

Variación en la capacidad de adsorción y en la entalpía de inmersión de carbones activados en soluciones acuosas de fenol y 3-cloro fenol

Liliana Giraldo¹, Juan Carlos Moreno²

¹Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Colombia, Ciudad Universitaria, Carrera 30 No. 45 03, edificio 451, Bogotá, Colombia. ² Grupo de Investigación en sólidos porosos y calorimetría. Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad de Los Andes, Carrera 1 No. 18 A 10, Bogotá, Colombia.

Variation in the adsorption capacity and the enthalpy of immersion of activated carbons in aqueous solutions of phenol and 3-chloro phenol

Variació en la capacitat d'adsorció i en l'entalpia d'immersió de carbons activats en solucions aquoses de fenol i 3-clor fenol

Recibido: 21 de enero de 2011; revisado: 4 de abril de 2011; aceptado: 24 de abril de 2011

RESUMEN

Tres carbones activados preparados a partir de cuesco de palma africana por activación térmica con CO₂, cuyas propiedades químicas superficiales generales son similares, se utilizan para observar el efecto del área superficial en la capacidad de adsorción y en la entalpía de inmersión de fenol y 3-cloro fenol en solución acuosa.

Los carbones activados se prepararon a tres temperaturas de activación, 700, 800 y 900 °C, y presentan valores de área superficial entre 514 y 825 m²g⁻¹ y valores para el pH en el punto de carga cero, pH_{PZC}, entre 8,9 y 9,4.

Los resultados obtenidos en la adsorción de fenol y 3-cloro fenol se ajustan al modelo de Langmuir y se obtiene en todos los casos una capacidad máxima de adsorción mayor para la adsorción del 3-cloro fenol.

En cuanto a la entalpía de inmersión de los carbones activados en soluciones acuosas de los compuestos fenólicos, los valores obtenidos son también mayores para la inmersión en soluciones de 3-cloro fenol y se encuentran entre 17,3 y 42,6 Jg⁻¹.

Palabras Clave: Adsorción de fenoles, carbón activado, química superficial, entalpía de inmersión, área superficial, fenol, 3-cloro fenol.

SUMMARY

Three activated carbons prepared from stone of African palm for thermal activation with CO₂, whose surface chemical general properties are similar, are in use for observing the effect of the surface area in the adsorption capacity and in the immersion enthalpy of phenol and 3-chloro phenol in aqueous solution.

The activated carbons are prepared at three activation temperatures, 700, 800 and 900 °C, and they present values of surface area between 514 and 825 m²g⁻¹ and values

for the pH in the point of charge zero, pH_{PZC}, between 8,9 and 9,4.

The results obtained in the adsorption of phenol and 3-chloro phenol are adjust to the Langmuir model and obtains in all the cases a maximum adsorption capacity major for the adsorption of the 3-chloro phenol.

As for the immersion enthalpy of the activated carbons in aqueous solutions of the phenolic compounds, the values obtained are also major for the immersion in solutions of 3-chloro phenol and they are between 17,3 and 42,6 Jg⁻¹.

Key words: Phenols Adsorption, activated carbons, surface chemical, immersion enthalpy, surface area, phenol, 3-chloro phenol.

RESUM

Tres carbons actius preparats a partir de pinyol de palma africana per activació tèrmica amb CO₂, amb propietats químiques superficials generals són similars, s'utilitzen per observar l'efecte de l'àrea superficial en la capacitat d'adsorció i en l'entalpia d'immersió de fenol i 3-clorofenol en solució aquosa. Els carbons actius es van preparar a tres temperatures d'activació, 700, 800 i 900 °C, i presenten valors d'àrea superficial entre 514 i 825 m²g⁻¹ i valors de pH en el punt de càrrega zero, pH_{PZC}, entre 8,9 i 9,4. Els resultats obtinguts en l'adsorció de fenol i 3-clorofenol s'ajusten al model de Langmuir i s'obté en tots els casos una capacitat màxima d'adsorció més gran per a la adsorció del 3-clorofenol. Quant a la entalpía d'immersió dels carbons actius en solucions aquoses dels compostos fenòlics, els valors obtinguts són també són més grans per a la immersió en solucions de 3-clorofenol i es troben entre 17,3 i 42,6 Jg⁻¹.

Paraules clau: Adsorció de fenols, carbó activat, química superficial, entalpía d'immersió, àrea superficial, fenol, 3-clorofenol.

INTRODUCCION

La activación física de precursores lignocelulósicos con dióxido de carbono es una de las técnicas de preparación de carbones activados convencional. Puesto que el tamaño molecular y la reactividad del agente activante con el material rico en carbono son importantes en el desarrollo de porosidad y las condiciones de preparación producen diferencias en la distribución de poros ^(1,2).

En la preparación del carbón activado, el proceso de carbonización inicial produce un material carbonoso de baja superficie específica, formado por uniones de microcristales grafiticos elementales, con presencia de alquitranes y residuos de carbonización. Si se desea mejorar la capacidad adsorbente de este sólido, se deben eliminar los alquitranes, mediante algún agente oxidante, por el proceso conocido como activación. El agente activante para el caso de la activación física, suele ser en general, vapor de agua o dióxido de carbono; en este proceso se abren los poros que inicialmente estaban cerrados por depósitos de alquitranes y resulta un material con una superficie elevada, debido a la presencia de porosidad muy desarrollada ⁽³⁻⁵⁾.

En la preparación de un carbón activado hay que buscar la relación apropiada entre los poros de transporte y los de adsorción, es decir, hay que conseguir un rápido transporte del adsorbato hasta la superficie interna y al mismo tiempo que esta sea lo suficientemente desarrollada como para asegurar una capacidad adsorbente alta ⁽⁶⁾.

La capacidad de adsorción de un carbón activado depende de la textura porosa y del volumen de poros y de otros factores que condicionan el proceso de adsorción. Puesto que el carbón está compuesto mayoritariamente por carbono, adsorberá selectivamente compuestos apolares, pero la presencia de defectos en la estructura, de la materia inorgánica de las cenizas y de grupos químicos superficiales tienen un efecto directo en las propiedades adsorbentes, especialmente con moléculas polares o polarizables. Esto significa que el comportamiento de un carbón activado en lo que se refiere al proceso de adsorción no se puede interpretar solo en función del área superficial y de la distribución de tamaño de poros ⁽⁷⁾.

Los carbones activados se usan para eliminar compuestos orgánicos de aguas, y para esta aplicación particular uno de los aspectos que tiene mayor influencia en la adsorción es la química de la superficie que depende del contenido de heteroátomos, principalmente grupos con oxígeno. Los grupos químicos en la superficie de los carbones activados hacen que las partículas en solución presenten una carga eléctrica que influye en los procesos de adsorción; y que se relaciona con el pH en el punto de carga cero, pH_{PZC} , que cuantifica la carga superficial total ⁽⁸⁾.

De otra parte la intensidad de la interacción entre la solución acuosa y el carbón activado se puede determinar por medio de la entalpía de inmersión del sólido en soluciones que contengan sustancias que interactúan con la superficie y que permiten relacionar las propiedades fisicoquímicas del carbón activado con la capacidad de adsorción de los compuestos que están en solución ⁽⁹⁾. Así, no solo se tendrán en cuenta los efectos energéticos que se generan por el contacto sólido-líquido ⁽¹⁰⁾, sino las interacciones que se producen entre el solvente, el adsorbato y el carbón activado ⁽¹¹⁾.

En este trabajo se estudia la influencia del área superficial de tres muestras de carbón activado obtenidos a partir de palma africana por activación física con CO_2 , en las que se presenta acidez, basicidad y pH en el punto de carga cero

similares, lo que conduce a que la química superficial de dichos sólidos sea similar y por tanto la cantidad adsorbida de los solutos propuestos dependa de las propiedades físicas como área superficial y volumen de poro. Los carbones activados por tanto se caracterizan por medio de isothermas de adsorción de nitrógeno y se les determina sus valores de acidez y basicidad total y el pH_{PZC} , con el propósito de que las muestras tengan una química superficial similar y de esta manera no afecte los parámetros de adsorción.

Se estudia la adsorción de fenol y 3-cloro fenol desde soluciones acuosas, por medio de la determinación de isothermas de adsorción a un pH de 7 que se mantiene constante y se determinan las entalpías de inmersión de los carbones activados en soluciones acuosas de los adsorbatos a una concentración también constante de 100 mgL^{-1} .

METODOLOGIA

Los carbones activados se prepararon a partir de cuesco de palma africana, que se molió y tamizó a un tamaño entre 3 a 4 mm, posteriormente se carbonizó en atmósfera de nitrógeno a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ y el carbonizado se activó con CO_2 a 700 , 800 y $900 \text{ }^\circ\text{C}$ por un período de 3 horas, para obtener los carbones activados denominados CAP7, CAP8 y CAP9 respectivamente; finalmente los sólidos se almacenaron en recipientes de plástico en atmósfera de nitrógeno.

Caracterización textural

Los carbones activados se desgasificaron a $250 \text{ }^\circ\text{C}$ por un periodo de 3 h, en un equipo Autosorb 3B, Quantachrome Co.; una vez que se realiza dicho proceso se lleva a cabo la obtención de las isothermas de adsorción de nitrógeno a 77 K . A partir de los datos experimentales se obtuvieron el área superficial y el volumen de microporos ⁽¹²⁾.

Determinación de los Sitios Ácidos y Básicos.

Se determinaron la acidez y la basicidad total de los carbones activados por el método de Boehm ^(13, 14). Se colocan 500 mg de cada carbón activado en recipientes de vidrio con 50.0 mL de una solución de hidróxido de sodio, NaOH, $0,1 \text{ M}$ y otras muestras con una cantidad igual de solución de ácido clorhídrico, HCl, $0,1 \text{ M}$. Las mezclas se mantuvieron a $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$, durante 5 días; transcurrido el tiempo se tomaron alícuotas de $10,0 \text{ mL}$ de cada una de las soluciones y se titularon con el uso de un pH meter CG 840B Schott. Adicionalmente se obtuvieron los espectros FTIR de las muestras por la suma de 160 SCANS a una resolución de 1 cm^{-1} en un equipo Termo-Nicolet FT-IR Nexus.

Determinación del Punto de Carga Cero, PCZ. Método de Titulación de Masas.

Se pesaron cantidades de los carbones activados en un rango de $0,010$ a $0,600 \text{ g}$, cada una de las cuales se colocó en un frasco de vidrio de 50.0 mL y se le agregaron $10,0 \text{ mL}$ de disolución de cloruro de sodio, NaCl, $0,1 \text{ M}$. Los frascos se taparon y se dejaron en agitación a temperatura constante de $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 48 horas, posteriormente se midió el pH de cada una de las disoluciones con un pH meter CG 840B Schott ⁽¹⁵⁾.

Determinación de las isothermas de adsorción.

Para determinar las curvas de adsorción de fenol y del 3-cloro fenol, se colocaron 500 mg de cada carbón activado, en frascos de vidrio y 100 mL de las respectivas soluciones acuosas del compuesto fenólico (desde 10 hasta

120 mg.L⁻¹), con un ajuste del valor del pH en 7 para las soluciones. Las muestras se agitaron mecánicamente y se mantuvieron a una temperatura de 25 ± 0,1 °C, por un periodo de aproximadamente 48 horas. La concentración residual del compuesto en las soluciones después de la adsorción, se determinó en un espectrofotómetro uv-vis Milton Roy Co. Spectronic Genesys SN, a una longitud de onda de 268 nm para el fenol y de 273 nm para el 3 cloro fenol.

Determinación de la entalpía de inmersión de los carbones activados en las disoluciones fenólicas.

Se realizaron determinaciones de la entalpía de inmersión de los carbones activados en soluciones acuosas de fenol y 3-cloro fenol de 100 mgL⁻¹. Las entalpías de inmersión se determinaron en un microcalorímetro de conducción de calor construido en nuestro laboratorio, con una celda calorimétrica en acero inoxidable ⁽¹⁶⁾.

Se añadieron a la celda 10 mL de la solución a utilizar a 25,0 °C; se pesó una muestra de carbón activado del orden de 0,500 g y se colocó dentro de la celda calorimétrica en una ampolleta de vidrio, se ensambló el microcalorímetro. Cuando el equipo alcanzó una temperatura de alrededor 25 °C, se inició el registro de potencial de salida por un periodo de aproximadamente 15 minutos tomando lecturas de potencial cada 15 segundos, se procedió a realizar el rompimiento de la ampolleta de vidrio, se registró el efecto térmico generado y se continuaron las lecturas de potencial por aproximadamente 30 minutos más, finalmente se calibró eléctricamente ⁽¹⁴⁾.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se muestran las isotermas de adsorción de N₂ a 77 K, que se obtienen para los carbones activados.

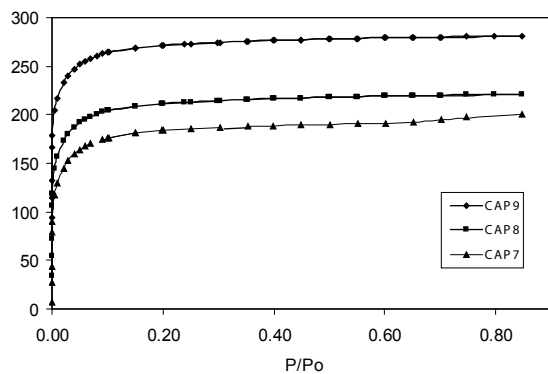


Figura 1. Isotermas de adsorción de N₂ a 77 K de los carbones activados

En la Figura 1 se aprecia que las condiciones experimentales de carbonización y activación del precursor, cuesco de palma africana, permiten la obtención de sólidos con alto contenido de microporos, hecho que se justifica en la forma tipo I de las isotermas de acuerdo con la clasificación de la IUPAC, en los sólidos microporosos se presenta un llenado a bajas presiones relativas en un proceso de adsorción física de gases; el volumen ocupado por estos poros oscila generalmente entre 0,2 y 0,6 cm³g⁻¹ de adsorbato como líquido y su superficie está representada por alrededor del 95% de la superficie total. En la Figura 1 se observa para la muestra CAP7 activada a la menor temperatura, que a las presiones relativas altas se muestra

una adsorción en aumento que indica presencia de poros mayores que se encuentran en el rango de mesoporos.

Se observa también en la Figura 1, un considerable volumen de nitrógeno adsorbido, hasta alrededor de 280 cm³g⁻¹, que es un indicativo de la capacidad de adsorción en estos sólidos. Las isotermas se ajustan al modelo BET para obtener los valores de área superficial y al modelo Dubinin-Radushkevich para obtener los valores de volumen de microporos ⁽¹⁷⁾.

En la Tabla 1 se presentan los resultados obtenidos en la caracterización física y química de los carbones activados.

Tabla 1. Características físicas y químicas de los carbones activados

Propiedad	Carbón activado		
	CAP7	CAP8	CAP9
Área superficial (m ² g ⁻¹)	510	648	825
Volumen de microporo (cm ³ g ⁻¹)	0,28	0,32	0,34
Volumen de mesoporo (cm ³ g ⁻¹)	0,07	0,04	0,03
Acidez total (mmolg ⁻¹)	0,30	0,28	0,34
Basicidad total (mmolg ⁻¹)	0,68	0,62	0,67
pHPZC	9,4	8,9	9,2

Como se puede apreciar en la Tabla 1 los carbones activados obtenidos difieren en los valores de área superficial, dado que se emplean temperaturas crecientes en su activación con el mismo agente activante, CO₂, lo que produce que a mayor temperatura la reacción de gasificación sea mayor y produzca un aumento en la porosidad del sólido; se observa además que las muestras presentan valores de áreas superficiales diferentes pero valores para los volúmenes de microporos similares y presencia de mesoporosidad entre 0,07 y 0,03 cm³g⁻¹, que puede explicar la cercanía en los valores de volumen de microporos.

Los sólidos obtenidos se mantienen en atmósfera inerte y se observa que las propiedades químicas son similares, los valores para la acidez total se encuentran entre 0,28 y 0,34 mmolg⁻¹ y para la basicidad total la relación es semejante, para que este sea un factor que no influya en la adsorción del fenol y 3 cloro fenol que son moléculas polares y cuya retención estará relacionada con la química superficial de los carbones activados ⁽¹⁸⁾ y de esta manera las cantidades adsorbidas de los solutos se relacionen con las propiedades texturales. En la Figura 2 se presentan los espectros infrarrojos para los carbones activados, cuyas bandas principales se encuentran: entre 3400 y 3500, 1220 cm⁻¹, que se relacionan con grupos fenólicos, a 1740 cm⁻¹, que se relaciona con grupos carbonilos, 1250, 1160 cm⁻¹ que se relacionan con grupos tipo éter y adicionalmente se observa que en el espectro infrarrojo de la muestra que se activa a la mayor temperatura desaparecen algunas bandas ⁽¹⁹⁾.

En cuanto a los valores obtenidos para los valores de pH en el punto de carga cero, pH_{PZC}, que se encuentran entre 8,9 y 9,4 muestra el carácter básico de los carbones acti-

vados y que al pH de 7 al cual se realiza la adsorción del fenol y del cloro fenol, los sólidos estarán cargados positivamente y los solutos en su forma asociada, y por tanto se disminuyan las fuerzas repulsivas entre estos.

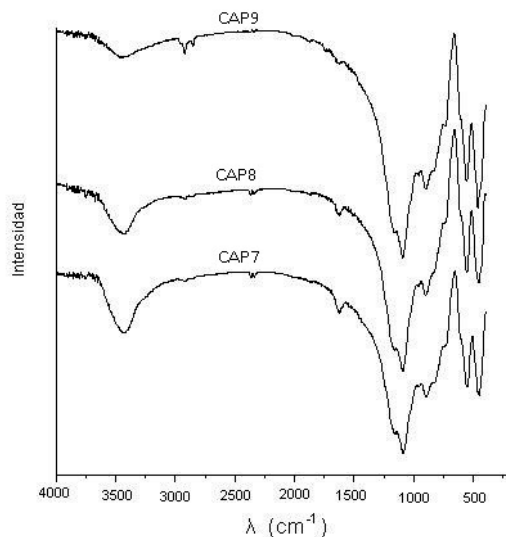


Figura 2. Espectro infrarrojo de los carbones activados

Una vez se caracterizan los carbones activados se realizan las isotermas de adsorción en solución acuosa del fenol y del 3-cloro fenol, cuyos resultados se muestran en las Figuras 3 y 4 respectivamente. Se observa que la adsorción para los dos compuestos fenólicos es mayor para el carbón activado CAP9, que a su vez es el que presenta los mayores valores para el área superficial y el volumen de microporo.

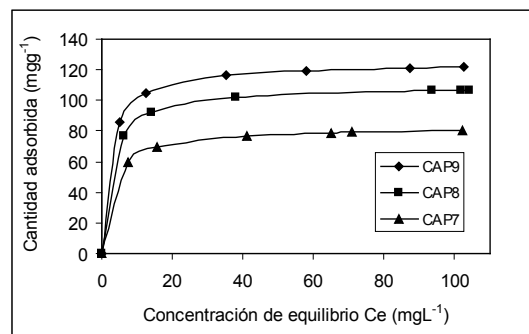


Figura 3. Isotermas de adsorción de fenol desde solución acuosa sobre carbones activados con diferentes propiedades superficiales

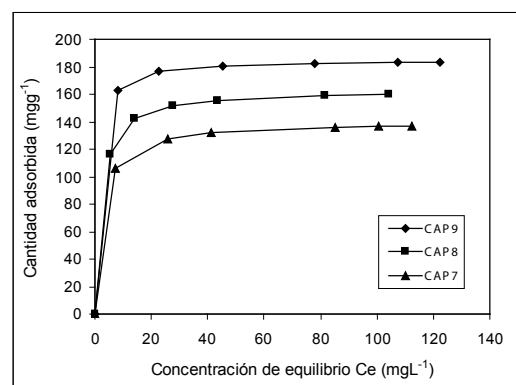


Figura 4. Isotermas de adsorción de 3-cloro fenol desde solución acuosa sobre carbones activados con diferentes propiedades superficiales

Tabla 2. Parámetros obtenidos por el ajuste de las isotermas de adsorción en solución de fenol y 3-cloro fenol a diferentes modelos

Modelo	Fenol			3 cloro fenol		
	CAP7	CAP8	CAP9	CAP7	CAP8	CAP9
Langmuir						
X_m (mg g ⁻¹)	82,3	109,2	124,6	139,6	163,2	185,4
K_L (mg L ⁻¹)	0,36	0,38	0,42	0,42	0,47	0,89
R^2	0,992	0,985	0,981	0,987	0,976	0,993
Freundlich						
n	9,20	9,56	8,88	11,1	9,92	23,9
K_F	49,9	66,7	74,9	91,2	103,9	152,1
R^2	0,930	0,914	0,905	0,901	0,877	0,895
Elovich						
X_m (mg g ⁻¹)	9,11	11,7	14,4	13,2	17,5	8,42
K_E (mg L ⁻¹)	764	988	553	3649	1256	2,05x10 ⁻⁸
R^2	0,9046	0,916	0,929	0,898	0,8738	0,903
Temkin						
ΔQ (kJmol ⁻¹)	26,0	27,2	25,8	30,8	28,3	62,7
K_T (mg L ⁻¹)	463	671	426	2926	1258	1,05x10 ⁻⁹
R^2	0,945	0,934	0,927	0,916	0,900	0,902

Las isotermas presentan formas similares tanto para el fenol como para el 3-cloro fenol y se observa que las cantidades adsorbidas son mayores para el segundo compuesto. Los datos experimentales se ajustan a los modelos de Langmuir, Freundlich, Elovich y Temkin ⁽²⁰⁾ y los resultados se presentan en la Tabla 2.

Como se observa en los resultados obtenidos, las capacidades máximas de adsorción para los dos compuestos en los modelos de Langmuir y Elovich aumentan cuando el valor del área superficial del carbón activado se hace mayor, sin embargo se observa que los valores son menores para el caso del modelo de Elovich dado que este se basa en principios cinéticos de adsorción en varias capas, la constante K_F del modelo de Freundlich que se relaciona con la capacidad de adsorción tiene el mismo comportamiento; para el modelo de Temkin se obtiene la energía de adsorción que se relaciona con el proceso y muestra valores mayores, entre 25,8 y 27,2 kJmol^{-1} para el fenol y 28,3 y 62,7 kJmol^{-1} para el 3 cloro fenol, al aumentar el valor del área superficial de la muestra. Teniendo en cuenta los coeficientes de correlación en el ajuste de los modelos, se observa que el modelo que mejor se ajusta a los datos experimentales para los dos solutos es el modelo de Langmuir.

Se conoce que la adsorción de compuestos fenólicos en carbones activados se favorece cuando éstos presentan un mayor contenido de grupos básicos ⁽²¹⁾, pero en el caso de este estudio dicho contenido es similar para los tres sólidos empleados en la adsorción de los dos compuestos por tanto el cambio en la capacidad máxima de adsorción se atribuye a las propiedades texturales. Al comparar la adsorción para los dos compuestos se encuentra que los valores son mayores para el 3-cloro fenol lo que se puede asociar al efecto que tiene el sustituyente del anillo aromático, ya que en el caso del -Cl al ser este un desactivante del anillo produce la formación de complejos donores-aceptores de electrones entre el anillo y los grupos básicos del carbón activado.

La entalpía de inmersión de los carbones activados en soluciones acuosas de fenol y 3-cloro fenol, indica la energía que se involucra en la interacción entre el sólido y la solución, por tanto esta propiedad permite establecer como influyen las propiedades texturales en el proceso de adsorción y se constituye en una característica del sistema ⁽²²⁾. En la Figura 5 se muestra la inmersión de los carbones activados en una solución acuosa de 100 mgL^{-1} de 3-cloro fenol, el calor que se genera por la interacción del sólido con la solución es proporcional al área bajo la curva de potencial eléctrico en función del tiempo y como se aprecia es mayor para el carbón activado CAP9. Las entalpías de inmersión de los carbones activados en soluciones acuosas de 100 mgL^{-1} de fenol y 3-cloro fenol, son de carácter exotérmico, como se puede observar en los termogramas de la Figura 5.

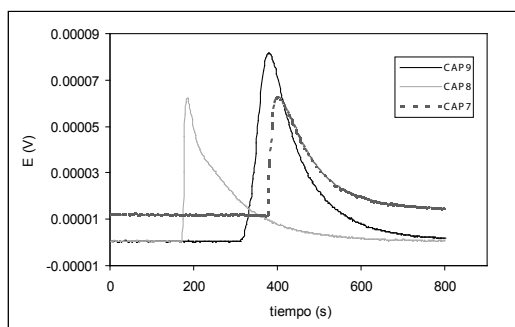


Figura 5. Termograma de la inmersión de los carbones activados en soluciones 100 mgL^{-1} de 3-cloro fenol

Una vez se determinan las entalpías de inmersión de los carbones activados en las soluciones de los compuestos fenólicos, que indican la intensidad de la interacción del sólido con la solución que contiene el compuesto de interés en la adsorción, se relacionan con los valores de área superficial de las muestras, cuya tendencia se muestra en la Figura 6.

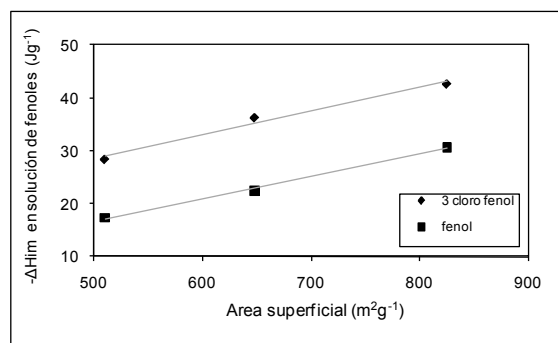


Figura 6. Entalpías de inmersión de los carbones activados en soluciones acuosas de 100 mgL^{-1} de fenol y 3-cloro fenol en función del área superficial

Tanto el fenol como el 3-cloro fenol, se retienen en mayor cantidad cuando el área superficial aumenta, y por tanto se produce una energía mayor cuando ocurre la adsorción de los compuestos en la superficie del carbón activado; la Figura 6 muestra un comportamiento lineal entre la entalpía de inmersión, ΔH_{im} , y el área superficial de los sólidos. Este hecho indica que si el efecto de la química superficial se mantiene de forma general (contenido de acidez y basicidad total) constante en los sólidos la cantidad retenida de los adsorbatos es función de las propiedades texturales.

Los resultados muestran que los valores de las entalpías de inmersión de los carbones activados son mayores para la solución de 3-cloro fenol, ya que la presencia del cloro en el anillo aromático favorece la formación de los complejos dono-aceptor de electrones entre el carbón activado y el 3-cloro fenol. La entalpía de inmersión corresponde a una propiedad integral en la que se pone de manifiesto la interacción del sólido con el soluto y el solvente y las interacciones del soluto y el solvente, esto es lo que refleja el que los valores de la entalpía de inmersión tengan valores mayores para la inmersión en solución de 3 cloro fenol, entre 28 y 43 Jg^{-1} , que para la inmersión de los mismos en solución de fenol; por tanto la química superficial del sólido influirá en el valor de la entalpía de inmersión, pero si su influencia se mantiene en término medio constante, la interacción sólido-solución estará determinada por las propiedades texturales del sólido.

Como complemento a los resultados anteriores, al relacionar la cantidad máxima adsorbida con el área superficial de los sólidos también se obtiene un comportamiento lineal directamente proporcional, como se muestra en la Figura 7. Aunque se debe tener en cuenta que la capacidad de adsorción de los materiales de carbón no está relacionada de forma simple con su área superficial y porosidad, ya que ésta estará condicionada por la accesibilidad de las moléculas orgánicas a la superficie interna de los carbones activados ⁽⁶⁾.

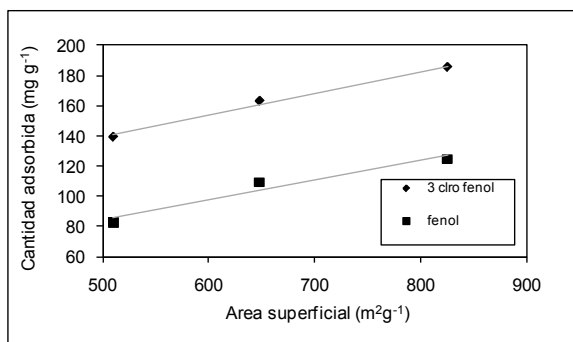


Figura 7. Cantidad máxima adsorbida de fenol y 3-cloro fenol en los carbones activados en función del área superficial

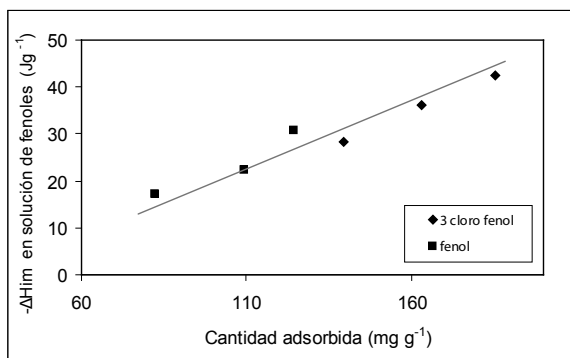


Figura 8. Entalpías de inmersión de los carbones activados en soluciones acuosas de 100 mgL⁻¹ de fenol y 3-cloro fenol en función de la cantidad adsorbida

Finalmente, se muestra que las entalpías de inmersión reflejan las interacciones de los compuestos fenólicos con los sólidos, ya que al relacionarla con la cantidad adsorbida de éstos en los tres carbones activados se establece un comportamiento lineal, que se muestra en la Figura 8. Al comparar las interacciones entre los compuestos en solución y los carbones activados se puede observar que la diferencia la produce la presencia del cloro en el anillo aromático, por tanto se calcula que el aporte entálpico al proceso de adsorción por la diferencia estructural de los dos compuestos se encuentra alrededor de 12 Jg⁻¹. Como los carbones activados de este estudio tienen mayor cantidad de grupos básicos y pH en el punto de carga cero básicos, la adsorción de los compuestos fenólicos se producirá por la combinación de fuerzas dispersivas y de interacción de los electrones deslocalizados del anillo aromático y de las capas grafénicas de los carbones activados.

CONCLUSIONES

Se estudia la adsorción de fenol y 3-cloro fenol en carbones activados con diferentes valores de área superficial, entre 514 y 825 m²g⁻¹, y con propiedades químicas, acidez y basicidad total y pH en el punto de carga cero, pH_{PZC}, similares; y se observa que las cantidades adsorbidas de los compuestos fenólicos aumenta al aumentar las características texturales: área superficial y volumen de microporo. Los valores experimentales de las cantidades adsorbidas de los compuestos fenólicos se ajustan al modelo de Langmuir y se encuentran entre 82.3 y 185.4 mgg⁻¹ y presentan una relación directa-

mente proporcional con el área superficial de los carbones activados. Las entalpías de inmersión de los carbones activados en soluciones acuosas de 100 mgL⁻¹ de fenol y 3-cloro fenol, son de carácter exotérmico y se encuentran entre 17.3 y 42.6 Jg⁻¹. El aporte entálpico al proceso de adsorción por la diferencia estructural que produce la presencia del cloro en el 3-cloro fenol se encuentra alrededor de 12 Jg⁻¹.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al convenio marco existente entre la Universidad Nacional de Colombia y la Universidad de Los Andes. Al igual, al fondo de investigación de proyecto semilla de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Los Andes y a la Dirección de Investigación Sede Bogotá de la Universidad Nacional de Colombia.

BIBLIOGRAFÍA

- González, J.F.; Encinar, J.M.; González-García C.M.; Sabio, E.; Ramiro, A.; Canito, J. L.; Gañan, J. Preparation of activated Carbons from used tyres by gasification with steam and carbon dioxide. *Applied Surface Science*, 252, 5999-6004 (2006).
- Molina-Sabio, M.; González, M.T.; Rodríguez-Reinoso, F.; Sepúlveda-Escribano, A. Effect of steam and carbon dioxide activation in the micropore size distribution of activated carbon. *Carbon*, 34, 505-509 (1996)
- Pastor, A.C.; Rodríguez-Reinoso, F.; Marsh, H.; Martínez, M.A. Preparation of activated carbon cloths from viscous rayon. Part I. Carbonization procedures. *Carbon*, 37, 1275-1283 (1999)
- Huidobro, A.; Pastor, A.C.; Rodríguez-Reinoso, F. Preparation of activated carbon cloth from viscous rayon Part IV. Chemical activation. *Carbon*, 39, 389-398 (2001)
- Guo, J.; Chong-Lua, A. Preparation of activated carbons from oil -palm -stone chars by microwave - induced carbon dioxide activation. *Carbon*, 38, 1985-1993 (2000)
- Budinova, T.; Ekinici, E.; Yardim, F.; Grima, A.; Bjornobom, E.; Minkova, V.; Goranova, M. Characterization and application of activated carbon produced by H3PO4 and water vapor activation. *Fuel Processing Technology*, 87, 899-905 (2006)
- López-Ramón, M.V.; Stoeckli, F.; Moreno-Castilla, C.; Carrasco-Marín, F. Specific and non-specific interactions of water molecules with carbon surfaces from immersion calorimetry. *Carbon*, 38, 825-829 (2000)
- Moreno-Castilla, C., Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon*, 42, 83-94 (2004)
- Blanco, D.A.; Giraldo, L.; Moreno, J.C. Aplicación de la ecuación Dubinin-Radushkevich-Kaganer en la adsorción de catecol, resorcinol e hidroquinona desde soluciones acuosas sobre carbón activado. *Rev. Colomb. Quim.*, 39, 237-246 (2010)
- Blanco, D.A.; Giraldo, L.; Moreno, J.C. Immersion enthalpy of carbonaceous simples in aqueous solutions of monohydroxylated phenols. *J. Therm. Anal. Cal.*, 96, 853-857 (2009)
- Vargas, J. E.; Giraldo, L.; Moreno, J.C. Enthalpic characterization of activated carbons obtained from Mucuna Mutisiana with different burn-off. *J. Therm. Anal. Cal.*, 102, 1105-1110 (2010)

-
12. Rudzinski, W.; Everett, D.H. Adsorption of gases on heterogeneous surfaces. Ed. Academic Press. New York. (1992)
 13. Boehm, H.P. Surfaces oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. *Carbon*, 40, 145-149 (2002)
 14. Moreno, J.C.; Giraldo, L. Determinación de la entalpía de inmersión de carbones activados en disoluciones acuosas de fenol y 4-nitrofenol. Afinidad. *Revista de Química Teórica y Aplicada*, 67(545), 45-50 (2010)
 15. Giraldo, L.; Moreno J.C. Determinación de la entalpía de inmersión y capacidad de adsorción de un carbón activado en soluciones acuosas de plomo. *Rev. Colomb. Quim.*, 33, 87-97 (2004)
 16. Giraldo, L.; Moreno, J.C.; Huertas, J.I. Heats Conduction Micro-Calorimeter With Metallic Reaction Cells. *Instrumentation Science & Technology.*, 30, 177-186 (2002)
 17. Martín-Martínez, J.M. Adsorción física de gases y vapores por carbones. Alicante, Publicaciones Universidad de Alicante. Alicante. (1990)
 18. Yin, C.Y.; Aroua, M.K.; Wan Daud, W.M. Review of modifications of activated carbons for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions. *Sep. Purif. Technol.*, 52, 403-415 (2007)
 19. Hamdaouia, 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. *J. Hazard. Materials*, 147, 381-394 (2007)
 20. Chen, X.; Farber, M.; Gao, Y.; Kulaots, I.; Suuberg, E.M.; Hurt, R.H. Mechanisms of surfactant adsorption on non-polar, air-oxidized and ozone-treated carbon surfaces. *Carbon*, 41, 1489-1500 (2003)
 21. Nevskaiia, D.M.; Castillejos-López, E.; Guerrero-Ruiz, A.; Muñoz, V. Effects of the surface chemistry of carbons materials on the adsorption of phenol-aniline mixtures from water. *Carbon*, 42, 653 (2004)
 22. Vieira, E.F.; Cestari, A.R.; Santos, E. B.; Dias, F.S. Interaction of Ag(I), Hg(II) and Cu(II) with 1,2-ethanedithiol immobilized on chitosan: thermochemical data from isothermal calorimetric. *J. Colloid Interface Sci.*, 289, 42-47 (2005)