

Adsorción de Cr(III) desde solución acuosa sobre carbones activados obtenidos de residuos de Zea mays

Rafael Fonseca², Liliana Giraldo¹, Juan Carlos Moreno-Piraján²

¹Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Colombia. Sede Bogotá. Carrera 30 No 45-03, Bogotá Colombia. ²Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Grupo de Investigación en Sólidos Porosos y Calorimetría. Universidad de los Andes. Carrera 1 No 18A-10, Bogotá, Colombia.

Adsorció de Cr (III) en solució aquosa sobre carbons activats obtinguts de residus de Zea mays

Absorption of Cr (III) in aqueous solution on activated carbons derived from waste Zea mays

Recibido: 27 de noviembre de 2012; última revisión: 25 de marzo de 2014; aceptado: 14 de abril de 2014

RESUMEN

Se prepararon carbones activados a partir de tuza de maíz por activación con CO₂ a diferentes tiempos de activación y su comportamiento en la adsorción de Cr(III) desde solución acuosa se comparó con el material natural que tiene propiedades adsorbentes.

Los materiales carbonosos se caracterizaron por adsorción de N₂ y se obtuvieron valores de área superficial entre 327 y 1120 m²g⁻¹, con una distribución de porosidad entre microporos y mesoporos, que favorece la adsorción del ion Cr(III).

Se realizó la adsorción del ion metálico desde solución acuosa a un pH de 5 y los resultados experimentales se ajustaron a los modelos de Langmuir y Freundlich, encontrando un mejor ajuste para el primer modelo con valores para la capacidad máxima de adsorción entre 34,45 y 84,64 mgg⁻¹.

Se determinaron las entalpías de inmersión de los carbones activados en las soluciones con diferentes concentraciones de Cr(III), con valores entre 10 y 37 Jg⁻¹, que indican la variación de la entalpía con la presencia del ion metálico en la solución.

Palabras clave: Residuos de maíz; carbón activado; isoterma de adsorción; entalpías de inmersión.

SUMMARY

Activated carbons were prepared from corn cob by activation with CO₂ and different activation times and the Cr(III) adsorption behavior from aqueous solution was compared with the natural material that have adsorbent properties.

The carbonaceous materials were characterized by N₂ adsorption and surface area values obtained are between 327 and 1120 m²g⁻¹, with a distribution of porosity between micropores and mesopores, which favors adsorption of ion Cr(III).

The metal ion adsorption from aqueous solution at pH 5 was realized and experimental results were consistent with the Langmuir and Freundlich models, finding a best fit to the first model, with values for maximum adsorption capacity between 34.45 and 84.64 mgg⁻¹.

The immersion enthalpies of the activated carbons in solutions with different concentrations of Cr(III) were determined, with values between 10 and 37 Jg⁻¹ which indicate the enthalpy variation with the presence of the metal ion in solution.

Keywords: Corn residues; activated carbon; adsorption isotherms; immersion enthalpies.

RESUM

Es van preparar carbons activats a partir de tuza de blat de moro per activació amb CO₂ a diferents temps d'activació i el seu comportament en l'adsorció de Cr(III) en solució aquosa es va comparar amb el material natural que té propietats adsorbents.

Els materials carbonosos es van caracteritzar per l'adsorció de N₂ i es van obtenir valors d'àrea superficial entre 327 i 1.120 m²g⁻¹, amb una distribució de porositat entre microporos i mesoporos, que afavoreix l'adsorció de l'ió Cr(III).

Es va realitzar l'adsorció de l'ió metàl·lic en solució aquosa a un pH de 5 i els resultats experimentals es van ajustar als models de Langmuir i Freundlich, trobant un millor ajust per al primer model amb valors per a la capacitat màxima d'adsorció entre 34,45 i 84,64 mgg⁻¹. Es van determinar les entalpies d'immersió dels carbons activats en les solucions amb diferents concentracions de Cr(III), amb valors entre 10 i 37 Jg⁻¹, que indiquen la variació de l'entalpia amb la presència de l'ió metàl·lic en la solució.

Paraules clau: Residus de blat de moro; carbó activat; isoterma d'adsorció; entalpies d'immersió.

INTRODUCCIÓN

El maíz es uno de los alimentos básicos para la población latinoamericana, su nombre científico es *Zea mays*, y su consumo genera varios residuos entre estos el soporte de los granos de maíz que se conoce con varios nombres, particularmente en Colombia, como tuza del maíz. Este es un residuo poroso que tal como se obtiene de la planta posee propiedades adsorbentes que se pueden aumentar si se le realizan activaciones físicas o químicas ⁽¹⁻⁵⁾; ya que la tuza del maíz está constituida por material polimérico principalmente celulosa y hemicelulosa, que proporciona un contenido de carbono que la hace un precursor adecuado para la preparación de carbones activados ⁽⁶⁾.

Los subproductos y residuos agrícolas se producen en grandes cantidades, tienen bajo costo y representan un problema de disposición, por lo anterior se usan en la preparación de carbones activados de origen vegetal ^(7,8). La transformación de los residuos agrícolas se lleva a cabo por aumento en la temperatura, que produce la fragmentación de los polímeros de celulosa y lignina durante la carbonización, y se presenta el entrecruzamiento de las cadenas transformadas y como el producto es cada vez más rico en carbono, aumenta su rigidez y se crea porosidad ^(9, 10).

Buena parte de los precursores utilizados para la preparación industrial de carbones activados corresponde a materiales lignocelulósicos y el conocimiento de la influencia de las variables de operación como: velocidad de calentamiento, flujo de gas, temperatura y tiempo de tratamiento, en los procesos de carbonización y activación puede permitir obtener el carbón activado adecuado al proceso en el que éste se requiere ⁽¹¹⁾.

La contaminación con metales tóxicos de fuentes hídricas por efluentes de diferentes industrias tales como: metalúrgica, química, pintura, textil, papelería, refinamiento de crudo, petroquímica, cuero, fertilizantes, pesticidas y otras industrias, se ha convertido en una problemática ambiental de alto impacto. La importancia en el tratamiento de este tipo de residuos radica en la habilidad de los metales en acumularse en sedimentos y tejidos de organismos y consecuentemente incorporarse en cadenas alimenticias ^(12,13). El Cromo que es el metal que se adsorbe en los carbones activados preparados en este estudio, generalmente se presenta en forma trivalente y un alto porcentaje del cromo hexavalente se debe a actividades humanas; el cromo en medio ácido se encuentra como ión dicromato, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, conocido por su capacidad oxidante, sin embargo al pH de las aguas naturales se encuentra la especie cromato CrO_4^{2-} . Como resultado de la reducción la especie Cr(VI) , se transforma en Cr(III) el cual al pH de las aguas naturales precipita como hidróxido, Cr(OH)_3 que se suspende en las aguas, pero si el pH es menor a 5 el ión Cr(III) no precipita sino que se mantiene en solución ^(7, 14).

Las determinaciones de la entalpía de inmersión del carbón activado en diferentes líquidos, proporcionan una medida directa de la energía involucrada en el proceso, que no sólo se relaciona con el área de la superficie disponible al líquido, sino también a la interacción específica entre la superficie sólida y el líquido de inmersión, permitiendo conocer el valor de la entalpía como una propiedad termodinámica que caracteriza la interacción sólido-líquido ^(15, 16). En este trabajo se preparan muestras de carbones activados obtenidos a partir de tuza de maíz por activación térmica con CO_2 a diferentes tiempos de activación; el sólido

original y los carbones activados se caracterizan por adsorción de nitrógeno para obtener los valores de área superficial y volumen de poros. Los carbones activados se usan en la adsorción de Cr(III) desde solución acuosa y los datos experimentales se ajustan a los modelos de Freundlich y Langmuir. Se determinan también las entalpías de inmersión de los carbones activados en soluciones de diferente concentración del metal para conocer la intensidad de la interacción energética de la superficie de los sólidos con la solución.

MATERIALES Y METODOS

Análisis Proximal y Termogravimétrico TG-DTA del precursor

Se determinaron las curvas TG-DTA para evaluar el contenido de volátiles ligeros del material de partida y la temperatura a la cual se produce el rompimiento y la descomposición de las moléculas más inestables ⁽¹⁷⁾. Para realizar el análisis termogravimétrico de la tuza de maíz (muestra que se denomina TM0), se tomó una muestra de 20 mg del sólido sobre la que se hace pasar un flujo de nitrógeno de 100 mL min^{-1} , a una velocidad de calentamiento de 5 K min^{-1} y se llevó hasta una temperatura final de 1273 K . El análisis se realizó en un equipo TG-DSC Netzsch STA 409 PC.

Con respecto al análisis proximal de la tuza de maíz, la determinación de humedad del sólido se realiza de acuerdo con la norma ASTM 2867 revisión 2004. La determinación del contenido de materia volátil de las muestras se realiza de acuerdo con la norma ASTM 5832 revisión 2003. El contenido total de cenizas se determina de acuerdo con la norma ASTM 2866 revisión 2004. El contenido de carbono fijo se determina por diferencia respecto a los otros ensayos del análisis proximal.

Preparación de los carbones activados

La tuza de maíz se muele hasta un tamaño de partícula de 3 mm, luego se seca a una temperatura de 383 K durante 6 horas, esta muestra se denomina TM0. La tuza molida se carboniza en un horno tubular de acero inoxidable con un calentamiento progresivo de 5 K min^{-1} hasta 723 K durante 4 horas en atmósfera de nitrógeno. Diferentes porciones del carbonizado se activan con CO_2 a temperatura de 1123 K durante dos, cuatro y ocho horas, para obtener tres carbones activados con diferentes características texturales que se denominan TM2, TM4 y TM8 respectivamente.

Determinación de la Acidez Total

El parámetro de acidez total fue evaluado por el método de Boehm ⁽¹⁸⁾, para esto se pesaron 100 mg de cada muestra y se adicionaron a 50 mL de una solución $0,1 \text{ M}$ de NaOH . Las mezclas se mantuvieron a una temperatura de 298 K y agitación constantes durante 5 días, al finalizar este tiempo de equilibrio se toma una alícuota de 10 mL de la solución sobrenadante y se titula con una solución de HCl previamente estandarizada.

Efecto del pH de la solución en la adsorción de iones Cr(III)

Para estudiar el efecto del pH sobre la cantidad adsorbida de los iones se colocan 50 mL de las respectivas soluciones a una concentración 100 mg L^{-1} del ion Cr(III) en contacto con 200 mg de cada carbón activado, y se realizan

los ensayos en un rango de pH de 2 a 6 con un ajuste inicial de pH permitiendo una variación espontánea del mismo.

Determinación de isotermas de adsorción de Cr(III) desde solución acuosa

Los datos de las isotermas de adsorción del ion Cr(III) se obtienen al poner en contacto 100 mg de cada carbón activado con un volumen de 25 mL de soluciones del ion metálico de concentraciones iniciales conocidas en un rango de 20 a 500 mgL⁻¹, con ajuste de pH a un valor de 5, en un recipiente de vidrio con capacidad de 50 mL con tapa esmerilada a 298 K por 96 horas. La concentración de los iones en equilibrio se determina en un equipo de absorción atómica Analyst 300-Perking Elmer, previa curva de calibración ⁽¹⁹⁾.

Determinación de la entalpía de inmersión.

Para determinar las entalpías de inmersión de los carbones activados en soluciones de Cr(III), entre 10 y 100 mgL⁻¹, se usa un microcalorímetro de conducción de calor con una celda calorimétrica en acero inoxidable ⁽²⁰⁾. Se colocan en la celda alrededor de 10 mL de la solución, que se ha mantenido en un termostato a 298 K; se pesa una muestra del carbón activado del orden de 50 a 100 mg y se coloca dentro de la celda calorimétrica en una ampollita de vidrio, se ensambla el microcalorímetro. Cuando el equipo alcanza una temperatura de 298 K, se inicia el registro de potencial de salida por un periodo de aproximadamente 15 minutos tomando lecturas de potencial cada 20 segundos, se procede a realizar el rompimiento de la ampollita de vidrio, se registra el efecto térmico generado y se continúa con las lecturas de potencial por aproximadamente 15 minutos más, finalmente se calibra eléctricamente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La tuza de maíz es un precursor adecuado para obtener carbones activados, ya que cumple con los requisitos de tener un alto contenido de carbono fijo y de materia volátil, alta densidad de empaquetamiento y bajo contenido de cenizas. En la Tabla 1 se presentan los resultados obtenidos en la determinación del análisis proximal de la tuza de maíz, TM0.

Tabla 1. Análisis proximal de la tuza de maíz

Precursor	% Humedad	% Materia volátil	% Cenizas	% Carbono fijo
TM0	12,4	75,6	3,5	8,5

Los resultados obtenidos muestran un bajo contenido de cenizas, y un alto contenido de volátiles, de 75,6 % que asegura una descomposición y reorganización del material una vez se someta a tratamientos térmicos, valores semejantes se han obtenido para cuesco de palma de aceite utilizado en la obtención de carbón activado ⁽²¹⁾.

En la Figura 1 se presenta las curvas obtenidas en la determinación del análisis termogravimétrico, TG, y el análisis térmico diferencial, DTA, del material precursor.

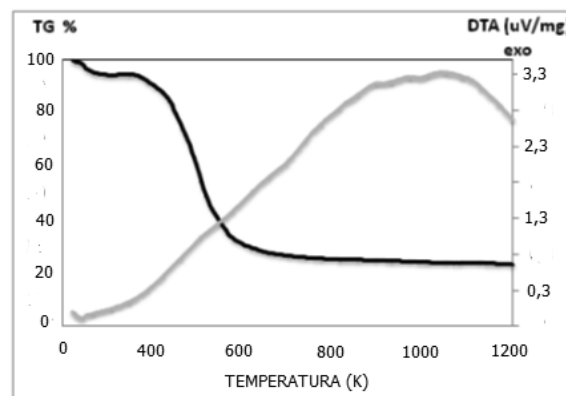


Figura 1. Curvas de TGA y DTA para la tuza de maíz que se usa como precursor de los carbones activados obtenidos

En la curva TGA se observa que no hay cambio significativo en el peso del material hasta 400 K; a medida que aumenta la temperatura se produce la liberación de especies adsorbidas en la tuza de maíz, que produce una pérdida de peso de alrededor de 10 %, seguido por la descomposición de la hemicelulosa, entre 300 y 533 K y la celulosa, entre 500 y 620 K; se observa que se produce un cambio fuerte en el peso entre 400 y 700 K, que corresponde a un cambio típico de materiales lignocelulósicos, como por ejemplo la cáscara de coco ⁽²²⁾ y el bambú ⁽²³⁾ y finalmente se descompone la lignina a temperaturas cercanas a 770 K.

Con la información anterior se escogen las temperaturas para realizar la carbonización y activación del precursor y obtener los carbones activados. En la Figura 2 se muestran las isotermas de adsorción de N₂ determinadas para el material de partida, muestra TM0 y el carbón activado con CO₂ durante 8 horas de activación, que corresponden a los sólidos con la menor y mayor adsorción de nitrógeno.

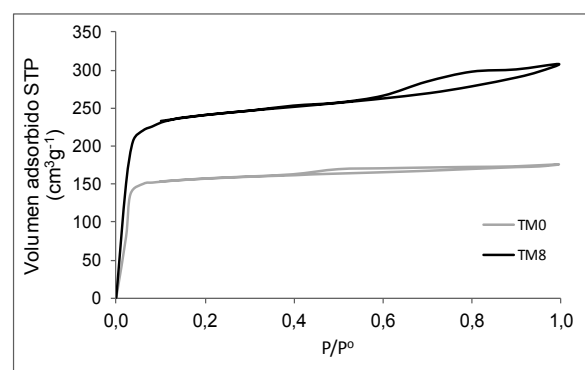


Figura 2. Isotermas de adsorción de N₂ a 77 K para la tuza de maíz y el carbón activado TM8

En las isotermas se observa una mayor adsorción a presiones relativas bajas característica de sólidos que contienen microporosos, con un cambio de comportamiento alrededor de un valor de presión relativa de 0,05 originando un pequeño empinamiento que indica una cierta distribución de tamaño de poros. La parte siguiente de la isoterma no es completamente lineal, lo que indica la continuación del proceso de adsorción a presiones relativas altas debido a la presencia de mesoporosidad que aumenta con el proceso de activación ⁽²⁴⁾. Los carbones activados obtenidos, TM2, TM4 y TM8, muestran un aumento en la adsorción de N₂ con respecto a la tuza de maíz de partida que evi-

dencia el efecto de la activación con CO₂ a 1123 K y del tiempo de activación. En la Tabla 2 se presentan los resultados obtenidos de área superficial, volumen de microporos, mesoporos y acidez total de los carbones activados obtenidos.

Tabla 2. Propiedades físicas y acidez total de los carbones activados

Muestra	Area superficial (m ² g ⁻¹)	Volumen de microporos (cm ³ g ⁻¹)	Volumen de mesoporos (cm ³ g ⁻¹)	Acidez total (mmolg ⁻¹)
TM0	327	0,17	0,56	1,44
TM2	532	0,23	0,63	1,40
TM4	874	0,37	0,55	1,47
TM8	1120	0,43	0,43	1,36

Los resultados obtenidos muestran que el precursor presenta un valor de área superficial de 327 m²g⁻¹, que lo hace un material con una capacidad moderada de adsorción de manera natural, sin haberlo sometido a ningún tratamiento. Cuando se carboniza y posteriormente se activa el material con CO₂ a diferentes tiempos se observa un aumento en los valores de área superficial y del volumen de microporo, que lleva a la obtención de una muestra con el valor más alto de 1120 m²g⁻¹, que corresponde a la muestra que se activa durante 8 horas. Un resultado interesante de los carbones activados obtenidos es que presentan tanto microporos como mesoporos, estos últimos son caminos para que la adsorción del Cr(III) se realice en los microporos.

En la Tabla 2 también se presentan los valores obtenidos para la acidez total de los carbones activados, se observa que las cuatro muestras son ácidas con valores de acidez total altas si se compara con un trabajo de Moreno-Castilla⁽²⁵⁾ en el que se oxidan carbones activados; el que los sólidos que se preparan sean ácidos favorece la adsorción del soluto, ion Cr(III), en solución.

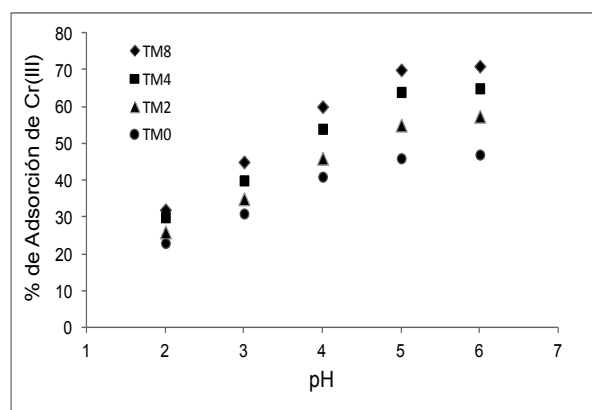


Figura 3. Influencia del pH de la solución en la adsorción de Cr(III)

Como los carbones activados se usan en la adsorción de iones Cr(III) desde solución acuosa y dicho proceso depende de la temperatura y el pH de la solución, se realizan pruebas de adsorción del ion metálico a diferentes valores de pH, cuyo comportamiento, para cada sólido, se muestra en la Figura 3.

De acuerdo con los resultados que se muestran en la Figura 3, se establece que la adsorción del ion metálico aumentó con el incremento de pH, hasta un valor de 6. De acuerdo con el diagrama de especies para el Cr(III)

⁽²⁶⁾ a este pH, las especies que se pueden encontrar son: Cr(OH)²⁺, además del complejo Cr₃(OH)₄⁵⁺ que también es adsorbido; razón por la cual se decide evaluar el comportamiento de los sistemas a un valor de pH de 5, en el que el ion metálico se encuentra ionizado y no se presenta precipitación como ocurre a pH mayores.

Una vez se determina el pH de trabajo se puede analizar el efecto de este sobre la carga superficial del sólido ya que para los sólidos con pH en el punto de carga cero, pH_{PCC}, menores a 5, la superficie de los sólidos, que de acuerdo a los valores de la Tabla 2 presentan carácter ácido, está cargada positivamente al igual que el ion Cr(III). En estas condiciones, se puede asumir que la adsorción no ocurre por atracción electrostática sino por una interacción dispersiva. A valores de pH de 5 y mayores pero menores de 8, la superficie está cargada negativamente y el ion metálico se encuentran principalmente con carga positiva en este caso la adsorción ocurre por atracción electrostática.

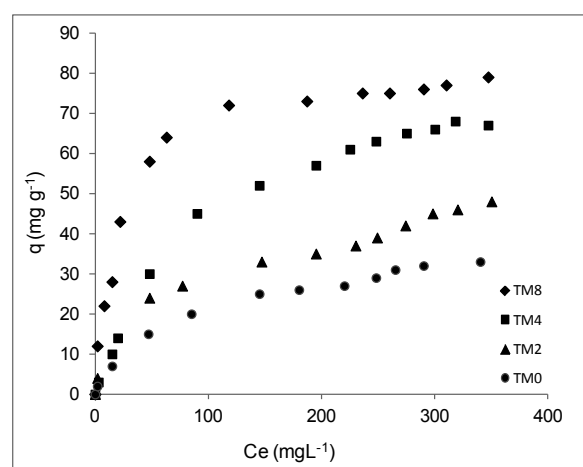


Figura 4. Isotermas de adsorción de Cr(III) desde solución acuosa. pH 5,0. Temperatura 298 K.

Las isotermas de adsorción del Cr(III) desde solución acuosa sobre las muestras carbonosas se presenta en la Figura 4, se observa que la adsorción es mayor para el carbón activado TM8 y menor para la tuza de maíz natural, TM0; es decir que el tiempo de activación modifica el sólido y favorece la adsorción del ion Cr(III). Un resultado interesante se muestra en la adsorción que presenta el precursor de alrededor de 30 mgg⁻¹ y que los carbones activados presentan valores del ion adsorbido mayores.

Los datos experimentales que se obtienen de las isotermas de adsorción para las soluciones acuosas de Cr(III) sobre las muestras de carbón activado, se ajustaron a los modelos de Langmuir y Freundlich, en las que se utilizan las expresiones matemáticas siguientes:

Modelo de Langmuir

$$Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

Donde Q_e es la cantidad de Cr(III) adsorbido en condiciones de equilibrio, C_e la concentración en equilibrio, Q_m es la máxima capacidad de adsorción en la monocapa y K_L es una constante de adsorción en el equilibrio.

Modelo de Freundlich

$$Q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

En donde K_F es una constante de la adsorción en equilibrio y n es una constante característica asociada grado de favorabilidad de la adsorción (27).

En la Tabla 3 se encuentran resumidos los parámetros resultantes de la linealización de los datos de adsorción aplicando los modelos de Langmuir y Freundlich. Los parámetros de ajuste de los modelos se calculan por el método de mínimos cuadrados

Tabla 3. Parámetros de los modelos de Freundlich y Langmuir

Muestra	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich		
	Qm (mgg-1)	K_L (Lg ⁻¹)	R ²	K_F (Lg ⁻¹)	N	R ²
TM0	34,45	0,019	0,9994	5,34	1,754	0,9865
TM2	39,22	0,026	0,9984	9,87	1,985	0,9733
TM4	65,75	0,065	0,9984	18,7	2,273	0,9871
TM8	84,64	0,176	0,9985	35,3	2,847	0,9741

Al comparar los coeficientes de correlación, R^2 , de los dos modelos aplicados a los datos de adsorción se observa que el modelo que presenta el mayor ajuste es el de Langmuir; también se observa que las cantidades de capacidad máxima de adsorción, Q_m , aumentan con el aumento del tiempo de activación de los carbones activados con un valor de 84,64 mgg⁻¹, para el carbón activado TM8, lo cual se confirma con los valores obtenidos de la constante del mismo modelo, K_L y el parámetro n del modelo de Freundlich que indica que la adsorción se favorece en dicho carbón activado.

Una vez se caracterizan los carbones activados se determinan las entalpías de inmersión en soluciones acuosas de diferente concentración del ion Cr(III). En la Figura 5 se muestran los potenciogramas, que corresponden a efectos exotérmicos, obtenidos para la inmersión del carbón activado TM8 en soluciones de tres concentraciones, 10, 50 y 100 mgL⁻¹, del ion metálico, el área bajo la curva de potencial en función del tiempo es proporcional a la cantidad de calor que se genera en la inmersión del carbón activado en la solución acuosa.

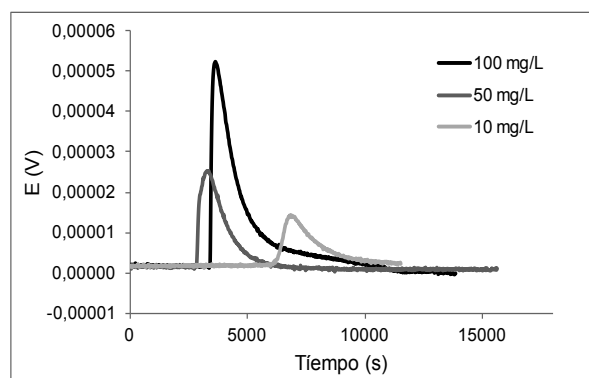


Figura 5. Potenciogramas de la inmersión del carbón activado TM8 en soluciones acuosas de Cr(III)

Para los carbones activados que presentan las mayores adsorciones del ion Cr(III), TM4 y TM8, se determinan las entalpías de inmersión en soluciones acuosas del ion en un rango de concentración de 10 a 100 mgL⁻¹. Como se

observa para las últimas concentraciones los valores de la entalpía de inmersión se mantienen constantes; este resultado es interesante porque muestra que al aumentar la concentración los valores de la entalpía de inmersión no aumentan, indicando que las interacciones entre el líquido y el sólido no se modifican y la forma de la curva se hace semejante a la que presentan las isotermas de adsorción en fase acuosa. En la Figura 6 se presenta la relación entre la entalpía de inmersión y la concentración de la solución acuosa del ion Cr(III).

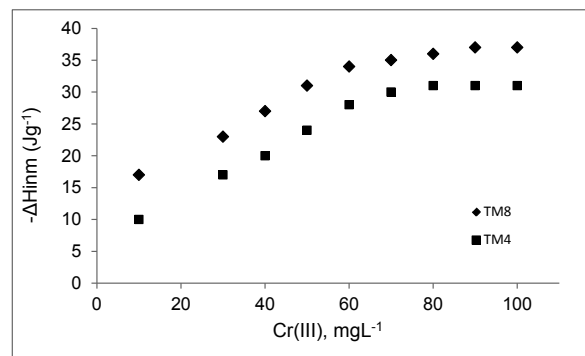


Figura 6. Entalpía de inmersión de los carbones activados TM4 y TM8 en función de la concentración de Cr(III)

Finalmente, en la Figura 7 se relaciona la entalpía de inmersión de los carbones activados en una solución de 100 mgL⁻¹ con la adsorción de Cr(III) que se obtiene para esta solución. Se obtiene una relación lineal que indica que la interacción entre el sólido y la solución es proporcional a las condiciones de activación que se utilizan en este estudio y al área superficial que presentan los sólidos que se prepararon.

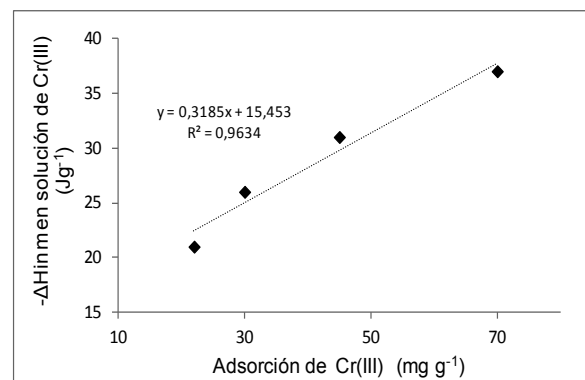


Figura 7. Entalpía de inmersión en función de la adsorción. Solución de Cr(III) de 100 mgL⁻¹

CONCLUSIONES

Se preparan carbones activados por activación a diferentes tiempos con CO₂ a partir de tuza de maíz, se realiza la caracterización física y de acidez de los carbones activados que se emplean en la adsorción de iones de Cr(III) desde solución acuosa.

La adsorción de iones Cr(III) desde solución acuosa sobre carbón activado es dependiente del área superficial de los carbones activados que se encuentra entre 327 y 1120 m²g⁻¹ y del pH de la solución, la adsorción del ion metálico se favorece para valores entre 5 y 6

Las determinación de acidez, con valores entre 1,47 y 1,36 mmolg⁻¹, indica que los carbones activados poseen grupos

que interactúan con el Cr(III) de la solución. De igual manera las entalpías de inmersión de los carbones activados en las soluciones, con valores entre 10 y 37 Jg⁻¹, muestran variación con respecto a la concentración del ion metálico. Los datos experimentales de las isotermas de adsorción del ion Cr(III) en solución se ajustan a los modelos Langmuir y Freundlich, para describir el proceso de adsorción, con un mejor ajuste para el modelo de Langmuir, con valores para la capacidad máxima de adsorción entre 34,45 y 84,64 mgg⁻¹.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al convenio Marco entre la Universidad de Los Andes y la Universidad Nacional de Colombia y al acta de acuerdo establecido entre los departamentos de Química de las dos Universidades.

BIBLIOGRAFIA

1. Tsai, W.T.; Chang, C.Y.; Wang, S.Y.; Chang, C.F.; Chien, S.F.; Sun, H.F. Preparation of activated carbons from corn cob catalyzed by potassium salts and subsequent gasification with CO₂. *Bioresource Technology*, **78**, 203–208 (2001)
2. Vaughan, T.; Seo, C.W.; Marshall, W.E. Removal of selected metal ions from aqueous solution using modified corncobs. *Bioresource Technology*, **78**, 133–139 (2001)
3. Sathishkumara, M.; Binupriya, A.R.; Kavitha, D.; Selvakumar, R.; Jayabalan, R.; Choi, J.G.; Yun, S.E. Adsorption potential of maize cob carbon for 2,4-dichlorophenol removal from aqueous solutions: Equilibrium, kinetics and thermodynamics modeling. *Chem. Engineering Journal*, **147**, 265–271 (2009)
4. Bagheri, N.; Abedi, J. Adsorption of methane on corn cobs based activated carbon. *Chem. Eng. Res. Design*, **89**, 2038–2043 (2011)
5. Buasria, A.; Chaiyuta, N.; Tapanga, K.; Jaroensina, S.; Panphroma, S. Equilibrium and Kinetic Studies of Biosorption of Zn(II) Ions from Wastewater Using Modified Corn Cob. *APCBEE Procedia*, **3**, 60–64 (2012)
6. Leyva, R. Importancia y Aplicaciones de la Adsorción En Fase Líquida. En: Sólidos porosos: preparación, caracterización y aplicaciones. Ediciones Uniandes. Bogotá. 2007
7. Moreno, J.C.; Giraldo, L. Adsorción de Cr(VI) desde solución acuosa sobre carbones activados obtenidos a partir de carbón mineral y residuos lignocelulósicos. *Afinidad. Revista de Química Teórica y Aplicada*, **63**, 1–6 (2006)
8. Vargas, D. P.; Giraldo, L.; Moreno-Piraján, J.C. CO₂ Adsorption on Activated Carbon Honeycomb-Monoliths: A Comparison of Langmuir and Tóth Models. *Int. J. Mol. Sci.*, **13**, 8388–8397 (2012)
9. Molina-Sabio, M.; Martínez-Escandell, M.; Rios, R.; Rodríguez-Reinoso, F. Carbonización de materiales lignocelulósicos para obtener espuma de carbono. En: VII reunión del grupo español del carbón. Universidad de Granada. 2005. 19–20.
10. Chang, C.F.; Chang, C.Y.; Tsai, W.T. Effects of burn-off and activation temperature on preparation of activated carbon from corn cob agrowaste by CO₂ and steam. *Journal of Colloid and Interface Science*, **232**, 45–49 (2000)
11. Marco-Lozar, J.P.; Suárez-García, F.; Cazorla-Amorós, D.; Linares-Solano, A. Aumento del rendimiento del proceso de activación de precursores lignocelulósicos por modificación de la etapa de carbonización. En: VII reunión del grupo español del carbón. Universidad de Granada. 2005. 157–158.
12. Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. (ATSDR). Reseña Toxicológica del Cadmio. Atlanta, GA: Departamento de Salud y Servicios Humanos de EE. UU., Servicio de Salud Pública. (2008)
13. Natale, F.; Erto, A.; Lancia, A.; Musmarra, D. A descriptive model for metallic ions adsorption from aqueous solutions onto activated carbons. *Journal of Hazardous Materials*, **169**, 360–369 (2009)
14. Loa, S.F.; Wangb, S.Y.; Tsaib, M.J.; Lin, L.D. Adsorption capacity and removal efficiency of heavy metal ions by Moso and Ma bamboo activated carbons. *Chem. Eng. Research and Design*, **90**, 1397–1406 (2012)
15. Rodríguez, G.A.; Giraldo, L.; Moreno J.C. Calorimetric study of the immersion enthalpies of activated carbon cloths in different solvents and aqueous solutions. *J. Therm. Anal. Cal.*, **96**, 547–552 (2009)
16. Stoekli, F.; Centeno, T.A. On the characterization of microporous carbons by immersion calorimetry alone. *Carbon*, **35** 1097–1100 (1997)
17. Rodríguez-Reinoso, F. Activated carbon: structure, characterization, preparation and applications. En: Introduction to carbon technologies. Universidad de Alicante (Publicaciones). Alicante 1997
18. Boehm, H.P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*, **32**, 759–769 (1994)
19. Leyva, R.; Flores, J.V.; Diaz, P.E.; Berber, M.S. Adsorción de Cromo (VI) en Solución Acuosa sobre Fibra de Carbón Activado. *Inf. tecnol.*, **19**, 27–36
20. Betancourt, M.; Giraldo, L.; Moreno, S.; Molina, R.; Moreno, J.C. Relation between immersion enthalpy and the acidity of clay pillared minerals. *J. Therm. Anal. Cal.*, **92**, 899–904 (2008)
21. Lua, A.C.; Guo, J. Activated carbon prepared from oil palm stone by one-step CO₂ activation for gaseous pollutant removal. *Carbon*, **38**, 1089–1097 (2000)
22. Zhang, J.; Shi, Q.; Zhang, C.; Xu, J.; Zhai, B.; Zhang, B. Adsorption of Neutral Red onto Mn-impregnated activated carbons prepared from Typha orientalis. *Bioresour. Technol.*, **99**, 8974–8985 (2008)
23. Hameed, B.H.; Chin, L.H.; Rengaraj, S. Adsorption of 4-chlorophenol onto activated carbon prepared from rattan sawdust. *Desalination*, **225**, 185–198 (2008)
24. Fukuyama, H.; Terai, S. Preparing and characterizing the activated carbon produced by steam and carbon dioxide as a heavy oil hydrocracking. *Catalysis Today*, **130**, 382–388 (2008)
25. Moreno-Castilla, C.; López-Ramón, M.V.; Carrasco-Marín, F. Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation. *Carbon*, **38**, 1995–2001 (2000)
26. Leyva-Ramos, R.; Fuentes-Rubio, L.; Guerrero-Coronado, M.; Mendoza-Barron, J. Adsorption of trivalent chromium from aqueous solutions onto activated carbon. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **62**, 64–67 (1995)
27. Gimbert, F.; Morin-Crini N.; Renault, F.; Badot P-M.; Crini, G. Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: Error analysis. *Journal Hazardous Materials* **157**, 34–46 (2008)