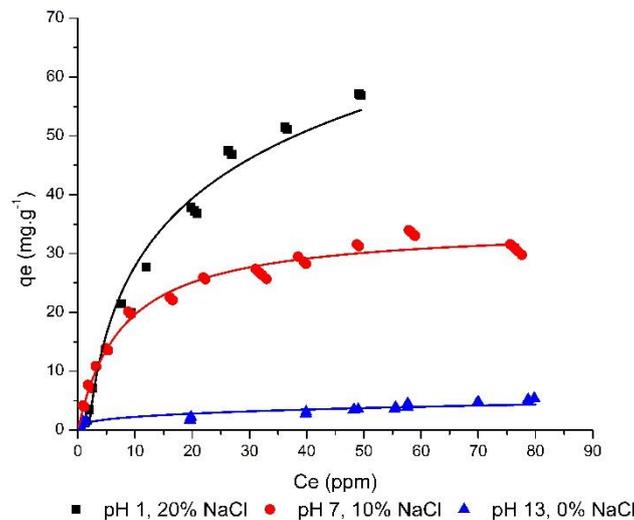


Figura 35. Isotermas de adsorción de fenol utilizando CNF en diferentes condiciones de pH y fuerza iónica.

El modelo de Temkin se ajustó a la isoterma de adsorción de fenol a pH 1 y 20%NaCl, con un alto valor de $R^2 = 0,97$ pero con un valor alto de $\chi^2 = 27,90$, debido a esto, este modelo no representa el mejor ajuste. Este modelo considera una desviación de la isoterma de Langmuir debido a heterogeneidades superficiales con una distribución de energía homogénea en la superficie. También se encontró un buen ajuste con el modelo de Freundlich ($R^2 = 0,96$, $\chi^2 = 0,89$). Debido a los parámetros de R^2 y χ^2 , este último modelo correlaciona mejor la adsorción de fenol bajo estas condiciones y se relaciona con adsorción sobre una superficie heterogénea, en donde los sitios de adsorción se encuentran agrupados en pequeñas áreas independientes y no equivalentes en energía. Esto último estaría en concordancia con las características de las CNF que presentan grupos superficiales oxigenados.

En cuanto a la adsorción a pH 7 y 10%NaCl (condiciones medias), se encontró el mejor ajuste ($R^2 = 0,99$, $\chi^2 = 0,29$) con el modelo de Langmuir. Según este modelo, los sitios activos de la superficie son energéticamente equivalentes y están homogéneamente distribuidos sobre ella. El ajuste hacia este modelo fue confirmado también por el modelo de Redlich-Peterson, donde se encontró un valor de $\beta = 1$, lo que quiere decir que el ajuste al modelo de Langmuir es correcto.

Por último, la adsorción a pH 13 y 0%NaCl (condiciones bajas) se encontró que todos los modelos tuvieron ajustes con coeficientes de correlación bajos ($R^2 < 0,9$). Sin embargo, los datos experimentales se ajustaron mejor con el modelo de Freundlich (R^2

= 0,90, $\chi^2 = 1,33$). Esto quiere decir que la adsorción ocurre sobre una superficie heterogénea.

Tabla 22. Parámetros y coeficientes de correlación para los modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich, Redlich-Peterson y Elovich para la adsorción de fenol utilizando CNF en diferentes condiciones de pH y fuerza iónica.

ISOTERMA DE FREUNDLICH					
Condiciones	R ²	n _F	K _F (mg.g ⁻¹ (L.mg ⁻¹) ^{1/n})	χ^2	
pH 1, 20%NaCl	0,96	1,2033	2,84	0,89	
pH 7, 10%NaCl	0,94	2,3115	5,79	1,27	
pH 13, 0%NaCl	0,90	3,1645	1,09	1,33	
ISOTERMA DE LANGMUIR					
Condiciones	R ²	q _{max} (mg.g ⁻¹)	K _L (L.mg ⁻¹)	χ^2	
pH 1, 20%NaCl	0,80	2,61	0,02	0,47	
pH 7, 10%NaCl	0,99	4,52	0,13	0,29	
pH 13, 0%NaCl	0,86	0,43	0,09	53	
ISOTERMA DE ELOVICH					
Condiciones	R ²	q _m (mg.g ⁻¹)	K _E (L.mg ⁻¹)	χ^2	
pH 1, 20%NaCl	0,56	-92,76	-4,12E-03	251	
pH 7, 10%NaCl	0,92	-12,69	-1,13E-02	2756	
pH 13, 0%NaCl	0,71	1,32	4,45E-01	362	
ISOTERMA DE TEMKIN					
Condiciones	R ²	RT/b _T	K _T (L.g ⁻¹)	χ^2	
pH 1, 20%NaCl	0,97	16,67	0,54	27,90	
pH 7, 10%NaCl	0,98	6,94	1,56	1,98	
pH 13, 0%NaCl	0,82	0,69	5,25	1,25	
ISOTERMA DE REDLICH-PETERSON					
Condiciones	R ²	β	α (L.mg ⁻¹) ^{β}	K _{RP} (L.g ⁻¹)	χ^2
pH 1, 20%NaCl	0,75	0,78	2,64E-02	2,80	1,16
pH 7, 10%NaCl	0,99	1,00	1,29E-01	4,5	0,28
pH 13, 0%NaCl	0,86	1,00	8,68E-02	0,432	53,14
ISOTERMA DE DUBININ-RADUSHKEVICH					
Condiciones	R ²	B _{DR}	E(J.mol ⁻¹)	q _s (mg.g ⁻¹)	χ^2
pH 1, 20%NaCl	0,92	2,50E-06	446,84	40,08	1,65
pH 7, 10%NaCl	0,70	7,34E-07	825,40	23,84	7,01
pH 13, 0%NaCl	0,78	2,18E-07	1514,48	3,40	2,71

En general, se puede decir que la adsorción de fenol bajo distintas condiciones de pH y fuerza iónica ocurre en CNF de superficie mixta con una posible distribución de energía homogénea.

El orden en cuanto a la capacidad de adsorción según las condiciones de adsorción fue el siguiente: pH 1, 20%NaCl > pH 7, 10%NaCl > pH 13, 0%NaCl. Este orden se explica

mediante el efecto del pH y la fuerza iónica en la adsorción. Como ya se mencionó anteriormente, el pH tiene el efecto de protonar/desprotonar al adsorbato y este hace variar la electrofilicidad que es determinante en la adsorción. Por otro lado, el efecto de la fuerza iónica está relacionado con el efecto de salting out, que hace cambiar la solubilidad de las especies debido a la presencia de electrolitos en solución.

B) Estudio de las isothermas de adsorción de 2-nitrofenol en CNF

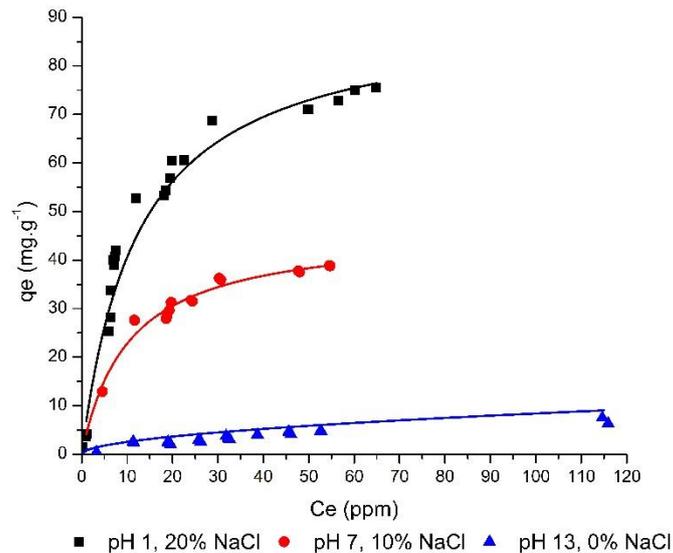


Figura 36. Isothermas de adsorción de 2-nitrofenol utilizando CNF en diferentes condiciones de pH y fuerza iónica.

La isoterma de adsorción de 2-nitrofenol en condiciones de pH 1, 20%NaCl (condiciones óptimas) tuvo un mejor ajuste hacia los modelos de Langmuir ($R^2 = 0,96$, $\chi^2 = 0,85$) y Temkin ($R^2 = 0,92$, $\chi^2 = 2,32$). Esto quiere decir que la adsorción ocurre en una superficie heterogénea pero con una distribución de energía homogénea en la superficie. La correlación con el modelo de Langmuir también se confirmó por el ajuste hacia el modelo de Redlich-Peterson con el que se encontró un valor de $\beta = 1$.

En condiciones de pH 7 y 10%NaCl (condiciones medias) el mejor ajuste se encontró también con el modelo de Langmuir ($R^2 = 0,99$, $\chi^2 = 0,09$). Bajo estas condiciones se podría predecir que la correlación se produce en centros activos energéticamente homogéneos. Esto también fue confirmado por el modelo de Redlich-Peterson, donde se encontró un valor de $\beta = 1$.

En condiciones de pH 13, 0%NaCl (condiciones bajas) el mejor ajuste se logró con el modelo de Freundlich ($R^2 = 0,90$, $\chi^2 = 1,93$). Esto quiere decir que la adsorción ocurre sobre una superficie heterogénea.

Tabla 23. Parámetros y coeficientes de correlación para los modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich, Redlich-Peterson y Elovich para la adsorción de 2-nitrofenol utilizando CNF en diferentes condiciones de pH y fuerza iónica.

ISOTERMA DE FREUNDLICH					
Condiciones	R ²	n _F	K _F (mg.g ⁻¹ (L.mg ⁻¹) ^{1/n})	χ ²	
pH 1, 20%NaCl	0,90	1,46	6,89	2,29	
pH 7, 10%NaCl	0,89	2,39	8,12	0,30	
pH 13, 0%NaCl	0,90	1,30	0,23	1,93	
ISOTERMA DE LANGMUIR					
Condiciones	R ²	q _{max} (mg.g ⁻¹)	K _L (L.mg ⁻¹)	χ ²	
pH 1, 20%NaCl	0,96	7,33	0,08	0,85	
pH 7, 10%NaCl	0,99	4,50	0,10	0,09	
pH 13, 0%NaCl	0,79	0,16	0,01	1,45	
ISOTERMA DE ELOVICH					
Condiciones	R ²	q _m (mg.g ⁻¹)	K _E (L.mg ⁻¹)	χ ²	
pH 1, 20%NaCl	0,61	-51,09	-2,40E-03	11805	
pH 7, 10%NaCl	0,80	-19,25	-7,75E-03	258	
pH 13, 0%NaCl	0,38	8,27	7,30E-01	25	
ISOTERMA DE TEMKIN					
Condiciones	R ²	RT/b _T	K _T (L.g ⁻¹)	χ ²	
pH 1, 20%NaCl	0,92	14,79	2,20	2,32	
pH 7, 10%NaCl	0,95	10,11	0,97	0,13	
pH 13, 0%NaCl	0,88	1,64	0,31	29053	
ISOTERMA DE REDLICH-PETERSON					
Condiciones	R ²	β	α (L.mg ⁻¹) ^β	K _{RP} (L.g ⁻¹)	χ ²
pH 1, 20%NaCl	0,96	1,000	8,05E-02	7,33	0,85
pH 7, 10%NaCl	0,99	1,000	9,74E-02	4,50	0,09
pH 13, 0%NaCl	0,79	1,000	1,48E-02	0,16	1,45
ISOTERMA DE DUBININ-RADUSHKEVICH					
Condiciones	R ²	B _{DR}	E(J.mol ⁻¹)	q _s (mg.g ⁻¹)	χ ²
pH 1, 20%NaCl	0,56	1,46E-07	1851,13	41,73	5,60
pH 7, 10%NaCl	0,94	4,39E-06	337,40	35,06	0,15
pH 13, 0%NaCl	0,87	5,24E-06	308,99	3,76	2,48

En general, las isotermas de adsorción de 2-nitrofenol bajo las distintas condiciones de pH y fuerza iónica se ajustan mejor a los modelos de Langmuir y Freundlich. Por lo tanto, al igual que en el caso del fenol, el ajuste permite concluir que las CNF poseen una superficie mixta, posiblemente con una distribución homogénea de energía.

El orden en cuanto a la capacidad de adsorción según las condiciones de adsorción fue el siguiente: pH 1, 20%NaCl > pH 7, 10%NaCl > pH 13, 0%NaCl. Este orden fue el mismo que el encontrado para el fenol y se explica mediante el efecto del pH y la fuerza iónica en la adsorción.

C) Estudio de las isotermas de adsorción de 4-nitrofenol en CNF

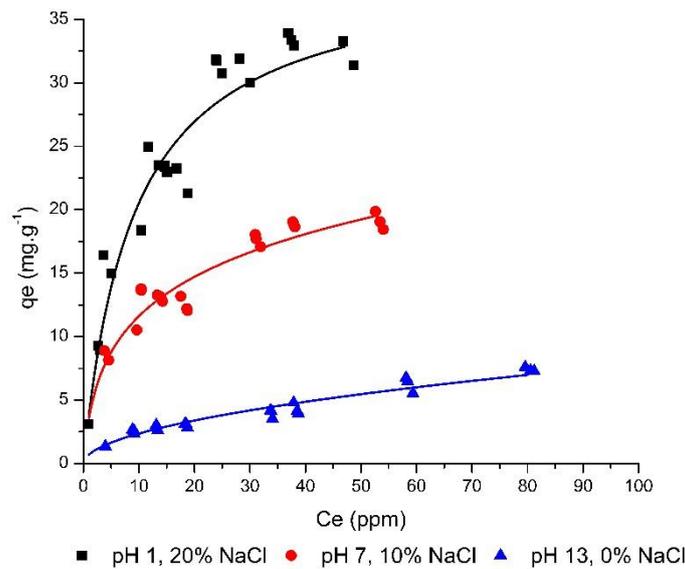


Figura 37. Isotermas de adsorción de 4-nitrofenol utilizando CNF en diferentes condiciones de pH y fuerza iónica.

La isoterma de adsorción de 4-nitrofenol a pH 1, 20%NaCl (condiciones óptimas) tuvo un mejor ajuste hacia el modelo de Langmuir ($R^2 = 0,96$, $\chi^2 = 0,37$) lo que indica que la adsorción ocurre en superficie homogénea. Para corroborar este resultado se realizó la correlación con el modelo de Redlich-Peterson, con el cual se encontró un valor de $\beta = 1$. Por lo tanto, la mejor correlación es hacia el modelo de Langmuir, lo que indicaría la presencia de centros energéticamente homogéneos.

En condiciones de pH 7 y 10%NaCl (condiciones medias) el mejor ajuste se encontró también hacia el modelo de Langmuir ($R^2 = 0,97$, $\chi^2 = 0,34$). Por lo tanto, bajo estas condiciones los centros activos siguen siendo homogéneos. Sin embargo, el valor encontrado de $\beta = 0,77$ en la correlación con el modelo de Redlich-Peterson indica que la superficie presenta cierto grado de heterogeneidad.

En condiciones de pH 13, 0%NaCl (condiciones bajas) el mejor ajuste se logró con el modelo de Freundlich ($R^2 = 0,95$, $\chi^2 = 0,27$). Esto quiere decir que la adsorción ocurre sobre una superficie heterogénea, este mismo comportamiento se observó en el caso del fenol y 2-nitrofenol.

En general, las isotermas de adsorción de 4-nitrofenol bajo las distintas condiciones de pH y fuerza iónica se ajustan a los modelos de Langmuir, Freundlich y Redlich-Peterson. El ajuste a estos modelos permite confirmar las características superficiales de las CNF. El orden en cuanto a la capacidad de adsorción según las condiciones de adsorción fue el siguiente: pH 1, 20%NaCl > pH 7, 10%NaCl > pH 13, 0%NaCl, este orden fue el mismo que el encontrado con de los anteriores adsorbatos.

Tabla 24. Parámetros y coeficientes de correlación para los modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich, Redlich-Peterson y Elovich para la adsorción de 4-nitrofenol utilizando CNF en diferentes condiciones de pH y fuerza iónica.

ISOTERMA DE FREUNDLICH					
Condiciones	R ²	n _F	K _F (mg.g ⁻¹ (L.mg ⁻¹) ^{1/n})	χ ²	
pH 1, 20%NaCl	0,90	1,93	5,51	0,74	
pH 7, 10%NaCl	0,89	3,11	5,54	0,15	
pH 13, 0%NaCl	0,95	1,92	0,70	0,27	
ISOTERMA DE LANGMUIR					
Condiciones	R ²	q _{max} (mg.g ⁻¹)	K _L (L.mg ⁻¹)	χ ²	
pH 1, 20%NaCl	0,96	4,31	0,11	0,37	
pH 7, 10%NaCl	0,97	2,31	0,10	0,34	
pH 13, 0%NaCl	0,83	0,27	0,03	0,87	
ISOTERMA DE ELOVICH					
Condiciones	R ²	q _m (mg.g ⁻¹)	K _E (L.mg ⁻¹)	χ ²	
pH 1, 20%NaCl	0,76	-19,23	-9,60E-03	616	
pH 7, 10%NaCl	0,77	-7,86	-2,59E-02	18	
pH 13, 0%NaCl	0,69	5,08	5,74E-01	18	
ISOTERMA DE TEMKIN					
Condiciones	R ²	RT/b _T	K _T (L.g ⁻¹)	χ ²	
pH 1, 20%NaCl	0,92	8,25	1,34	4,56	
pH 7, 10%NaCl	0,88	4,45	1,45	0,17	
pH 13, 0%NaCl	0,86	1,93	0,35	3,04	
ISOTERMA DE REDLICH-PETERSON					
Condiciones	R ²	β	α (L.mg ⁻¹) ^β	K _{RP} (L.g ⁻¹)	χ ²
pH 1, 20%NaCl	0,96	1,00	0,11	4,31	0,37
pH 7, 10%NaCl	0,97	0,77	0,68	6,28	0,23
pH 13, 0%NaCl	0,83	0,00	0,00	0,27	5,16
ISOTERMA DE DUBININ-RADUSHKEVICH					
Condiciones	R ²	B _{DR}	E(J.mol ⁻¹)	q _s (mg.g ⁻¹)	χ ²
pH 1, 20%NaCl	0,73	6,47E-07	879,20	25,54	1,60
pH 7, 10%NaCl	0,58	2,41E-06	455,83	15,99	0,57
pH 13, 0%NaCl	0,60	4,54E-06	331,82	4,41	2,70

D) Estudio de las isotermas de adsorción de 2,4-dinitrofenol en CNF

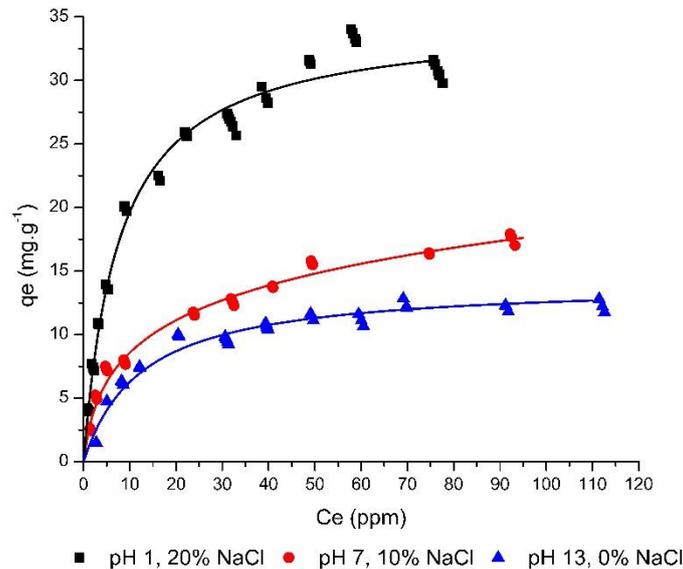


Figura 38. Isotermas de adsorción de 2,4-dinitrofenol utilizando CNF en diferentes condiciones de pH y fuerza iónica.

La isoterma de adsorción de 2,4-dinitrofenol a pH 1, 20%NaCl (condiciones óptimas) tuvo un mejor ajuste hacia los modelos de Langmuir ($R^2 = 0,99$, $\chi^2 = 0,29$) y Redlich Peterson ($R^2 = 0,99$, $\chi^2 = 0,29$). El modelo de Langmuir indica que bajo estas condiciones la superficie en la que se adsorbe el adsorbato es homogénea. El valor de $\beta = 1$ obtenido con el modelo de Redlich-Peterson confirma que el proceso de adsorción sigue el modelo de Langmuir. Ambos modelos tuvieron altos coeficientes de correlación así como valores de chi cuadrado bajos.

En condiciones de pH 7 y 10%NaCl (condiciones medias) se encontró un buen ajuste de los resultados experimentales con los modelos de Langmuir ($R^2 = 0,99$, $\chi^2 = 0,92$) y Freundlich ($R^2 = 0,94$, $\chi^2 = 0,59$) lo que indicaría que ambos modelos explican el proceso de adsorción. Para saber cuál de los dos modelos era el más acertado, se ajustaron los resultados experimentales al modelo de Redlich-Peterson. Este modelo tuvo incluso un coeficiente de correlación mayor a los anteriores ($R^2 = 1,00$) con un bajo valor de chi cuadrado ($\chi^2 = 0,73$) y un valor de $\beta = 0,78$. Esto significa que el ajuste se aproxima más al modelo de Langmuir. El valor de β es similar a los encontrados para el ajuste de la isoterma de fenol a pH 1, 20%NaCl ($\beta = 0,78$) y 4-nitrofenol a pH 7, 10%NaCl ($\beta = 0,774$). La isoterma de adsorción experimental a pH 13, 0%NaCl (condiciones bajas) tuvo un mejor ajuste hacia los modelos de Langmuir ($R^2 = 0,98$, $\chi^2 = 0,80$) y Redlich-Peterson. El ajuste hacia éste último también fue alto ($R^2 = 0,98$, $\chi^2 = 0,80$) y confirmó la mejor correlación lograda hacia el modelo de Langmuir, ya que $\beta = 1$. A partir del ajuste hacia

estos dos modelos se puede establecer que bajo estas condiciones, la adsorción se produce con una distribución homogénea de energía.

Tabla 25. Parámetros y coeficientes de correlación para los modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich, Redlich-Peterson y Elovich para la adsorción de 2,4-dinitrofenol utilizando CNF en diferentes condiciones de pH y fuerza iónica.

ISOTERMA DE FREUNDLICH					
Condiciones	R ²	n _F	K _F (mg.g ⁻¹ (L.mg ⁻¹) ^{1/n})	χ ²	
pH 1, 20%NaCl	0,94	2,31	5,79	1,27	
pH 7, 10%NaCl	0,94	2,42	2,98	0,59	
pH 13, 0%NaCl	0,79	2,18	1,86	2,13	
ISOTERMA DE LANGMUIR					
Condiciones	R ²	q _{max} (mg.g ⁻¹)	K _L (L.mg ⁻¹)	χ ²	
pH 1, 20%NaCl	0,99	4,52	0,13	0,29	
pH 7, 10%NaCl	0,99	1,67	0,09	0,92	
pH 13, 0%NaCl	0,98	1,13	0,08	0,80	
ISOTERMA DE ELOVICH					
Condiciones	R ²	q _m (mg.g ⁻¹)	K _E (L.mg ⁻¹)	χ ²	
pH 1, 20%NaCl	0,92	-12,69	-0,01	2756	
pH 7, 10%NaCl	0,95	-6,09	-0,05	51	
pH 13, 0%NaCl	0,65	6,11	0,11	84	
ISOTERMA DE TEMKIN					
Condiciones	R ²	RT/b _T	K _T (L.g ⁻¹)	χ ²	
pH 1, 20%NaCl	0,98	6,94	1,56	1,99	
pH 7, 10%NaCl	0,98	3,50	1,38	0,18	
pH 13, 0%NaCl	0,94	2,83	1,00	0,90	
ISOTERMA DE REDLICH-PETERSON					
Condiciones	R ²	β	α (L.mg ⁻¹) ^β	K _{RP} (L.g ⁻¹)	χ ²
pH 1, 20%NaCl	0,99	1,00	0,13	4,52	0,29
pH 7, 10%NaCl	1,00	0,78	0,42	3,51	0,73
pH 13, 0%NaCl	0,98	1,00	0,08	1,12	0,80
ISOTERMA DE DUBININ-RADUSHKEVICH					
Condiciones	R ²	B _{DR}	E(J.mol ⁻¹)	q _s (mg.g ⁻¹)	χ ²
pH 1, 20%NaCl	0,70	7,34E-07	825,40	23,84	0,29
pH 7, 10%NaCl	0,81	1,09E-06	676,90	12,58	0,73
pH 13, 0%NaCl	0,95	3,66E-06	369,41	10,58	0,80

En general, las isotermas de adsorción de 2,4-dinitrofenol bajo las distintas condiciones de pH y fuerza iónica se ajustan a los modelos de Langmuir y Redlich-Peterson. En base a ello, se puede decir que las CNF poseen una superficie homogénea con una posible distribución homogénea de energía. El ajuste hacia estos modelos permite concluir características de CNF que son distintas a las encontradas mediante los ajustes de las isotermas de adsorción de los otros adsorbatos. Por lo tanto, el ajuste es adecuado para

describir el proceso de adsorción pero no las características de las CNF. Estas son descritas mejor por el ajuste de las isothermas de los otros adsorbatos.

Además, el orden en cuanto a la capacidad de adsorción según las condiciones de adsorción fue el siguiente: pH 1, 20%NaCl > pH 7, 10%NaCl > pH 13, 0%NaCl. Este orden fue el mismo que el encontrado con los anteriores adsorbatos y se explica mediante el efecto del pH y la fuerza iónica en la adsorción.



VI. CONCLUSIONES

- En base a la caracterización fisicoquímica de las CNF se encontró que éstas resultaron ser materiales micro-mesoporosos con un área superficial (S_{BET}) de $120\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Por DRX se encontraron dos picos representativos de planos gráficos: d_{101} ($44,52^\circ$) y d_{002} ($25,76^\circ$). Se determinó la distancia interlaminar mediante la ley de Bragg ($d_{002}=0,3457$), que resultó ser similar a la del grafito ($d_{002}=0,335$) lo que permitió comprobar la pureza del material y el empaque efectivo de las láminas de grafeno en las CNF.
- Las micrografías SEM demostraron que las nanofibras se encuentran aglomeradas sin ningún ordenamiento aparente, relacionado posiblemente a la alta temperatura empleada en la síntesis (600°C).
- La titulación Boehm permitió determinar los grupos ácidos superficiales: fenólicos $12,22\pm 0,28$ $\text{mmolH}^+/\text{gCNF}$, lactónicos $6,47\pm 0,12$ $\text{mmolH}^+/\text{gCNF}$ y carboxílicos $0,89\pm 0,17$ $\text{mmolH}^+/\text{gCNF}$. Estos resultados fueron complementados mediante FTIR y ATR. La baja cantidad de grupos ácidos superficiales se corroboró con el punto de carga cero, que resultó ser $\text{pH}_{PZC} = 6,506$.
- Los tiempos de equilibrio encontrados mediante los ensayos cinéticos fueron: 250min para fenol, 300min para 4-nitrofenol y 2,4-dinitrofenol y 400min para 2-nitrofenol. El mejor ajuste de los resultados cinéticos se obtuvo con el modelo de pseudo segundo orden con altos valores de correlación ($R^2 > 0,97$) en todos los casos, lo que implicaría que la cinética depende solo de la condición de equilibrio en el proceso de adsorción y no se ve afectada por otros parámetros además del disolvente (agua).
- Se aplicó la metodología del diseño de experimentos de Box-Wilson con dos variables (pH y fuerza iónica) para todos los adsorbatos a dos diferentes concentraciones iniciales: 40ppm y 120ppm. Las funciones de regresión tuvieron factores de correlación elevados ($R^2 > 0,90$), lo que indicó que el modelo propuesto sirve para describir bien el proceso de adsorción. Las variables seleccionadas siguieron una misma tendencia en cuanto a su efecto en la adsorción, que se favorece en condiciones ácidas y de alta fuerza iónica.
- El efecto del pH se puede explicar por las modificaciones que este factor causa en la carga superficial de las CNF y la protonación o desprotonación de los adsorbatos, siendo este último el determinante. La adsorción se ve favorecida en condiciones ácidas posiblemente por un aumento de la electrofilicidad: la disminución de la

densidad electrónica π en los adsorbatos favorece las interacciones con los enlaces π deslocalizados en la superficie del carbono.

- El aumento de la fuerza iónica favorece el proceso de adsorción por el fenómeno de salting-out. Este fenómeno favorecería la difusión de los adsorbatos hacia zonas hidrofóbicas como la superficie del adsorbente, lo que aumenta la adsorción.
- En general, la capacidad de adsorción promedio (en diferentes condiciones de pH y fuerza iónica) tuvo el siguiente orden: 2,4-dinitrofenol ($23,39\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) > 4-nitrofenol ($19,68\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) > 2-nitrofenol ($18,29\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) > fenol ($7,09\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$). Este orden se encuentra directamente relacionado con la electrofilicidad del anillo bencénico, influida principalmente por la presencia de grupos nitro.
- En base al análisis matemático de estas funciones, se determinó que las condiciones de máxima adsorción para todos los adsorbatos fueron $\text{pH} = 1$ y $20\%\text{NaCl}$. Las condiciones menos favorables fueron $\text{pH} = 13$ y $0\%\text{NaCl}$ y las condiciones media $\text{pH} = 7$ y $10\%\text{NaCl}$.
- Se obtuvieron las isothermas de adsorción del fenol y nitrofenoles en las condiciones máximas ($\text{pH} 1$, $20\%\text{NaCl}$), mínimas ($\text{pH} 13$, $0\%\text{NaCl}$) e intermedias ($\text{pH} 7$, $10\%\text{NaCl}$) determinadas por el modelo factorial. Los resultados experimentales confirmaron esta misma tendencia.
- Las isothermas experimentales de la adsorción de fenol, 2-nitrofenol y 4-nitrofenol bajo las distintas condiciones de pH y fuerza iónica se ajustaron a los modelos de Langmuir, Freundlich y Redlich-Peterson. En base a ello, se puede decir que las CNF poseen una superficie mixta con una distribución homogénea de energía.
- Por último, las isothermas experimentales de la adsorción de 2,4-dinitrofenol bajo las distintas condiciones de pH y fuerza iónica se ajustan mejor al modelo de Langmuir. Este modelo falla al describir las características de las CNF, que se ajustan a las del modelo de Freundlich.
- En todos los casos, el orden en cuanto a la capacidad de adsorción según las condiciones de adsorción fue el siguiente: $\text{pH} 1$, $20\%\text{NaCl}$ (condiciones óptimas) > $\text{pH} 7$, $10\%\text{NaCl}$ (condiciones medias) > $\text{pH} 13$, $0\%\text{NaCl}$ (condiciones bajas), lo que muestra la efectividad del diseño factorial aplicado en el estudio de la adsorción de fenol y nitrofenoles empleando CNF.

VII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Liao, Q., Sun, J., Gao, L. The adsorption of resorcinol from water using multi-walled carbon nanotubes. *Colloids and Surfaces A*, **2008**, 312, 160–165
- [2] Ouglis-Hammache, F.; Hamaidi-Maouche, N.; Aissani-Benissad, F.; 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
- [3] United States Environmental Protection Agency, Ambient Water Quality for Nitrophenols, Office of Water, Regulations and Standards, Criteria and Standards Division, Washington DC, 1980
- [4] Ministerio del Ambiente del Perú. Decreto Supremo N° 002-2008-MINAM. (2008) 30 de julio
- [5] Zhang, H., Fei, C., Zhang, D., Tang, F. Degradation of 4-nitrophenol in aqueous medium by electro-Fenton method. *Journal of Hazardous Materials*, **2007**, 145, 227-232
- [6] Esplugas, S., Gimenez, J., Contreras, S., Pascual, E. and Rodriguez, M. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water Research*, **2002**, 36, 1034-1042
- [7] Alves Jorge, S.M., de Sene, J.J., de Oliveira Florentino A. Photoelectrocatalytic treatment of *p*-nitrophenol using Ti/TiO₂ thin-film electrode. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2005**, 174, 71-75
- [8] Ahmaruzzaman, Md. Adsorption of phenolic compounds on low cost adsorbents. *Advances in Colloid and Interface Science*, **2008**, 143, 48-67
- [9] Nevskaia, D.M., Castillejos-Lopez, E., Muñoz, V., Guerrero-Ruiz, A. Adsorption of Aromatic Compounds from Water by Treated Carbon Materials. *Environmental Science & Technology*, **2004**, 38, 5786-5796
- [10] Koubaissy, B., Jolly, G., Magnus, P. Adsorption and Competitive Adsorption on Zeolites of Nitrophenol Compounds Present in Wastewater. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2008**, 47, 9558–9565
- [11] Tang, D., Zheng, Z., Lin, K., Luan, J., Zhang, J. Adsorption of *p*-nitrophenol from aqueous solutions onto activated carbon fiber. *Journal of Hazardous Materials*, **2007**, 143, 49-56
- [12] Arasteh, R., Masoumi, M., Rashidi, A.M., Moradi, L., Samimi, V., Mostafavi, S.T. Adsorption of 2-nitrophenol by multi-wall carbon nanotubes from aqueous solutions. *Applied Surface Science*, **2010**, 256, 4447–4455

- [13] Serp, P. Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis. *Applied Catalysis A: General*, **2003**, 253, 337–358
- [14] Box, J.E.P., Wilson, K.B. On the experimental attainment of optimum conditions. *Journal of the Royal Statistical Society*, **1951**, 13, 1-45
- [15] Box, G.P. Estadística para investigadores, Barcelona : Reverté, 1999
- [16] Yang, K., Xing, B. Adsorption of Organic Compounds by Carbon Nanomaterials in Aqueous Phase: Polanyi Theory and Its Application. *Chemical Reviews*, **2010**, 110, 5989-6008
- [17] Lagergren, S. Zur Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, **1898**, 24, 1-39
- [18] Ho, Y., J. Adsorption characteristics of zinc-cyanide complexes by waste brewery biomass. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **2005**, 11, 478-479
- [19] Tan, I.A.W., Ahmad, A.L., Hameed, B.H. Adsorption isotherm, kinetics thermodynamics and desorption studies of 2,4,6-trichlorophenol on oil palm empty fruit bunch-based activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, 164, 473-482
- [20] Weber, W.J. Morris, J.C. Kinetics of Adsorption on carbon from solutions. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, **1963**, 89 31-59
- [21] Díaz, E., Ordóñez, S., Vega, S. Adsorption of volatile organic compounds onto carbon nanotubes, carbon nanofibers and high-surface –area graphites. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2007**, 305, 7-16
- [22] Paredes Doig, A.L., Estudio de la adsorción de compuestos aromáticos mediante carbón activado preparado a partir de la cáscara de castaña. Tesis de licenciatura en Ciencias con Mención en Química. Lima : Pontificia Universidad Católica del Perú, Facultad de Ciencias e Ingeniería, 2011
- [23] Giles, H., D’Silva, A., Easton, I. A general Treatment Classification of Solute Adsorption Isotherm, Part II, Experimental Interpretation. *Journal of Colloid and Interface Science*, **1974**, 47, 3-11
- [24] Lazo Cannata, J.C., Síntesis de nanoesferas de carbono y su aplicación como adsorbente 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
- [25] Temkin, M.I., Pyzhev, V. Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst. *Acta Physicochimica URSS*, **1940**, 12, 327-356
- [26] Gunay, A.; Arslankaya, E.; Tosun, I. Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: adsorption equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, **2007**, 146, 362–371

- [27] Hamdaoui, O., Naffrechoux, E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. *Journal of Hazardous Materials*, **2007**, 147, 381-394
- [28] Fen-Chin, W., Bing-Lan, L., Keng-Tung, W., Ru-Ling, T., A new linear form analysis of Redlich-Peterson isotherm equation for the adsorption of dyes. *Chemical Engineering Journal*, **2010**, 162, 21-27
- [29] Balandin, A. *Nature Materials*, **2011**, 10, 569–581
- [30] De Jong, K.P., Geus, J.W. Carbon Nanofibers: Catalytic Synthesis and Applications. *Catalysis Reviews, Science and Engineering*, **2000**, 42, 481-510
- [31] Snoeck, J.W., Froment, G.F., Fowles, M. Kinetic Study of the Carbon Filament Formation by Methane Cracking on a Nickel Catalyst. *Journal of Catalysis*, **1997**, 169, 250-262
- [32] Skaf, D.W., Smith, M.A., Brodwater, K.C., Gandhi, M.N., DeBiase, A.R., Zoelle, A.J. Adsorption of Four Representative Biological Compounds onto Graphite Nanofibers. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **2012**, 51, 8286-8292
- [33] Verschueren, K., Handbook of Environmental data on organic chemicals Hoboken, N.J. : John Wiley & Sons, 2009
- [34] Agency for Toxic Substances & Disease Registry: Public Health Statement for Phenol. Disponible en http://www.astdr.cdc.gov/es/phs/es_phs115.html
- [35] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th ed.; Boca Raton, FL: CRC Press, 2005.
- [36] Fortuny, J., Font, A., Fabregat, B. Wet air oxidation of phenol using active carbon as catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, **1998**, 19, 165-173
- [37] Jiménez, V.; Nieto-Márquez, A.; Díaz, J.A.; Romero, R.; Sánchez, P., Valverde, J.L.; Romero, A. Pilot Plant Scale Study of the Influence of the Operating Conditions in the Production of Carbon Nanofibers. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2009**, 48, 8407–8417
- [38] Kujawski, W., Warszawski, A., Ratajczak, W., Porbski, T., Capata, W., Ostrowska, I. Removal of phenol from wastewater by different separation techniques. *Desalination*, **2004**, 163, 287-296
- [39] Kumar, A., Kumar, S., Kumar, S., Gupta, D. Adsorption of phenol and 4-nitrophenol on granular activated carbon in basal salt medium: Equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, **2007**, 147, 155-166
- [40] Beker, U., Ganbold, B., Dertli, H., Durunoğlu Gülbayir, D. Adsorption of phenol by activated carbon: Influence of activation methods and solution pH. *Energy Conversion and Management*, **2010**, 51, 235-240

- [41] Yang, K., Wu, W., Jing, Q., Zhu, L. Aqueous Adsorption of Aniline, Phenol, and their Substitutes by Multi-Walled Carbon Nanotubes. *Environmental Science & Technology*, **2008**, 42, 7931–7936
- [42] Pan, B., Xing, B. Competitive and Complementary Adsorption of Bisphenol A and 17 α -Ethinyl Estradiol on Carbon Nanomaterials. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **2010**, 58, 8338–8343
- [43] Perry, J.H. Chemical engineers' handbook, New York : McGraw-Hill, 1963
- [44] Syan E. Ultrasound-assisted preparation of activated carbon from alkaline impregnated hazelnut shell: an optimization study on removal of Cu²⁺ from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, **2006**, 115, 213-218
- [45] Zhao, H., Tonkyn, R.G., Barlow, S.E., Peden, C., Koel, B. E. Fractional Factorial Study of HCN Removal over a 0.5% Pt/Al₂O₃ Catalyst: Effects of Temperature, Gas Flow Rate, and Reactant Partial Pressure. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2006**, 45, 934–939
- [46] Srivastava, V., Mall, I.D., Mishra, I.M. Multicomponent Adsorption Study of Metal Ions onto Bagasse Fly Ash Using Taguchi's Design of Experimental Methodology. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2007**, 43, 5697-5706
- [47] Lima, E., Royer, B., Vaggetti, J., Brasil, J., Simona, N., Santos, A., Pavan, F., Dias, S., Benvenuti, E., da Silva, E. Adsorption of Cu(II) on *Araucaria angustifolia* wastes: Determination of the optimal conditions by statistic design of experiments. *Journal of Hazardous Materials*, **2007**, 140, 211–220
- [48] Öztürk, N., Kavak, D. Boron removal from aqueous solutions by batch adsorption, onto cerium oxide using full factorial design. *Desalination*, **2008**, 223, 106–112
- [49] El Hannafi, N., Boumakhla, M. A., Berrama, T., Bendjama, Z. Elimination of phenol by adsorption on activated carbon prepared from the peach cores: modeling and optimization. *Desalination*, **2008**, 223, 264-268
- [50] Hamaidi-Maouch, N., Bourouina-Bacha, S., Oughlis-Hammache, F. Design of Experiments for the Modeling of the Phenol Adsorption Process. *Journal of Chemical & Engineering Data*, **2009**, 54, 2874-2880
- [51] Guijarro-Aldaco, A., Hernández-Montoya, V., Bonilla-Petriciolet, A., Montes-Morán, M.A., Mendoza-Castillo D.I. Improving the Adsorption of Heavy Metals from Water Using Commercial Carbons Modified with Egg Shell Wastes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2011**, 50, 9354–9362
- [52] Yahiaoui, I., Belattaf, A., Aissani-Benissad, F., Yahia Cherif, L. Full Factorial Design Applied to a Biosorption of Lead(II) Ions from Aqueous Solution Using Brewer's Yeast (*Saccharomyces cerevisiae*). *Journal of Chemical & Engineering Data*, **2011**, 56, 3999–4005

- [53] Liu, Q., Zheng, T., Wang, P., Jiang, J., Li, N. Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers. *Chemical Engineering Journal*, **2010**, 157, 348–356
- [54] Lazo-Cannata, J.C., Nieto-Márquez, A., Jacoby, A., Paredes-Doig, A.L., Romero, A., Sun-Kou, M., Valverde, J.L. Adsorption of phenol and nitrophenols by carbon nanospheres: Effect of pH and ionic strength. *Separation and Purification Technology*, **2011**, 80, 217–224
- [55] Martín Martínez, J. M. Adsorción física de gases y vapores por carbones. Secretariado de Publicaciones de la Universidad de Alicante, Alicante – España. 1990
- [56] Babić, B.M., Milonjić, S.K., Polovina, M.J., Kaludierovic, B.V. Point of zero charge and intrinsic equilibrium constants of activated carbon cloth. *Carbon*, **1999**, 37, 477–481
- [57] Cárdenas-López, C., Camargo, G., Giraldo, L., Moreno-Piraján, J.C. Design of an adsorbent employing activated carbon fiber to remove lead. *Eclética Química*, **2007**, 32, 61-72.
- [58] Si, Y; Samulski, E. T., Synthesis of Water Soluble Graphene. *Nano Letters*, **2008**, 8, 1679-1682.
- [59] Park, C.; Baker, R. T. K. Catalytic behavior of graphite nanofiber supported nickel particles. 2. The influence of the nanofiber structure. *Journal of Physical Chemistry B*, **1998**, 102, 5168-5177.
- [60] 41-1487 Carbon Graphite-2H, JCPDS – International Centre for Diffraction Data, 2000.
- [61] Hernadi, K.; Fonseca, A.; Nagy, J. B.; Bernaerts, D.; Lucas, A. A. Optimization of catalytic production and purification of buckytubes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **1996**, 107, 159.
- [62] Rodríguez Reinoso, F. (1998). Carbón Activado. Elsevier Science and Technology Books, Agosto 2006. Disponible en: <http://www.prof.uniandes.edu.co/~infquimi/revista01/id67.htm>. Fecha de consulta: 23-08-2013.
- [63] Zhao, D., Wan, Y., Zhou, W. Ordered Mesoporus Materials, Wienheim: Wiley-VCH Verlag & Co., 2013 p.140
- [64] Okhovat, A.; Ahmadpour, A.; Ahmadpour, F.; 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
- [65] Badosz, T. J., Jagiełło, J. Schwarz, J.A. Effect of Surface Chemistry on Sorption of Water and Methanol on Activated Carbons. *Langmuir*, **1996**, 12, 6480-6486.

- [66] Tan, I.A.W. Ahmad, A.L. Hameed, B.H. Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of 2, 4, 6-trichlorophenol on oil palm empty fruit bunch-based activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, 164, 473–482
- [67] Foo, K.Y. Hameed, B.H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, **2010**, 156, 2–10
- [68] Cheung, W.H., Szeto, Y.S., McKay, G., Intraparticle diffusion processes during acid dye adsorption onto chitosan. *Bioresource Technology*, **2007**, 98, 2897-2904
- [69] Jaoui, M., Achard C., Rogalski, M. Solubility as a Function of Temperature of Selected Chlorophenols and Nitrophenols in Aqueous Solutions Containing Electrolytes or Surfactants. *Journal of Chemical & Engineering Data*, **2002**, 47, 297-303
- [70] Fedorov, M., Arif, R., Frolov, A., Kolar, M., Romanova, A., Rozhin, A. Salting out in organic solvents: a new route to carbon nanotube bundle engineering. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2011**, 13, 12399-12402
- [71] Sharan, R.; Singh, G.; Gupta, S.K. Adsorption of phenol from Aqueous Solution onto Fly Ash from a Thermal Power Plant. *Adsorption Science & Technology*, **2009**, 27, 267-279.
- [72] Chen, A. Chen, S. Biosorption of azo dyes from aqueous solution by glutaraldehyde-crosslinked chitosans. *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, 272, 1111–1121
- [73] Chen, A. Liu, S. Chen, C. Chen, C. Comparative adsorption of Cu (II), Zn (II), and Pb (II) ions in aqueous solution on the crosslinked chitosan with epichlorohydrin. *Journal of Hazardous Materials*, **2008**, 158, 184–191
- [74] Efremenko, I., Sheintuch, M., Predicting Solute Adsorption on Activated Carbon: Phenol. *Langmuir*, **2006**, 22, 3614–3621