



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Comparación de las Interacciones Energéticas de SBA-15, Carbones Mesoporosos Organizados y Carbones Modificados Químicamente en la Adsorción de Metales desde Solución Acuosa

Jenny Paola Rodríguez Estupiñán

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Química
Bogotá, Colombia
2016

Comparación de las Interacciones Energéticas de SBA-15, Carbones Mesoporosos Organizados y Carbones Modificados Químicamente en la Adsorción de Metales desde Solución Acuosa

Jenny Paola Rodríguez Estupiñán

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:

Doctorado en Ciencias-Química

Directora:

Doctora Liliana Giraldo Gutiérrez

Línea de Investigación:

Termodinámica

Grupo de Investigación:

Calorimetría

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ciencias, Departamento de Química

Bogotá, Colombia

2016

**“Quand il allume son réverbère, c’est comme s’il faisait naître
une étoile de plus, ou une fleur. Quand il éteint son réverbère,
ça endort la fleur ou l’étoile. C’est une occupation très jolie.
C’est véritablement utile puisque c’est joli”**

Le Petit Prince
ANTOINE DE SAINT - EXUPÉRY



Agradecimientos

Quiero agradecer a Dios y a la Virgen María por el privilegio de culminar una etapa más en mi vida, por poner personas muy valiosas en mi camino quienes me han enseñado el valor de la perseverancia, el trabajo con esfuerzo y me alentaron a seguir en esta decisión.

A mi familia, especialmente a mi mamá Elena por ser una mujer tan valiosa, recta y entregada a sus hijos, a mi padre por alentarme a seguir adelante en mis estudios, a mi hermano y hermana por acompañarme por ser mis compañeros de vida, a mi sobrino Mathias por que ha sido un motivo más para conseguir mis metas; A Alex por alentarme cada día a perseguir nuestros sueños, por tu paciencia y amor incondicional y por llenar mi vida de alegrías inesperadas. Familia los amo con toda mi alma, por su apoyo en todo lo que necesité y en especial por sus oraciones. Le agradezco la confianza, apoyo, dedicación, los conocimientos y valiosas enseñanzas que me transmitieron a lo largo de estos años a mis profesores: la doctora Liliana Giraldo, mi directora, por su genuino apoyo, su dedicación, por creer en mí, por su aporte ante todo como persona, por ser definitivamente mi modelo a seguir. Al doctor Juan Carlos Moreno por su calidez, disposición y apoyo, por preocuparse por mi formación profesional y personal. Al doctor Fernando Gómez por su calidez y acompañamiento de mi proceso académico y formativo, al doctor Jesús Alberto García por enseñarme con paciencia y aconsejarme en varias oportunidades.

Quisiera hacer extensiva mi gratitud a mis compañeros con los que más he compartido en este proceso: Valen, Rafa, Ana María y Sergio. Gracias por hacer del Laboratorio no simplemente nuestro lugar de trabajo donde hemos crecido juntos profesionalmente sino un espacio de fortalecimiento.

A mis queridos amigos Diana V, Diana H, Maya y Yesid por ser mis consejeros, cómplices, por estar siempre en todo momento, por compartir sueños y logros, espero que la vida los llene de muchas cosas hermosas.

A la Universidad Nacional de Colombia por ser parte de mi formación como profesional. Al personal administrativo y de Laboratorio de los Departamentos de Química de la Universidad Nacional de Colombia y la Universidad de los Andes y el Convenio Marco entre las Universidades. A Colciencias y Colfuturo por el apoyo económico mediante la convocatoria de doctorados Nacionales 567.

Resumen

La importancia de la química superficial de los sólidos porosos en la adsorción de iones metálicos desde solución acuosa se debe principalmente a las interacciones específicas entre los grupos superficiales y las especies disueltas en solución. El efecto de la química superficial sobre la capacidad de adsorción de materiales porosos puede ser estudiado mediante calorimetría de inmersión, al establecer relaciones entre las entalpías de inmersión en las soluciones acuosas, y la capacidad de adsorción de metales tóxicos como el níquel, cadmio y cobalto sobre adsorbentes de diferentes características químicas y texturales.

Se evaluaron la eficiencia en la adsorción de iones metálicos (cadmio, cobalto y níquel) y los parámetros texturales, químicos y entálpicos de adsorbentes de diferente naturaleza. Los adsorbentes empleados provienen de carbón activado granular (GAC), sílices mesoestructuradas tipo SBA-15 y sólidos carbonosos mesoporosos organizados (OMC). Los adsorbentes fueron modificados por oxidación en soluciones de ácido nítrico, hipoclorito de sodio y peróxido de hidrógeno, adicionalmente se anclaron moléculas orgánicas como alcoholxilanos y ácidos policarboxílicos (APTES y EDTA). A estos adsorbentes se les determinaron: parámetros texturales y se caracterizó su química superficial por titulaciones Boehm y potenciométrica, pHPCC, DTP-MS, calorimetría de inmersión en benceno, agua, etanol y soluciones de los iones de metales de interés y por último los sólidos fueron puestos a prueba en la remoción de iones de metales pesados disueltos en solución acuosa.

De manera general se observó que los tratamientos de oxidación favorecieron principalmente la formación de grupos ácidos, específicamente ácidos carboxílicos como en caso del tratamiento con ácido nítrico, obteniéndose una densidad de estos grupos de 0,197 moléculas/nm², además ocasionó una disminución en el parámetro de basicidad, en contraste el tratamiento con peróxido de hidrógeno e hipoclorito de sodio favorece la formación de grupos fenólicos (0,075 y 0,350 moléculas/nm², respectivamente) y su efecto

en la disminución del parámetro de basicidad es menor. En cuanto al anclaje de moléculas APTES y EDTA se observaron cambios en la naturaleza química de los sólidos y la disminución de los parámetros texturales de los sólidos después del proceso de modificación, la disminución que se obtuvo se encuentra entre el 45 y 20%.

La entalpía de inmersión permitió caracterizar las interacciones presentes en el proceso de adsorción, se encontró que: (i) la entalpía de inmersión en benceno varía linealmente con el área BET, los menores valores se obtienen para los sólidos funcionalizados. (ii) La adsorción de iones produce un efecto térmico que pueden ser evaluado para obtener la cantidad total de calor generado en el proceso. La entalpía de inmersión en la solución de Co (II) evidencia que los grupos superficiales oxigenados producen un aumento en la fuerza de adsorción de los iones mediante el establecimiento de diferentes mecanismos de adsorción, como interacciones donador-aceptor. Las entalpías de inmersión en las soluciones de los electrolitos aumentaron con la concentración de las soluciones, y fueron mayores para los sistemas GACoxN-Ni y GACoxP-Cd, GACoxCl-Co, evidenciando la afinidad y selectividad de los sólidos por los iones respectivos.

Posteriormente los sólidos se emplearon para la remoción Posteriormente los sólidos se emplearon para la remoción de iones de metales pesados en solución acuosa, se puede observar la importancia de los grupos funcionales principalmente por el establecimiento de interacciones específicas entre los grupos funcionales y los iones a través de diferentes mecanismos, incluyendo la formación de complejos metálicos, tales como COOH-M y M-(NH₂)₆, y las reacciones aceptor de donantes de electrones. Tales mecanismos son favorecidos en el proceso de oxidación y funcionalización respectivamente, lo cual se pone en evidencia por la mayor capacidad de adsorción para los sólidos GACoxCl y SBA-15-NH₂. No obstante en la adsorción sobre los sólidos de partida como la SBA-15 participan reacciones de intercambio iónico de los grupos hidroxilo con el establecimiento de enlaces Si-O-Co (II) -O-Si.

Palabras clave: sólidos porosos, química superficial, adsorción simple y competitiva, entalpía de inmersión, descontaminación, contaminantes prioritarios, selectividad.

Abstract

The importance of surface chemistry of the porous solids on the adsorption of metal ions from aqueous solution is mainly due to specific interactions between surface groups and dissolved species in solution. The effect of surface chemistry on the adsorption capacity of porous materials can be studied by immersion calorimetry, to establish relationships between the enthalpies of liquid immersion in aqueous solutions, and the ability to remove heavy metals such as nickel, cadmium and cobalt on adsorbents with different chemical and textural properties.

The samples used for the removal of metal ions mentioned above were obtained from a commercial granular activated carbon made from coconut shell (GAC), mesostructured silica SBA-15 type and ordered mesoporous carbons (OMC), which were subjected to modification processes such as oxidation with different solutions such as nitric acid, sodium hypochlorite and hydrogen peroxide, additionally organic molecules as alcoxysilanes and polycarboxylic acids (APTES and EDTA) for anchoring to the surface of the solids employed. These samples were analyzed for obtained their textural parameters and surface chemistry by Boehm titration, determining of pH in the point of zero charge, potentiometric titration, thermal desorption coupled to mass, immersion calorimetry in liquids such as benzene, water, ethanol and solutions metal ions interest and finally the solids were tested in the removal of heavy metal ions dissolved in aqueous solution.

In general it was observed that oxidation treatments primarily favored the formation of acid groups, specifically carboxylic acid groups as in the case of treatment with nitric acid, the density of these groups increase to 0,197 molecules/nm², also caused a decrease in the basicity, in contrast the treatment with hydrogen peroxide and sodium hypochlorite favors the formation of phenolic groups (0.075 and 0.350 molecules/nm², respectively) and their effect on the decrease of basicity is lower. As the anchor molecules like APTES and EDTA,

changes were observed in the chemical nature of the solids. Furthermore textural parameters of solids decreased after modification process in all cases, the reduction obtained was between 32 and 20%.

Calorimetry immersion allowed to characterize the energy parameters of interactions present in the adsorption process, it was found that: (i) the enthalpy of immersion in benzene varies linearly with the surface area, given the effects of diffusion restriction by the inclusion of surface groups with different treatments, obtaining values were between -19.9 to -125 J/g. The same trend is observed in mesoporous silica and OMC; values for immersion in benzene are lower for functionalized samples. (ii) ion adsorption on the surface of the solid also produces a thermal effect which may be evaluated to obtain the total amount of heat generated in the process. The enthalpy of immersion in the solution of Co (II) shows that oxygenated surface groups produce an increase in the strength of adsorption of ions by establishing different adsorption mechanisms such as donor-acceptor interactions. The enthalpies of immersion in solutions of electrolytes increased with the concentration of the solutions obtained interaction ratios 0.565 to 2.145 also were higher enthalpies for GACoxN systems - and GACoxP Ni - Cd, Co-GACoxCl, showing the affinity and selectivity of solids by the respective ions.

Afterwards, solids were used for the removal of heavy metal ions in aqueous solution, it can be observed the importance of functional groups mainly by establishing specific interactions between functional groups and ions through different mechanisms including the formation metal complexes, such as COOH-M and M- (NH₂)₆ and acceptor reactions of electron donors. Such mechanisms are favored in the process of oxidation and functionalization respectively, which is evidenced by the increased adsorption capacity for GACoxCl and SBA-15-NH₂ samples. However in the adsorption starting samples such as SBA-15 ion exchange reactions involving the hydroxyl groups with the establishment of Si-O-Co (II) -O-Si.

Key Words: activated carbon, SBA-15, surface chemistry, simple and competitive adsorption, immersion enthalpies.

Contenido

Resumen.....	VII
Abstract.....	IX
Lista de figuras.....	XIV
Lista de tablas.....	XVIII
Lista de Símbolos y abreviaturas.....	XXII
Capítulo 1 Preparación de Sólidos Porosos para procesos de descontaminación en fase acuosa	23
1.1. El Agua y su Contaminación por Metales Tóxicos	23
1.1.1. Tratamiento De Aguas Residuales.....	27
1.1.2. Adsorción.	28
1.1.3. Sólidos Porosos para la descontaminación	30
1.1.3.1. Carbón Activado.....	30
Química Superficial de Carbones Activados.....	31
1.1.3.2. Sílice Mesoestructurada tipo SBA-15	33
1.1.3.3. Carbones Mesoporosos Ordenados, OMC	35
1.2. Metodología	38
1.2.1. Sólidos	38
1.2.1.1. Carbón activado.	38
Modificación de la superficie.	38
1.2.1.2. Materiales mesoestructurados, tipo SBA-15	39
Funcionalización de Sólidos tipo SBA-15	39
1.2.1.3. Materiales mesoestructurados, tipo OMC	40
Modificación de Sólidos tipo OMC.....	41
Bibliografía.....	41
Capítulo 2 Caracterización Textural de Sólidos Porosos	47
2.1.1. Fisisorción de Gases N ₂ a -196 °C y CO ₂ a 0 °C.....	47
2.1.1. Determinación de Volumen de microporo	51
2.1.1.1. Teoría de la Densidad Funcional	52
2.1.2. Adsorción en los mesoporos.....	53
2.1.3. Tipos de isotermas de adsorción	55
2.1.4. Microcopia de Barrido Electrónico SEM	61
2.2. Metodología	61

2.2.1. Caracterización Textural.....	61
2.2.1.1. Isotermas de Adsorción N ₂ a -196° C.....	61
2.2.1.2. Microscopia electrónica de barrido SEM.....	61
2.3. Resultados y Análisis de Datos	62
2.3.1. Características texturales de Carbones Activados.....	62
2.3.2. Características texturales de SBA-15	70
2.3.3. Características texturales de Carbones Mesoporosos Organizados.....	77
2.3.2. Microscopia electrónica de barrido SEM	82
Conclusiones.....	85
Bibliografía	87
Capítulo 3 Caracterización Química de Sólidos Porosos	91
3.1.1. Titulaciones Boehm.....	92
3.1.2. Titulación Potenciométrica	93
3.1.3. Punto de carga cero pH _{PCC}	96
3.1.4. Desorción Térmica acoplada a masas.....	97
3.1.5. Espectroscopia Infrarroja.....	98
3.2. Metodología	100
3.2.1. Titulación Boehm.....	100
3.2.2. Titulación Potenciométrica	100
3.2.3. pH en el punto de carga cero	101
3.2.4. Desorción Térmica Programada acoplado a masas	101
3.2.5. Espectroscopia FTIR.....	101
3.3. Resultados y Análisis de Datos	102
3.3.1. Análisis Termogravimétrico acoplado a masas.....	102
3.3.2. Determinación de Grupos superficiales por métodos de titulación: Método de Boehm, Punto de carga cero y titulación Potenciométrica.....	111
3.3.2.1. Carbones Activados	111
3.3.2.2. Sílice Mesoestructurada, SBA-15.....	125
3.3.2.3. Carbones Mesoporosos Organizados.	130
3.3.3. Espectroscopia FTIR.....	133
Conclusiones.....	135
Bibliografía	137
Capítulo 4 Calorimetría de Inmersión en la Caracterización energética de Sólidos Porosos.....	141
4.1. Caracterización Calorimétrica.	141
4.1.2. Instrumentación Calorimétrica.	145
4.1.3. Tratamiento de datos	147
4.2. Metodología	148
4.3. Resultados y Análisis de Datos	149
Conclusiones.....	157
Bibliografía	158
Capítulo 5. Adsorción de Iones Metálicos desde Solución Acuosa sobre Carbones activados modificados, SBA-15 y sólidos carbonosos mesoporosos.....	161

5.1. Contaminación con Metales: Cadmio, Cobalto y Níquel.....	163
5.1.1. Cadmio.....	163
Efectos toxicológicos.....	164
5.1.2 Níquel.....	165
Efectos toxicológicos.....	166
5.1.3. Cobalto.....	166
Efectos toxicológicos.....	167
5.1.4. Estado del arte del uso de sólidos en la adsorción de iones metálicos Cd (II), Co (II) y Ni (II).....	167
5.1.5. Modelos de adsorción	170
5.1.7. Adsorción en fase acuosa de iones	171
5.1.8. Adsorción competitiva	172
5.2. Metodología	173
5.2.1. Ensayos de Adsorción en Fase Acuosa	173
5.2.1.1. Soluciones de trabajo	173
5.2.1.2. Efecto del pH sobre la cantidad adsorbida de los iones.....	173
5.2.1.3. Isotermas desde solución simple y competitiva.....	174
5.2.1.4. Estudios de Regeneración.....	174
5.3. Resultados y Análisis de Datos.	174
5.3.1. Efecto del pH sobre la capacidad de adsorción	174
5.3.2. Capacidad de adsorción: Datos experimentales y modelos teóricos.....	179
5.3.3. Mecanismos de adsorción	185
5.3.4. Adsorción competitiva.....	189
5.3.4.1. Adsorción competitiva en carbones activados modificados.....	190
5.3.4.2 Adsorción competitiva en Sílices modificadas.	195
5.3.4.3. Adsorción competitiva sobre carbones mesoporosos organizado, OMC ...	200
5.3.5. Estudios de Regeneración.....	206
Conclusiones	208
Bibliografía.....	209
Capítulo 6. Comparación Energética de sólidos porosos empleados en procesos de Adsorción de Iones Metálicos desde solución Acuosa.....	215
6.2. Resultados y Análisis de Datos.	218
6.2.1 Energía característica: Modelos Dubinin-Radushkevich-Kaganer.....	218
6.2.2. Calorimetría en soluciones acuosas de Cadmio, Cobalto y Níquel.	221
Conclusiones.	228
Bibliografía.....	230
Recomendaciones.....	235
A. Anexo: Producción Científica.....	237
Artículos Científicos	237
Participación en eventos científicos	238
Pasantías.....	239

Lista de figuras

	Págs.
Figura 1.1.	Ciclo de Inclusión de metales tóxicos en el ambiente 28
Figura 1.2.	Modelo de la microtextura porosa (basada en capas de papel arrugado) del carbón activado. 35
Figura 1.3	Mecanismo de Cristal Líquido. 38
Figura 1.4	Mecanismo de funcionalización de la SBA-15 con 3-aminopropiltriétoxosilano 39
Figura 1.5	Preparación de carbones mesoporosos organizados 41
Figura 2.1	Gráfica B.E.T, obtenida para un carbón activado 53
Figura 2.2	Representación de un poro cilíndrico y la relación entre el radio de poro (r_p) y el radio de Kelvin (r_K) 58
Figura 2.3	Tipos de Isotermas. 60
Figura 2.4	Tipos de Histéresis. 64
Figura 2.5	Isotermas de Adsorción-Desorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$, para los Carbones Activados y sus modificaciones 67
Figura 2.6	Gráfica p/p^0 vs. $V(1-p/p^0)$ para determinar el rango óptimo para la aplicación de modelo de B.E.T., para los carbones activados y sus modificaciones 68
Figura 2.7	Isoterma experimental de Nitrógeno a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ en escala semilogarítmica para (a) GAC, (b) GAC900, (c) GACoxN, (d) GACoxP, (e) GACoxCl y (f) GAC EDTA. y la isoterma calculadas mediante los modelos NLDFT y QSDFT para un poro combinado (Rendija-Cilíndrico). 70
Figura 2.8	Histograma de la distribución de tamaño de poro (a) GAC, (b) GAC900, (c) GACoxN, (d) GACoxP, (e) GACoxCl y (f) GAC EDTA. 71
Figura 2.9	Isotermas de Adsorción-Desorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$, para las sílices mesoestructuradas tipo SBA-15 y sus modificaciones 76
Figura 2.10	Gráfica p/p^0 vs. $V(1-p/p^0)$ para determinar el rango óptimo para la aplicación de modelo de B.E.T., para las sílices mesoporosas y sus modificaciones 77
Figura 2.11	Isoterma experimental de Nitrógeno a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ en escala semilogarítmica para (a) SBA-15, (b) SBA-15-NH ₂ , (c) SBA-15-EDTA. y la isoterma calculadas mediante el modelo NLDFT para un poro Cilíndrico. 78
Figura 2.12	Histograma de la distribución de tamaño de poro (a) SBA-15, (b) SBA-15-NH ₂ , (c) SBA-15-EDTA calculadas mediante el modelo NLDFT para un poro Cilíndrico. 79
Figura 2.13	Isotermas de Adsorción-Desorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$, para las sílices mesoestructuradas tipo OMC y sus modificaciones 81

Figura 2.14	Gráfica p/p^0 vs. $V(1-p/p^0)$ para determinar el rango óptimo para la aplicación de modelo de B.E.T., para los sólidos mesoporosos carbonosos y sus modificaciones	83
Figura 2.15	Isoterma experimental de Nitrógeno a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ en escala semilogarítmica para (a) OMC, (b) OMCox, (c) OMC-NH ₂ , (d) OMC EDTA. y la isoterma calculadas mediante el modelo QSDFT para un poro combinado (Rendija-Cilíndrico-esférico).	84
Figura 2.16	Histograma de la distribución de tamaño de poro (a) OMC, (b) OMCox, (c) OMC-NH ₂ , (d) OMC EDTA. y la isoterma calculadas mediante el modelo QSDFT para un poro combinado (Rendija-Cilíndrico-esférico).	85
Figura 2.17	Micrografía SEM a diferentes magnificaciones para (a) GAC, (b) GACoxN, (c) GACoxP, (d) GACoxCl.	87
Figura 2.18	Micrografía SEM a diferentes magnificaciones para (a) SBA-15 y (b) SBA-15-NH ₂ .	88
Figura 2.19	Micrografía SEM a diferentes magnificaciones para (a) OMC.	89
Figura 3.1	Curva de unión de protones a la superficie de un carbón activado (puntos unidos por la línea) y la Función de distribución de pKa obtenida para el mismo sólido (Línea punteada).	100
Figura 3.2	Termogramas de carbones activados y derivada de la pérdida de peso para (a) GAC, (b) GAC900, (c)GACoxN, (d) GACoxP, (e)GACoxCl y (f)GAC-EDTA	108
Figura 3.3	Perfil del espectro de masas de (a) M/Z=18, (b) M/Z=28, (c) M/Z=44 de carbones activados.	109
Figura 3.4	Termogramas de las sílices mesoestructuradas y derivada de la pérdida de peso para (a) SBA-15, (b) SBA-15-NH ₂ y (c) SBA-15-EDTA	111
Figura 3.5	Perfil del espectro de masas de M/Z=18, M/Z=15-30, M/Z=44 de sílices mesoestructuradas	112
Figura 3.6	Termogramas de los carbones mesoporosos organizados y derivada de la pérdida de peso para (a) OMC, (b) OMCox, (c) OMC-NH ₂ y (d) OMC-EDTA	114
Figura 3.7	Perfil del espectro de masas de M/Z=18, 28 y 44 de sólidos mesoporosos organizados y sus modificaciones	115
Figura 3.8	Curva de unión de protones (línea azul) y distribución de pKa para los carbones activados, (a)GAC, (b) GAC900,(c) GACoxN, (d) GACoxP (e) GACoxCl y (f) GAC-EDTA.	118
Figura 3.9	Estructura de la molécula de EDTA	128
Figura 3.10	Interacción de la molécula de EDTA y la superficie de un sólido carbonoso	129
Figura 3.11	Representación de las especies de silanoles en la superficie de una SBA-15	130
Figura 3.12.	Isoterma de protones (línea azul) y distribución de pKa de los grupos superficiales para los carbones activados, (a)SBA-15 (b) SBA-15-NH ₂ y ,(c) SBA-EDTA .	131
Figura 3.13	Representación del anclaje de APTES en la superficie de una SBA-15	133
Figura 3.14	Representación del anclaje de EDTA en la superficie de una SBA-15	134

Figura 3.15	Isoterma de protones (línea azul) y distribución de pKa de los grupos superficiales para los carbones activados, (a)OMC (b) OMCox y (c) OMC-NH ₂	135
Figura 3.16	Modificación de los grupos superficiales de , (a)OMC (b) OMCox y (c) OMC-NH ₂	137
Figura 3.17	Espectro infrarrojo de los sólidos para (a) serie de carbones activados,(b) serie de sílices mesoestructuradas y (c) sólidos mesoporosos organizados	138
Figura 4.1	Aplicaciones de la Microcalorimetría de Inmersión	146
Figura 4.2	Representación de las interacciones de moléculas de agua con grupos funcionales oxigenados sobre la superficie de un carbón activado	149
Figura 4.3.	Señales típicas obtenidas mediante un calorímetro isotérmico de conducción de calor (Termograma)	151
Figura 4.4	Correlación entre el área superficial B.E.T y la entalpía de inmersión en benceno	156
Figura 4.5	Correlación entre el pH _{PCC} y el cociente entre las entalpías de inmersión de agua y benceno	157
Figura 4.6	Correlación entre el total de grupos superficiales y el cociente entre las entalpías de inmersión de agua y benceno	157
Figura 4.7	Correlación entre los cociente entre las entalpías de inmersión de agua y etanol sobre el benceno	159
Figura 4.8	Relación entalpía de inmersión en soluciones de NaOH y el contenido de grupos ácidos totales	160
Figura 4.9	Relación entalpía de inmersión en soluciones de HCl y el contenido de grupos básicos totales	161
Figura 5.1	Diagrama de distribución de especies del Cadmio	168
Figura 5.2	Diagrama de distribución de especies del Níquel	169
Figura 5.3	Diagrama de distribución de especies del Cobalto	171
Figura 5.4	Efecto del pH inicial en la adsorción de Co ²⁺ sobre GAC, para una solución de 500 mg/L	179
Figura 5.5	Efecto del pH sobre la capacidad de adsorción de la SBA-15 y SBA-15-NH ₂ .	181
Figura 5.5	. Efecto del pH sobre la capacidad de adsorción de la GAC-EDTA y SBA-15-EDTA.	182
Figura 5.7.	Correlación entre las capacidad es de adsorción y Grupos superficiales con pKa<8	186
Figura 5.8	Isotermas de adsorción de Níquel desde solución acuosa sobre GAC, GAC900, GACoxP, GACoxC y GACEDTA, las líneas corresponden a los modelos de mejor ajuste a los datos experimentales.	187
Figura 5.9	Isotermas de adsorción de Cobalto desde solución acuosa sobre GAC, GAC900, GACoxCl, SBA-15 y SBA-15-NH ₂ y adsorción competitiva	188
Figura 5.10.	Isotermas de adsorción de Cadmio desde solución acuosa sobre OMC, OMCox y OMC-NH ₂ , las líneas corresponden a los modelos de mejor ajuste a los datos experimentales.	188
Figura 5.11	. Posibles mecanismos de adsorción	190

Figura 5.12.	Isotermas competitivas sobre carbones activados modificados, las líneas corresponden a los modelos de mejor ajuste a los datos experimentales.	194
Figura 5.13.	Isotermas competitivas sobre SBA-15, las líneas corresponden a los modelos de mejor ajuste a los datos experimentales.	199
Figura 5.14.	Isotermas competitivas sobre carbones mesoporosos modificados, las líneas corresponden a los modelos de mejor ajuste a los datos experimentales.	204
Figura 5.15.	Ensayos de regeneración y reuso de los sólidos a) cadmio, b) cobalto y c) níquel	211
Figura 6.1	.Grafica para la obtención de parámetros del modelo Dubinin-Radushkevich-Kaganer aplicado a Sistema GACoxP- Cd	223
Figura 6.2	Correlación entre la energía característica y la constante de Langmuir para los sistemas de adsorción de iones níquel sobre todas las series de los sólidos	225
Figura 6.3	Potenciograma obtenido en la inmersión de los sólidos SBA-15 y SBA-15-NH ₂ en una solución de 500 mg*g ⁻¹ L	227
Figura 6.4	Correlación entre la capacidad máxima de adsorción de iones níquel y la entalpía de inmersión en una solución de 500 mg*g ⁻¹ L y la energía característica	229
Figura 6.5	Cambio en la entalpía molar en función de la cantidad adsorbida para la serie GAC de a) níquel, b) cobalto y c) cadmio	230
Figura 6.6	Cambio en la entalpía molar en función de la cantidad adsorbida para la serie GAC de a) níquel, b) cobalto y c) cadmio	231
Figura 6.7	Cambio en la entalpía molar en función de la cantidad adsorbida para la serie GAC de a) níquel, b) cobalto y c) cadmio	232

Lista de tablas

	Págs
Tabla 1.1	Principales unidades de tratamientos de aguas 32
Tabla 1.2	Diferencia entre Fisisorción y quimisorción 34
Tabla 1.3	Estabilidad térmica de grupos funcionales oxigenados presentes en la superficie de carbones activados 36
Tabla 1.4	Ficha Técnica CAG. 42
Tabla 1.5	Descripción de las modificaciones y los sólidos obtenidos a partir de GAC. 42
Tabla 1.6	Descripción de las modificaciones y los sólidos obtenidos a partir de SBA-15. 43
Tabla 1.7	Descripción de las modificaciones y los sólidos obtenidos a partir de OMC 45
Tabla 2.1	Comparación del error promedio de ajuste (%) (Isoterma modelada vs. isoterma experimental) en diferentes formas de poro (rendija, cilíndrico y combinado) para superficies homogéneas (NLDFT) 69
Tabla 2.2	Comparación del error promedio de ajuste (%) (Isoterma modelada vs. isoterma experimental) en diferentes formas de poro (rendija, cilíndrico y combinado) para superficies rugosas o heterogéneas (QSDFT) 69
Tabla 2.3	Propiedades texturales de los carbones activados 72
Tabla 2.4	Errores promedio de ajuste (%) (Isoterma modelada vs. isoterma experimental) para la SBA-15 y sus modificaciones para poros cilíndricos y una superficie homogénea (NLDFT) 77
Tabla 2.5	Parámetros texturales determinados por el modelo de B.E.T. y D.A., para las sílices SBA-15, SBA-15NH ₂ y SBA-15-EDTA 80
Tabla 2.6	Volúmenes de poro y ancho medio de poro de la SBA-15 y sus modificaciones, evaluados por el modelo de B.J.H, para la rama de Adsorción y Desorción 80
Tabla 2.7	Comparación del error promedio de ajuste (%) (Isoterma modelada vs. isoterma experimental) en diferentes formas de poro (rendija, cilíndrico y combinado) para superficies homogéneas (NLDFT) 85
Tabla 2.8	Comparación del error promedio de ajuste (%) (Isoterma modelada en función de la isoterma experimental) en diferentes formas de poro (rendija, cilíndrico y combinado) para superficies rugosas o heterogéneas (QSDFT) 86
Tabla 2.9	Comparación del error promedio de ajuste (%) (Isoterma modelada en función de la isoterma experimental) para una 86

	geometría de poro combinada (rendija, cilíndrico y esférico) para superficies heterogéneas (QSDFT), en la rama de adsorción.	
Tabla 2.10	Parámetros texturales determinados por el modelo de B.E.T. y D.A., para OMC,OMCox y OMC-15NH ₂	86
Tabla 2.11	Volúmenes de poro y ancho medio de poro para los OMC y sus modificaciones, evaluado por el modelo de B.J.H, para la Rama de Adsorción y Desorción.	86
Tabla 3.1	Bandas de absorción sobre superficie de carbones activados y sus correspondiente asignación a grupos funcionales oxigenados.	103
Tabla 3.2	Análisis próximo de las sólidos	107
Tabla 3.3	Número de grupos hidroxilo para la SBA-15	113
Tabla 3.4	Densidad de grupos superficiales (moléculas.nm ⁻²) determinados por titulación Boehm y punto de carga cero.	116
Tabla 3.5	Distribución de pKa y densidad de grupos superficiales por valor de pKa (moléculas.nm ⁻²) determinados por titulación potenciométrica.	118
Tabla 3.6	Densidad de grupos superficiales (moléculas.nm ⁻²) determinados por titulación Boehm y punto de carga cero.	131
Tabla 3.7	Distribución de pKa y densidad de grupos superficiales por valor de pKa (moléculas.nm ⁻²) determinados por titulación potenciométrica.	132
Tabla 3.8	Densidad de grupos superficiales (moléculas.nm ⁻²) determinados por titulación Boehm y punto de carga cero.	134
Tabla 3.9	Distribución de pKa y densidad de grupos superficiales por valor de pKa (moléculas.nm ⁻²) determinados por titulación potenciométrica.	135
Tabla 4.1	Entalpías de inmersión obtenidas mediante calorimetría de inmersión de las sólidos dadas en J.g ⁻¹	154
Tabla 5.1	Modelos de Adsorción	175
Tabla 5.2	Resumen de ajuste a modelos de dos parámetros para los sistemas de adsorción simple de cadmio	183
Tabla 5.3	Resumen de ajuste a modelos de dos parámetros para los sistemas de adsorción simple de Cobalto	184
Tabla 5.4	Resumen de ajuste a modelos de dos parámetros para los sistemas de adsorción simple de Níquel	184
Tabla 5.5	Parámetros de ajuste de las isothermas de adsorción competitiva sobre GACoxN, en el sistema Ni/Cd.y Ni/Co Modelos de Langmuir, Freundlich, Redilch-Peterson y Toth	195
Tabla 5.6	Parámetros de ajuste de las isothermas de adsorción competitiva sobre GACoxN, en el sistema Co/Ni. y Co/Cd Modelos de Langmuir, Freundlich, Redilch-Peterson y Toth	196
Tabla 5.7	Parámetros de ajuste de las isothermas de adsorción competitiva sobre GACoxN en el sistema Cd/Ni. y Cd/Co Modelos de Langmuir, Freundlich, Redilch-Peterson y Toth	196
Tabla 5.8	Parámetros de ajuste de las isothermas de adsorción competitiva sobre GACoxCl, en el sistema Ni/Cd y Ni/Co Modelos de Langmuir, Freundlich, Redilch-Peterson y Toth	197

Tabla 5.9	Parámetros de ajuste de las isothermas de adsorción competitiva sobre GACoxCl, en el sistema Co/Ni. y Co/Cd Modelos de Langmuir, Freundlich, Redilch-Peterson y Toth	197
Tabla 5.10	Parámetros de ajuste de las isothermas de adsorción competitiva sobre GACoxCl, en el sistema Co/Ni. y Co/Cd Modelos de Langmuir, Freundlich, Redilch-Peterson y Toth	198
Tabla 5.11	Parámetros de ajuste de las isothermas de adsorción competitiva sobre SBA-15-NH ₂ , en el sistema Ni/Cd Modelos de Langmuir, Freundlich, Redilch-Peterson y Toth	200
Tabla 5.12	Parámetros de ajuste de las isothermas de adsorción competitiva sobre SBA-15-NH ₂ en el sistema Co/Ni. Modelos de Langmuir, Freundlich, Redilch-Peterson y Toth	200
Tabla 5.13	Parámetros de ajuste de las isothermas de adsorción competitiva sobre SBA-15-NH ₂ , en el sistema Ni/Cd. Modelos de Langmuir, Freundlich, Redilch-Peterson y Toth	201
Tabla 5.14.	Parámetros de ajuste de las isothermas de adsorción competitiva sobre SBA-15-EDTA, en el sistema Ni/Co. Modelos de Langmuir, Freundlich, Redilch-Peterson y Toth	202
Tabla 5.15.	Parámetros de ajuste de las isothermas de adsorción competitiva sobre SBA-15-EDTA, en el sistema Ni/Co. Modelos de Langmuir, Freundlich, Redilch-Peterson y Toth	202
Tabla 5.16.	Parámetros de ajuste de las isothermas de adsorción competitiva sobre SBA-15-EDTA, en el sistema Ni/Co. Modelos de Langmuir, Freundlich, Redilch-Peterson y Toth	203
Tabla 5.17.	Parámetros de ajuste de las isothermas de adsorción competitiva sobre OMCox, en el sistema Ni/Cd Modelos de Langmuir, Freundlich, Redilch-Peterson y Toth	205
Tabla 5.18.	Parámetros de ajuste de las isothermas de adsorción competitiva sobre OMCox, en el sistema Co/Ni. Modelos de Langmuir, Freundlich, Redilch-Peterson y Toth	205
Tabla 5.19.	Parámetros de ajuste de las isothermas de adsorción competitiva sobre OMCox, en el sistema Ni/Cd. Modelos de Langmuir, Freundlich, Redilch-Peterson y Toth	206
Tabla 5.20.	Parámetros de ajuste de las isothermas de adsorción competitiva sobre OMC-NH ₂ , en el sistema Ni/Co. Modelos de Langmuir, Freundlich, Redilch-Peterson y Toth	207
Tabla 5.21.	Parámetros de ajuste de las isothermas de adsorción competitiva sobre OMC-NH ₂ , en el sistema Ni/Co. Modelos de Langmuir, Freundlich, Redilch-Peterson y Toth	207
Tabla 5.22.	Parámetros de ajuste de las isothermas de adsorción competitiva sobre OMC-NH ₂ , en el sistema Ni/Co. Modelos de Langmuir, Freundlich, Redilch-Peterson y Toth	208
Tabla 5.23.	Propiedades de los metales	209
Tabla 5.24	Secuencia de Afinidad	210
Tabla 6.1	Parámetros de ajuste del modelo Dubinin-Kaganer-Radushkevich para la adsorción de iones Cadmio en solución acuosa, sobre las series GAC, SBA-15 y OMC	225

Tabla 6.2	Parámetros de ajuste del modelo Dubinin-Kaganer-Radushkevich para la adsorción de iones Cobalto en solución acuosa, sobre las series GAC, SBA-15 y OMC	225
Tabla 6.3	Parámetros de ajuste del modelo Dubinin-Kaganer-Radushkevich para la adsorción de iones níquel en solución acuosa, sobre las series GAC, SBA-15 y OMC	226
Tabla 6.4	Entalpías de inmersión (J.g ⁻¹) en soluciones de Cadmio con concentraciones entre 100 a 500 mg/L	229
Tabla 6.5	Entalpías de inmersión (J.g ⁻¹) en soluciones de Cobalto con concentraciones entre 100 a 500 mg/L	230
Tabla 6.6	Entalpías de inmersión (J.g ⁻¹) en soluciones de Níquel con concentraciones entre 100 a 500 mg/L	230

Lista de Símbolos y abreviaturas

Símbolo	Definición
C_e	Concentración no adsorbida en el equilibrio (mg/L)
C₀	Concentración inicial del adsorbato en solución (mg/l)
K_F	Constante de la isoterma Freundlich (mg/g)/(l/mg) ^{1/n}
K_L	Constante de la isoterma de Langmuir (l/mg)
K_{RP}	Constante de la Isoterma de Redlich-Peterson (l/g)
M	masa de adsorbente por litro (g/l)
N	Factor de heterogeneidad de Freundlich
pH_a	pH ajustado durante el proceso de adsorción
pH₀	pH inicial ajustado
Q_e	Capacidad de adsorción en el equilibrio (mg/g)
Q_m	máxima capacidad de adsorción del adsorbente
P	Presión de equilibrio
P₀	Presión de saturación
C	Parámetro energético del proceso relacionado con la entalpia de adsorción
n_m	capacidad de la monocapa
R	Constante Universal de los gases
T	Temperatura
V_{ads}	Volumen adsorbido
DR	Modelo de Dubinin-Raduskevich
Área_{BET}	Área aparente BET
V₀	Volumen de Microporos
V_{Meso}	Volumen de mesoporos
V_{Total}	Volumen Total
V_n	Volumen de microporosidad estrecha
ΔH_{inm}	Entalpia de Inmersión
pH_{PZC}	pH de punto de carga cero

Capítulo 1 Preparación de Sólidos Porosos para procesos de descontaminación en fase acuosa

“Access to safe water is a fundamental human need and, therefore, a basic human right. Contaminated water jeopardizes both the physical and social health of all people.

It is an affront to human dignity.”

(Kofi Annan, United Nations secretary-general, in “Right to water”, 2003).

1.1.El Agua y su Contaminación por Metales Tóxicos

El agua es un recurso indispensable para la vida, por su papel en diferentes procesos biológicos y metabólicos que se realizan en los seres vivos. Según la OMS (Organización Mundial de la Salud), 2015, el 91% de la población mundial utiliza una fuente de agua potable mejorada, un aumento frente al 76% de 1990. Sin embargo, 663 millones es el total de personas sin acceso a agua potable mejorada en todo el mundo. Adicionalmente el aumento constante de diversas fuentes de contaminación, no hacen el panorama alentador [1].

La importancia vital del agua unida a una creciente población mundial, la urbanización implacable, el acelerado desarrollo del sector manufacturero y la creciente escasez de fuentes de agua de calidad son las fuerzas impulsoras que han llevado a un aumento en la demanda de este recurso. Por lo tanto es tarea de la sociedad proteger y reducir cualquier efecto nocivo sobre el mismo, mediante el establecimiento de legislaciones y prácticas amigables con el ambiente. Las iniciativas para la gestión de la seguridad del agua no sólo están dirigidas a la salud pública, sino también al desarrollo socio-económico

de cada país [1,2]. Es por esto que cerca del 75% de los países reconocen dentro de sus leyes el derecho al agua potable [3].

La contaminación del agua puede ser entendida como cualquier alteración en la composición química, estado físico, contenido biológico y microbiológico total o parcial del recurso, debido a la actividad humana de manera directa o indirecta, que constituye un peligro para el medio ambiente y para todo organismo, en particular a los seres humanos.

A pesar de los efectos de la contaminación del agua, es habitual que industrias y ciudades se ubiquen cerca de fuentes de agua, para usar este líquido y verter en sus corrientes los residuos de actividades industriales y actividades humanas. Esto trae como consecuencia la contaminación de estas fuentes de agua; si bien este recurso es considerado renovable, las continuas descargas y baja eficacia en los tratamientos de efluentes han llevado a su degradación. La contaminación del agua se produce por la introducción de sustancias que pueden ser: no tóxicas pero que por sus altas concentraciones afectan ciclos biológicos, es el caso de sustancias como los nitratos, fosfatos y algunos compuestos orgánicos, y por otro lado la introducción de sustancias tóxicas como los metales pesados, hidrocarburos, plaguicidas, entre otros [4].

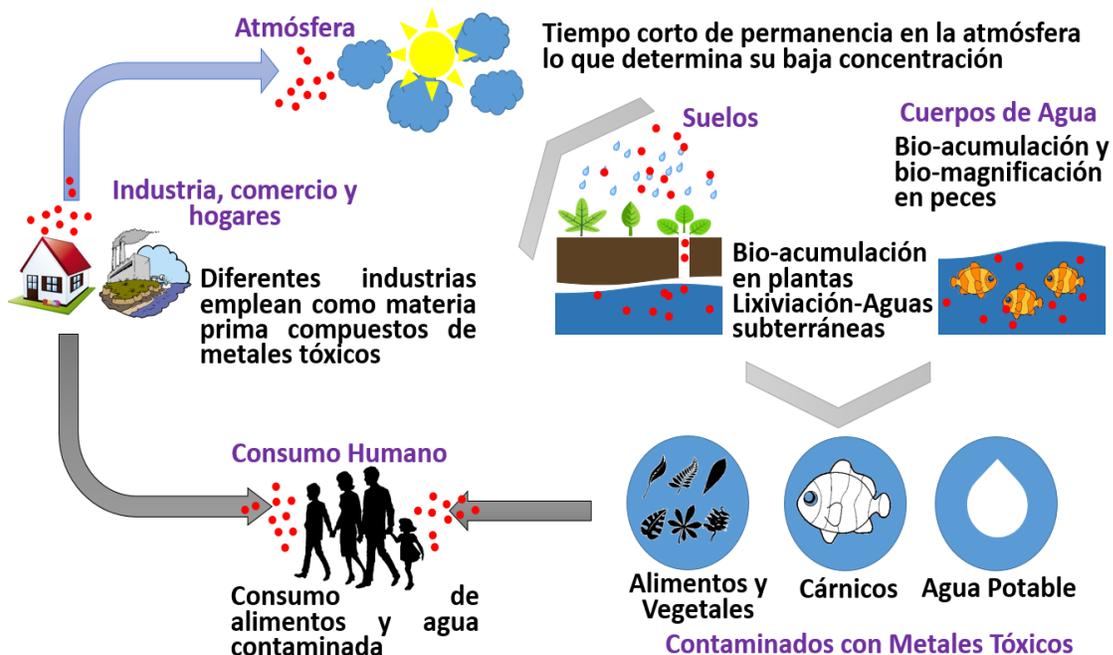


Figura 1.1. Ciclo de Inclusión de metales tóxicos en el ambiente.

La contaminación con metales tóxicos proviene de diferentes industrias tales como: metalúrgica, química, pintura, textil, papelera, refinamiento de crudo, petroquímicas, cuero, fertilizantes, pesticidas, entre otras, y se ha convertido en una problemática ambiental de alto impacto [4]. Los metales pesados incorporados al ambiente se convierten en potenciales contaminantes del aire, suelo, agua superficial y subterránea debido a la existencia del ciclo hidrogeológico, que constituye un importante mecanismo de transporte y difusión de los contaminantes que pueden estar presentes en el agua. Además algunos de estos metales son tóxicos en mínimas concentraciones y como diferentes especies se acumulan en sedimentos, en tejidos de organismos vivos y pueden incorporarse en ciclos naturales y biológicos, perjudicando la vida vegetal, animal y comprometiendo la vida humana (Figura 1.1) [5].

El Cadmio, el Cobalto y el Níquel son elementos comúnmente empleados en la manufactura de catalizadores, en la industria del plástico, baterías, fertilizantes, pigmentos, revestimientos, aleaciones y dispositivos electrónicos [6]. Entre las industrias anteriormente mencionadas la producción y uso de baterías recargables de Ni-Cd es un mercado creciente en países en desarrollo, a pesar de las restricciones y las prohibiciones impuestas por legislación. Esta situación se favorece por el alto costo de las baterías de Ion-Litio e hidruro de níquel [7,8]. La mayor parte de cadmio, cobalto y níquel desechado en el medio ambiente proviene de industrias de refinación de metales, y la manufactura y disposición de baterías Ni-Cd [9,10].

Recientes estudios evidencian una directa correlación entre la exposición al cadmio y daños renales en los trabajadores de manufacturas de baterías. Esta situación no mejora, puesto que muchas de estas fabricas están ubicadas en sectores rurales a las fueran de las ciudades, en estos sectores son dispuestos irregularmente los residuos procedentes de la obtención de las baterías. Algunos casos de envenenamiento por cadmio han sido registrados en prensa tales como la aparición de la enfermedad conocida como "Itai-Itai. Esta es una dolorosa enfermedad y su primer caso fue reportado en Japón, en 1967 y se cree fue causado por el consumo de arroz que fue cultivado en suelos contaminados por cadmio [11, 12].

Suramérica, específicamente Colombia, no es ajeno a esta situación, considerando que (i) la agricultura es una de las principales actividades económicas del país, (ii) la contaminación de cultivos hortícolas a través de las aguas de riego es un hecho

comprobado y monitoreado. Por ejemplo, el Río Bogotá, drena las aguas de 6.000 km², donde habitan alrededor de 9 millones de habitantes en 42 municipios, incluyendo el Distrito Capital, no obstante a su paso por la sabana de Bogotá se utiliza para labores de riego de pastos, de cultivos, actividades pecuarias, entre otras. Lo que significa que debido a la continua recepción de aguas residuales industriales y domésticas de sus respectivas cuencas de drenaje se presenta incrementos en las concentraciones de carga orgánica, bacteriológica, de metales pesados y de cloruros. En cuanto a metales se ha encontrado que el río está contaminado con trazas de arsénico (As), cadmio (Cd), cobalto (Co), cromo (Cr), cobre (Cu), hierro (Fe), mercurio (Hg), manganeso (Mn), níquel (Ni), plomo (Pb), estaño (Sn), cinc (Zn), todos elementos potencialmente tóxicos [13]. La concentración de cadmio supera los niveles máximos considerados permisibles para aguas de riego (Cd: 0.01 mg/L) y para alimentos (< 1 ppm para Cd). Debido a la magnitud y trascendencia nacional de la problemática ambiental del río Bogotá y el impacto sobre la región de la sabana, el Distrito se ha comprometido con la recuperación de la cuenca media a través de un programa integral de control en la fuente, recolección y tratamiento de las aguas residuales [14].

La tendencia mundial tras el monitoreo de la cantidad de metales tóxicos que están siendo incluidos en el ambiente y sus efectos ha llevado a la sociedad científica al desarrollo de estrategias para la protección de las aguas y el establecimiento de rigurosos estándares de calidad que permitan disminuir la producción de este tipo de residuos y el manejo de estos y así restaurar el estado de los cuerpos de agua en todo el mundo. En principio, una posible solución al problema sería la de limitar el uso de determinadas sustancias y reemplazarlas, si es posible, con otros de bajo impacto ambiental. En cualquier caso, es necesario el uso de tratamientos de aguas que incluso permitan la recuperación de contaminantes para su reintroducción en el ciclo de producción.

A la luz de lo que se ha dicho, está claro que la eliminación de contaminantes como los metales pesados representa un problema actual y el interés generalizado en el mundo, tanto por el medio ambiente como por los efectos tóxicos para los humanos está dirigido hacia el establecimiento de legislaciones más severas y la búsqueda de técnicas de depuración efectivas. En lo que concierne al tratamiento de efluentes líquidos el tipo de tratamiento que se emplea va depender de las características fisicoquímicas, la

concentración y tipo de iones metálicos que se encuentren en estas. Algunas de las técnicas que se usan son [15]:

1. Precipitación química.
2. Intercambio iónico.
3. Separación por membranas.
4. Extracción con solvente.
5. Electrodeposición.
6. Adsorción.

Estas técnicas no son siempre eficientes considerando que se requiere de altas cantidades de energía y/o de compuestos químicos, y pueden generar contaminantes secundarios. El proceso de adsorción permanece vigente debido a su fácil montaje, bajo requerimiento energético, alta capacidad de remoción.

1.1.1. Tratamiento De Aguas Residuales

Los objetivos del tratamiento de aguas residuales son [16]:

- Convertir los contaminantes presentes en las aguas residuales en productos estables que pueden eliminarse de manera segura, sin efectos ambientales adversos.
- Proteger la salud pública.
- Reciclar y recuperar los componentes valiosos de las aguas residuales.
- Proporcionar un método económico de eliminación.
- Cumplir con las normas legales y límites establecidos para cada contaminante.

Para cumplir con los objetivos mencionados, una planta de tratamiento de aguas residuales es una combinación de procesos de tratamiento separados por unidades, utilizados habitualmente en serie como se presenta en la Tabla 1.1.

Mediante una combinación adecuada de estas unidades de procesos, es posible producir un efluente final con una determinada calidad a partir de prácticamente cualquier tipo de agua a tratar.

La adsorción se clasifica como un proceso avanzado en el tratamiento de aguas, por tanto es el proceso que se estudia en este trabajo de investigación, se usa en la remoción de contaminantes desde solución acuosa, debido a la versatilidad y desarrollo de una gran variedad de materiales porosos. Por esta razón a continuación se describe con mayor detalle este proceso.

Tabla 1.1. Principales unidades de tratamientos de aguas

Categoría de Tratamiento	Unidad de Proceso
Pre-tratamiento	Separación primaria Bombeo Almacenamiento Separación fina Ecuilización Neutralización Aireación Pre-tratamiento Químico
Tratamiento Primario	Coagulación Floculación Sedimentación
Tratamiento Secundario	Filtración Rápida Filtración Lenta
Desinfección	
Tratamiento Avanzado	Adsorción-Procesos Avanzados de Oxidación
Fluoración	

Tomado y Modificado de: Chapter 14 Introduction to Wastewater Treatment [16]

1.1.2. Adsorción.

El proceso de la adsorción se define como el aumento en la concentración de moléculas, átomos o iones en la vecindad de una interfase. En el caso de sistemas sólido/gas, la adsorción se lleva a cabo en las proximidades de la superficie sólida y fuera de la estructura sólida. El material en el estado adsorbido se conoce como el adsorbato, mientras que el adsorbtivo es el mismo componente en la fase fluida. El proceso inverso a la adsorción es la desorción, en el que la cantidad adsorbida progresivamente disminuye [17].

La adsorción es un proceso fisicoquímico superficial y espontáneo, en el que un componente se traslada desde una fase de tres dimensiones a una de dos dimensiones, debido a esta transición se reduce el desequilibrio de fuerzas atractivas que existen en la superficie del sólido y por tanto existe un descenso en el cambio de la energía libre del sistema (ΔG) y en el cambio de la entropía (ΔS), de acuerdo con la expresión:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.1)$$

Se deduce que el cambio en la entalpía del proceso (ΔH) debe ser negativa por lo tanto el proceso de adsorción es exotérmico.

La interacción entre la superficie del sólido y las partículas se debe a fuerzas dispersivas o a la atracción electrostática que dan lugar a la fisisorción o a la quimisorción, como se describe a continuación [18]:

En la fisisorción, las interacciones que predominan entre el adsorbato y el adsorbente son de tipo Van Der Waals. Se trata de una interacción de largo alcance, pero débil y la magnitud de la energía desprendida cuando se adsorbe una partícula físicamente es del mismo orden que la entalpía de condensación. Además de las fuerzas de dispersión atractivas y las fuerzas de repulsión de corto alcance, las interacciones moleculares específicas (por ejemplo, la polarización, de campo dipolo o de gradiente de campo de cuadrípulo) por lo general se producen como resultado de determinadas propiedades geométricas y electrónicas del adsorbente y del adsorbido. La entalpía de fisisorción se puede medir observando el aumento de temperatura de un sólido de capacidad calorífica conocida y sus valores típicos son del orden de 20 kJ mol^{-1} . Esta energía es insuficiente para producir la ruptura de un enlace, por lo que una molécula adsorbida físicamente mantiene su identidad, aunque podría estar distorsionada debido a las propiedades heterogéneas de la superficie [19,20].

En la quimisorción, se produce una reacción química entre la superficie del sólido y el adsorbato, donde se mantienen unidos a través de enlaces químicos relativamente fuertes. Es decir, en este caso la superficie del adsorbente que entra en contacto con el adsorbato interacciona con sus electrones de enlace. La cantidad de energía liberada en estos procesos de quimisorción es del orden de 80 kJ mol^{-1} en adelante, aunque estos valores varían de un sistema a otro [17]. En el siguiente cuadro (Tabla 1.2) se resume las diferencias entre la fisisorción y quimisorción:

Tabla 1.2. Diferencia entre fisisorción y quimisorción

Propiedad	Fisisorción	Quimisorción
Tipo de Fuerza de enlace	Van der Waals	Similar a un enlace químico
Calor de Adsorción	Bajo (10-40 kJ.mol ⁻¹)	Alto (20 a 400 kJ.mol ⁻¹)
Cambio químico del adsorbivo	No	Formación de un compuesto en la superficie
Reversibilidad	Totalmente reversible. Por ejemplo la desorción ocurre por el decrecimiento en la actividad del adsorbivo en el fluido alrededor de la superficie	El proceso es irreversible; compuesto desorbido es diferente a la partícula adsorbida.
Efecto de la temperatura	Negativo	En algunos casos la temperatura es positiva (adsorción activa).
Especificidad de las interacciones Adsorbato-Adsorbente	Muy baja	Alta
Formación de multicapas	Si, en la adsorción en fase gas usualmente está acompañada por la licuefacción en micro y mesoporos	No

Tomado y Modificado de: Review: Adsorption, chemisorption, and catalysis [18]

1.1.3. Sólidos Porosos para la descontaminación

1.1.3.1. Carbón Activado

El carbón activado es un sólido que se prepara artificialmente mediante un proceso de pirólisis a partir de una fuente que tiene un alto contenido de carbono fijo, en este proceso se desarrolla un elevado grado de porosidad y una gran área superficial, dicha área y estructura porosa se deben a la pérdida de material volátil y al arreglo espacial desordenado de láminas no-grafíticas del carbón (Figura 1.4).

La estructura porosa del carbón está constituida por poros de diferentes tamaños que de acuerdo con la IUPAC se clasifican en tres grupos: microporos con un diámetro de poro de 2 nm, los mesoporos con un diámetro entre 2 y 50 nm y los macroporos que tienen un tamaño de poro mayor a 50 nm; además los microporos se clasifican en dos categorías: microporos estrechos < 0,7 nm y los supermicroporos que están entre 0,7-2 nm [24]. La distribución del tamaño de poro depende del precursor y el método de preparación, lo que influye en la accesibilidad de las especies en solución a los sitios de adsorción [25].

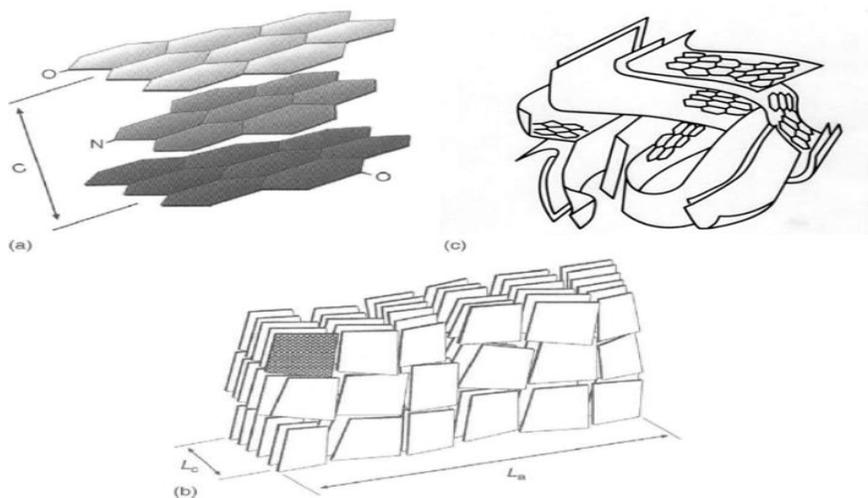


Figura 1.2. Modelo de la microtextura porosa (basada en capas de papel arrugado) del carbón activado. Tomado y modificado de Porosity in Carbons: Modeling En: Activated Carbon [26].

Por otra parte, el carbón activado presenta en su estructura átomos de carbono con una valencia insaturada y grupos funcionales conformados por heteroátomos, oxígeno principalmente y en menores proporciones otros elementos, esto hace que sea variable la naturaleza y cantidad de grupos químicos funcionales existentes en la superficie de los carbones activados, responsables de la mayor o menor afinidad entre el adsorbente y la especie a remover. Si bien por su carácter hidrófobo los carbones activados adsorben preferentemente compuestos no polares, la presencia de heteroátomos que forman grupos funcionales superficiales modifica las propiedades de adsorción de especies polares, por ejemplo en la remoción de iones metálicos pesados presentes en aguas [27,28].

Química Superficial de Carbones Activados

El intercambio iónico de los grupos ácidos al liberar protones en medios acuosos y de los grupos básicos en captarlos cuando se encuentran en un medio ácido, promueve la aparición de cargas positivas o negativas en la superficie del carbón activado. De forma general, si el pH del medio es mayor que el pH en el punto de carga cero del carbón activado (pH_{PCC} , pH en el cual el número de cargas positivas es igual al de cargas negativas de forma tal que la carga neta sobre la superficie del carbón es cero), $pH > pH_{PCC}$ se tiene un predominio de cargas negativas en la superficie del carbón; por el contrario, si $pH <$

pH_{PCC} se obtiene una superficie cargada positivamente. Así, las condiciones en las que un carbón tiene una carga neta negativa serán preferibles para adsorber cationes, como iones de metales de transición como el níquel, cadmio y cobalto, y aquellas en las que presente una carga neta positiva lo serán para adsorber aniones [29]. La superficie del carbón activado incluye una amplia variedad de grupos químicos superficiales, estos grupos están compuestos principalmente por oxígeno, y pueden ser de carácter ácido, básico o neutro, los cuales determinan características del material tales como acidez y basicidad total, carga superficial y el carácter hidrofóbico o hidrofílico del sólido [25,28,29].

Tabla 1.3. Estabilidad térmica de grupos funcionales oxigenados presentes en la superficie de carbones activados [29]

Nombre	Estabilidad Térmica (°C)
Carboxílico	250-400
Lactona	400-650
Anhídrido	350-650
Fenólicos	600-700
Carbonilo	700-900
Éter	700
Quinona	800-900
Pirona	1000-1200

Los grupos de carácter básico sobre la superficie del carbón activado están aún en discusión [30]; algunos autores atribuyen a grupos tipo pirona, cromeno y electrones π deslocalizados de las capas de grafeno el carácter básico de la superficie del carbón activado [31,32]. También se han implementado procedimientos que permiten cambiar la concentración y presencia de grupos funcionales sobre la superficie del carbón activado, lo cual se puede conseguir por tratamientos de oxidación de la superficie y/o tratamientos térmicos que permiten la descomposición selectiva de estos teniendo en cuenta que dichos grupos presentan diferentes estabildades térmicas como se observa en la Tabla 1.3 [31-34]. La química superficial de los carbones activados se puede modificar por los procedimientos que se mencionan a continuación.

Las propiedades fisicoquímicas de los materiales desempeñan un papel importante sobre la capacidad de adsorción frente a distintos adsorbatos, por supuesto las distintas técnicas de modificación bien sea por tratamientos físicos o químicos permiten obtener materiales con propiedades superficiales específicas, por lo que es posible adaptar los materiales a diferentes necesidades y así desarrollar una mayor selectividad frente a los solutos. Estos tratamientos se realizan principalmente oxidando la superficie lo que produce una estructura hidrofílica con un número elevado de grupos que contienen oxígeno. Entre los reactivos que generalmente se utilizan para la modificación de los carbones activados están: HNO_3 , H_2SO_4 , NaClO , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2O_2 y O_3 [35-37].

La concentración de los grupos funcionales se puede modificar por tratamiento térmico en atmósfera inerte (N_2 , Ar) a las temperaturas establecidas para los rangos de estabilidad de los grupos funcionales que se encuentran en la superficie de un carbón activado, y así descomponerlos selectivamente; estos ensayos permiten estudiar las interacciones de los distintos grupos con solutos como los iones metálicos, siempre y cuando se cuente con las técnicas necesarias para realizar un seguimiento de la formación y disminución de grupos específicos en la superficie.

1.1.3.2. Sílice Mesoestructurada tipo SBA-15

Desde el descubrimiento de la sílice mesoporosa ordenada en los años noventa las investigaciones alrededor de este sólido han experimentado un enorme incremento,

constituyéndose como un nuevo campo de investigación, que involucra la estructuración de la materia inorgánica a mesoescala por el uso de tensioactivos. Entre los logros más destacados probablemente se encuentra la síntesis de SBA-15 por Stucky y colaboradores [38] de la Universidad de California en Santa Barbara a partir de un copolímero anfifílico de bloque denominado Pluronic. Este polímero contiene bloques de poli(óxido de etileno) (POE) y poli(óxido de propileno) (POP); donde los bloques de POE son las partes hidrófilas y los bloques de PPO constituyen la parte hidrófoba. La SBA-15 presenta muchas ventajas incluyendo un gran tamaño de poro, paredes más gruesas por lo tanto es más estable, la combinación de estructuras micro y mesoporosas. Por lo tanto, ha crecido el interés en la búsqueda de avances y optimización de la síntesis de este tipo de sólidos. La mayoría de las investigaciones sobre SBA-15 se relacionan con el control morfológico utilizando varios aditivos o variando la fuente de sílice, control del tamaño de poro, por medio del empleo de agentes de hinchamiento y la remoción del Pluronic 123 por calcinación, digestión asistida con microondas o por extracción con solventes [38-40].

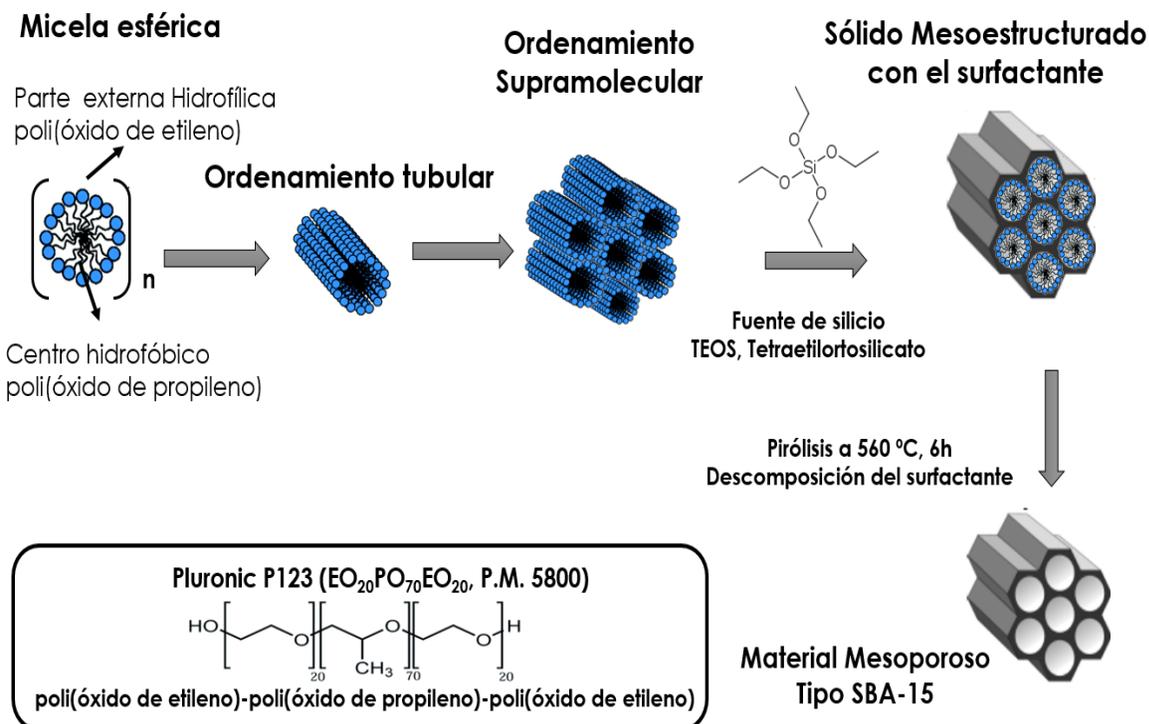


Figura 1.3. Mecanismo de Cristal Líquido.

El mecanismo de formación de la SBA-15 se ha llamado “Cristal Líquido” (LCT), dicho mecanismo se representa en la Figura 1.5. El cual se divide en las etapas: (i) formación de micelas, (ii) ordenamiento tubular de las micelas, (iii) y posterior conformación cristalina, (vi) adición de la fuente de silicio (TEOS), adsorción del silicato sobre las micelas y (vii) descomposición térmica del surfactante [41].

La química superficial de los sólidos mesoestructurados puede ser modificada por los procedimientos citados en la sección siguiente.

La capacidad para modificar una superficie de sílice o carbono con grupos ligando específicos y/o complejos metálicos proporciona nuevas y potentes características para la obtención de sólidos estructurados útiles para necesidades específicas como catálisis, separaciones químicas y sensores.

En cuanto a la funcionalización de sólidos mesoestructurados como la SBA-15, son varios los tipos de grupos que se han incluido en su estructura, tales como: grupos amino (Figura 1.4), grupos sulfónico, grupos fosfato y grupos aldehído [41-45].

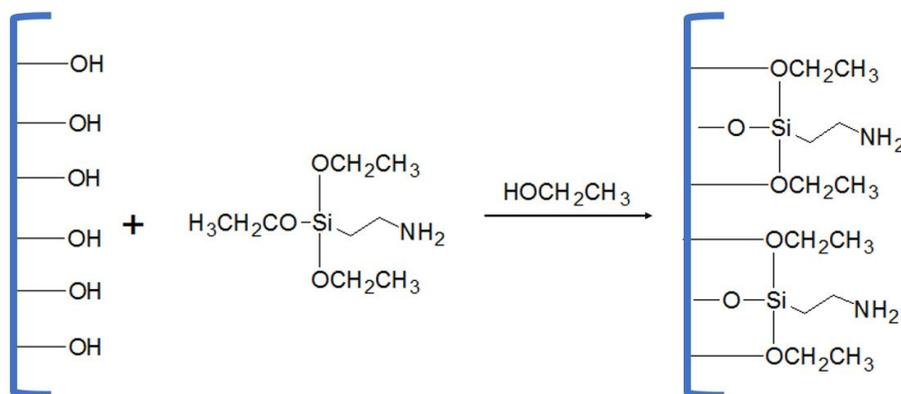


Figura 1.4. Mecanismo de funcionalización de la SBA-15 con 3-aminopropiltriétoxissilano

1.1.3.3. Carbones Mesoporosos Ordenados, OMC

Los carbones mesoporosos organizados pueden ser obtenidos por dos vías, el método de “hard templated o nanocasting” y el método de “soft templated o plantilla”. El primer método se reporta cerca de un año después del descubrimiento de SBA-15 por el grupo de Ryoo

y col. [46, 47], esta técnica implica la impregnación de una plantilla porosa (sílice mesoporosa ordenada) con un precursor de carbono. Después de la carbonización, la plantilla se disuelve y se obtiene un material de carbono poroso, el cual es una réplica negativa de la plantilla de sílice original. Los materiales de carbono obtenidos por este procedimiento (designados como CMK) tienen mesoporos uniforme de aproximadamente 3 nm junto con algunos microporos y presentan altas áreas superficiales (hasta $1800 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) y volumen de poro total (hasta $1,2 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$). Diversos tipos de sílice mesoporosas y precursores de carbono han sido empleados para sintetizar carbones mesoporosos, tales como CMK-1 a partir de MCM-48 [45], CMK-2 a partir de SBA-1 [46], CMK-3 y CMK-5 a partir de SBA-15 [47,48]. En el caso de la SBA-15 como plantilla, la réplica de carbono, CMK-5, presenta una estructura de nanotubos interconectados hexagonalmente ordenados. CMK-5 presenta dos tipos de mesoporos: los que son producto del llenado incompleto de los canales de la SBA-15 al formarse una película polimérica carbonizada al interior de los nanotubos y los mesoporos que se forman entre nanotubos hexagonalmente ordenados [50,51]. No obstante la metodología presenta inconvenientes para escalar a nivel industrial, principalmente por el proceso de eliminación de la plantilla con productos químicos peligrosos tales como HF o NaOH.

La metodología de “soft templated o plantilla” puede proporcionar una alternativa fácil para controlar la estructura de los mesoporos y para evitar los productos químicos empleados para la eliminación de las plantillas duras. La síntesis de este tipo de sólidos se basa en una secuencia de la formación de arreglos supramoleculares de las moléculas precursoras con las plantillas (polímeros anfifílicos), la estabilización de la red precursora por polimerización y finalmente, la eliminación de la plantilla por un método térmico o extracción con solvente. El uso de micelas de copolímeros anfifílicos de bloque como plantillas, permite un control sobre la morfología y el tamaño de mesoporos (Figura 1.5) [52].

Los grupos funcionales se pueden fijar sobre la superficie del sólido por medio de oxidación, halogenación, sulfonación, nitración, etc. [53-61]. Entre estos procesos, la oxidación de la superficie es uno de los métodos más simples y más conveniente para modificar la superficie de carbones [62].

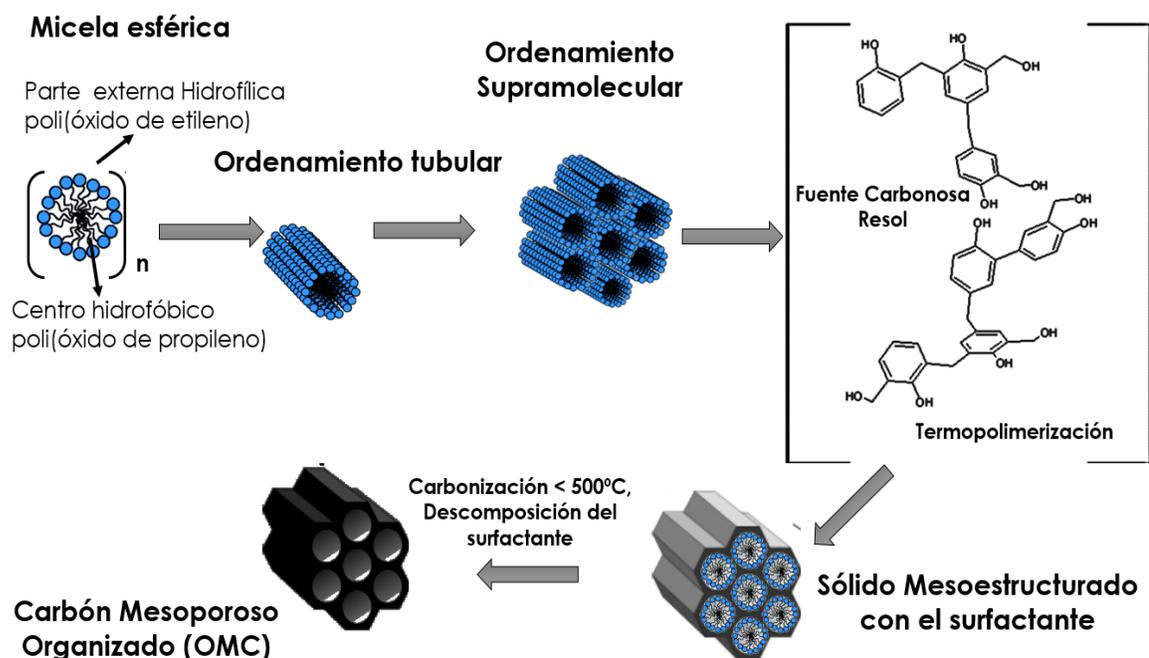


Figura 1.5. Preparación de carbones mesoporosos organizados

Algunos de los trabajos realizados se citan a continuación:

Uno de los primeros trabajos en la modificación de la química superficial de sólidos tipo OMC se llevó a cabo con ácido nítrico, si bien los autores señalan que estos tratamientos pueden destruir parte de la estructura de interés [46].

La funcionalización de OMC con grupos de ácido sulfónico es reportado por Wang y colaboradores, a partir de un enlace covalente de ácido sulfónico con radicales arilo, que se produce por la reducción homogénea de sal diazonio por ácido hipofosforoso [55]. Además de los tratamientos ácidos, otros métodos de modificación han sido empleados, como el injerto de grupos tipo oxima y carboxílicos, para la adsorción de iones uranio (VI) [56, 57,62], moléculas orgánicas aromáticas que contienen cloro, éster, y grupos alquilo se han unido covalentemente a la superficie de estos carbones mesoporosos ordenados [58], diazonio de arilo [59], anhídrido maleico [60] o arilo [61].

1.2. Metodología

1.2.1. Sólidos

1.2.1.1. Carbón activado.

En este trabajo se modifica químicamente un carbón activado comercial preparado a partir de cáscara de coco mediante activación física (GAC, por sus siglas en inglés: “Granular Activated Carbon”). La ficha técnica de este material se presenta en la Tabla 1.4. El GAC se tamiza a un tamaño de partícula de 1mm, y se lava con agua destilada, posteriormente se seca durante 24 h a 90°C y se almacena en envases plásticos en atmósfera de nitrógeno debidamente cerrados.

Tabla 1.4. Ficha Técnica GAC.

Precursor	Lignocelulósico, Cáscara de coco
Presentación	Granulado
Activación	Física
pH	5-7
Número de lodo	850 – 950 mg l/g Carbón
Densidad	0,45-0,55g/cm ³

Modificación de la superficie.

A partir del carbón activado original se realizan los siguientes tratamientos químicos de oxidación con soluciones de HNO₃ 6 M, H₂O₂ 10 M y NaClO 2M para el desarrollo de grupos superficiales oxigenados y un tratamiento térmico en atmósfera inerte (N₂) para la descomposición selectiva de los grupos superficiales. La nomenclatura de los sólidos se presenta en la Tabla 1.5.

Tabla 1.5. Descripción de las modificaciones y los sólidos obtenidos a partir de GAC.

Nombre	Descripción
GAC	Material base lavado con una solución HCl 0,1 M y seco
GAC900	GAC tratamiento térmico a 900°C por 2 horas (1,5 °Cmin ⁻¹), en atmósfera inerte
GACoxN	GAC oxidación con solución de HNO ₃ 6M por 6 horas a temperatura de ebullición.
GACoxP	GAC oxidación con solución de H ₂ O ₂ 10M por 18 horas a temperatura ambiente
GACoxCl	GAC oxidación con solución de NaClO 2M por 18 horas a temperatura ambiente
GAC-EDTA	GAC modificado con EDTA por impregnación con una solución 0.15M de Na ₂ EDTA por 1 hora

Los tratamientos térmicos se realizan en un horno horizontal THERMOLYNE con un tubo de acero inoxidable en una navicilla de cuarzo. La temperatura de pirólisis fue seleccionada con base en las estabildades térmicas de los grupos presentes en las superficies de los sólidos.

Grupo EDTA (GAC-EDTA): Para la impregnación del GAC con EDTA (Grupo etilendiaminotetraacético), el procedimiento seguido es: 1,0 g de GAC se sumerge en una solución 0,15M de Na₂EDTA durante 1 h, a continuación, se lavó tres veces con agua desionizada y destilada. Se probó que el sólido no siguiera desorbiendo EDTA en las aguas de lavado, para esto 0.200g de GAC-EDTA se suspende en agua desionizada y la presencia de EDTA se monitorea espectrofotométricamente. Los resultados mostraron que la lixiviación EDTA es insignificante [63].

1.2.1.2. Materiales mesoestructurados, tipo SBA-15

La SBA-15 se sintetiza siguiendo el protocolo de Zhao et al. (1998). La síntesis de la sílice mesoestructurada se desarrolla por el método de sol-gel, empleando como agente estructurante Pluronic P123 (EO₂₀PO₇₀EO₂₀, P.M. 5800); un copolímero poli (óxido de etileno)-poli (óxido de propileno)-poli (óxido de etileno) Aldrich, y como fuente de sílice Tetraetil ortosilicato (TEOS), 98% Aldrich. El procedimiento seguido es: a 135 g de agua se agregan 18 g de Pluronic P123, y se mantiene en agitación constante por 2 horas, posteriormente se lleva a un baño de silicona precalentado a 35 °C y se agrega una solución de HCl 2 M, una vez disuelto el agente estructurante se agrega la fuente de silicio (tetraortosilicato) se agrega gota a gota, la mezcla total se agita constantemente por 20 h. Al finalizar este tiempo se aumenta la temperatura de reacción a 80 °C por un lapso de 24 h. El precipitado producido se recupera por filtración de la mezcla al vacío y lavado con agua desionizada. Finalmente el sólido fue calcinado por 6 horas a 540 °C [38, 39, 64].

Funcionalización de Sólidos tipo SBA-15

Tabla 1.6. Descripción de las modificaciones y los sólidos obtenidos a partir de SBA-15.

Nombre	Descripción
SBA-15	Sílice mesoestructurada obtenida por el método sol-gel de Zhao y Colaboradores
SBA-15-NH ₂	SBA-15 funcionalizada con APTES en un sistema de reflujo a temperatura de ebullición y una solución en etanol.
SBA-15-EDTA	SBA-15 modificada con EDTA por impregnación con una solución 2M de Na ₂ EDTA en tolueno en un sistema de reflujo a temperatura de ebullición por 24 horas

Grupo Amino (SBA-15-NH₂): Para el proceso de funcionalización se tomaron 2 g de SBA-15 y se mezclaron con una solución de etanol y (3-Aminopropil)triethoxisilano (APTES), la mezcla se llevó a una temperatura de ebullición en un sistema de reflujo de vidrio, después de tres horas se filtra la mezcla y el sólido se lava tres veces con etanol, finalmente el sólido permanece en una estufa a 80 °C toda una noche, el sólido se denomina como SBA-15-NH₂ [65].

Grupo EDTA (SBA-15-EDTA): Para el proceso de funcionalización con la molécula de EDTA se toma 1 g de SBA-15 se dispersa en tolueno y se añaden 4.1 mmol de EDTA. La mezcla se calienta en un sistema de reflujo durante 24 horas. El sólido obtenido se lava tres veces con etanol, y se mezcla con etanol en agitación constante durante 24 horas a temperatura ambiente. Finalmente se seca a 60 °C durante 24 horas el sólido se denomina como SBA-15-EDTA [66].

1.2.1.3. Materiales mesoestructurados, tipo OMC

El OMC se preparó siguiendo el método de Zhang y col. empleando como agente estructurante Pluronic P123 y como precursor de carbono una resina de fenol / formaldehído. El procedimiento seguido es: en primer lugar, se disolvieron 2,0 g (21 mmol) de fenol y 7,0 ml de solución de formaldehído (40%, 100 mmol) en 50 ml de una solución de NaOH 0,1 M. Después, la mezcla se calentó a 70 °C y se agitó a durante 30 min a esta temperatura. Se obtuvo una solución clara que se denota como solución-A. Por otro lado, se añadieron 1,6 g de decano (11 mmol) a una solución de 3,2 g de P123 (0,55 mmol) en 50 ml de agua. La mezcla calentó a 40 °C y se agitó por 6 h. Se obtuvo una mezcla de color blanco, esta solución se denota como solución-B. Las soluciones A y B se mezclaron y la solución resultante se torna rosa y después cambia a rojo oscuro, después de agitar por 3h a una temperatura de 65 °C. Posteriormente después de 24h de agitación a 65 °C se observa un precipitado de color rojo oscuro. La mezcla se mantiene en agitación a 65 °C durante 72 h más y después se incrementa la temperatura a 75 °C durante 24 h. El sólido final se recolecta y se calcina 500 ° C durante 3 h [67].

Modificación de Sólidos tipo OMC

Tabla 1.7. Descripción de las modificaciones y los sólidos obtenidos a partir de OMC

Nombre	Descripción
OMC	OMC sometido a tratamiento térmico a 900°C por 2h (1,5 °Cmin ⁻¹), en atmósfera inerte
OMCoxN	OMC oxidado químicamente con solución de HNO ₃ 6M por 6 h a temperatura de ebullición.
OMC-NH₂	OMC funcionalizado con APTES

Grupo Amino (OMC-NH₂): Para el proceso de funcionalización se tomaron 2 g de OMC y se mezclaron con una solución de etanol y (3-Aminopropil)triétoxisilano (APTES), la mezcla se lleva a una temperatura de ebullición en un sistema de reflujo de vidrio, después de 3h se filtra la mezcla y el sólido se lava tres veces con etanol, finalmente el sólido se deja en la estufa a 80 °C toda una noche, el sólido se denomina como OMC-NH₂ [65].

Bibliografía

1. UNICEF.; World Health Organization. Progress on sanitation and drinking water – 2015 update and MDG assessment. WHO Press. Geneva, Switzerland **2015**. pp.:1-94.
2. Madrid, L. “Heavy metals”: Reminding a long-standing and sometimes forgotten controversy. *Geoderma*. **2012**.155:128–129.
3. World Health Organization. UN-water global analysis and assessment of sanitation and drinking-water (GLAAS-2014). WHO Press South Yorkshire, England. **2014**.
4. Soto-Jiménez, M.F. Transferencia de elementos traza en tramas tróficas acuáticas. *Hidrobiológica*. **2011**. 21(3): 239-248.
5. Li, X.; Liu, L.; Wang, Y.; Luo, G.; Chen, X.; Yang, X.; Gao, B.; He, X. Integrated Assessment of Heavy Metal Contamination in Sediments from a Coastal Industrial Basin, NE China. *PLoS One*. **2012**. 7(6), DOI: 10.1371/journal.pone.0039690
6. Alkaya, E.; Demirer, G. Greening of production in metal processing industry through process modifications and improved management practices. *Resources, Conservation and Recycling*. **2013**. 77:89–96.
7. Wong, C-W.; Barford, J.; Chen, G.; McKay, G. Kinetics and equilibrium studies for the removal of cadmium ions by ion exchange resin. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. **2014**. 2 (1), 698–707.
8. McManus, M. Environmental consequences of the use of batteries in sustainable systems: battery production. En: 2nd International Conference on Microgeneration and Related Technologies. University of Strathclyde, Glasgow . **2011**.

9. U.S. Geological Survey. Cadmium. En: Mineral commodity summaries. U.S. Geol. Survey. **2015**, pp: 36-38.
10. Nnorom, I.C.; Osibanjo, O Determination of metals in printed wiring boards of waste mobile phones. *Toxicological & Environmental Chemistry*. **2011**. 93(8), 1557-1571.
11. Ooi, K.L.; Adon, M.Y.; Cheah, Y.K.; Ismail, P.; Mat-Jais, A.M. A comparative study of metallothionein gene expression in peripheral lymphocytes and blood cadmium level among die casting male workers. *Global Journal of Health Science*. **2010**. 2 (2): 129-136. .
12. Zeng, F.; Wei, W.; Li, M.; Huang, R.; Yang, F.; Duan, Y. Heavy Metal Contamination in Rice-Producing Soils of Hunan Province, China and Potential Health Risks. *Int. J. Environ. Res. Public Health*. **2015** .12: 15584-15593.
13. Miranda, D., Carranza, C., Rojas, C., Martín, C., Fischer, G., Zurita, J. Acumulación de metales pesados en suelo y plantas de cuatro cultivos hortícolas, regados con agua del río Bogotá. *Revista Colombiana De Ciencias Hortícolas*. **2011**. 2(2): 180-191.
14. El Tiempo. Saneamiento del río Bogotá, ¿qué falta y en qué se ha avanzado?. 12 de Mayo de **2015**. <http://www.eltiempo.com/bogota/saneamiento-del-rio-bogota/15742756>
15. Villar-García, A. Guía tratamientos Avanzados de aguas residuales urbanas. Universidad de Alcalá. España. **2012**. Pp 1-59.
16. Gray, N. Chapter 14: Introduction to Wastewater Treatment. En: *Water Technology: An Introduction for Environmental Scientists and Engineers*, 3ra Edición. Butterworth Heineman. Estados Unidos. **2010**. pp 425–459.
17. Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K.; Guillaume, M.; Llewellyn, P. Introduction. En: *En Adsorption by Powders and Porous Solids Principles, Methodology and Applications*. Second edition. Elsevier Ltd. Oxford. Academic Press. **2014**. pp.1-14
18. Králik, M. Review. Adsorption, chemisorption, and catalysis. *Chemical Papers*. **2014**. 12:1625-1638.
19. Marsh, H.; Rodríguez-Reinoso, F. Chapter 4 Characterization of Activated Carbon En: *Activated Carbon*. San Diego: Elsevier. **2006**. pp. 143-242.
20. Bansal, R.C.; Goyal, M. Activated Carbon and Its Surface Structure. En: *Activated Carbon Adsorption*. Taylor & Francis Group, New York. U.S.A. **2005**, Pp. 1-60.
21. Sing, K. Characterization of porous materials: past, present and future. *Col. Surf. A: Phys. Eng. Asp.* **2004**. 241: 3-7.
22. Adamson, A.W.; Gast, A.P. *Physical Chemistry of surface*. John Wiley & sons. ed 6a. New York. **1997**
23. Rodríguez, J.A.; Ruiz, J.J.; Urieta, J.S. *Termodinámica Química*. Ed Síntesis S.A. Madrid. **1999**.

24. Martínez- Martínez J.M. Evaluación de superficies de carbones. En Adsorción Física de gases y vapores por carbones. Alicante: Universidad de Alicante Publicaciones. **1988**. Pp.17-59.
25. Petit, C.; Peterson G.; Mahle, J.; Bandosz, T. The effect of oxidation on the surface chemistry of sulfur-containing carbons and their arsine adsorption capacity. *Carbon*. **2010**.48:1779-1785
26. Marsh,H.; Rodríguez-Reinoso F. Chapter 4 Characterization of Activated Carbon En: Activated Carbon. San Diego: Elsevier. **2006**. pp. 143-242.
27. Deliyanni, E.A.; Kyzas, G.Z.; Triantafyllidis, K.S.; Matis; K.A. Activated carbons for the removal of heavy metal ions: A systematic review of recent literature focused on lead and arsenic ions. *Open Chem*. **2015**. 13: 699–708.
28. Bhatnagar, A.; Hogland, W.; Marques, M.; Sillanpää, M. An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. *Chemical Engineering Journal*. **2013**. 219:499–511
29. Figueiredo, J.; Pereira, M.F.R. The role of surface chemistry in catalysis with carbons. *Catalysis Today*. **2010**.150:2-10.
30. Montes-Morán M.; Suárez D.; Menéndez J.; Fuente E. Chapter 6 – The Basicity of Carbons. En: Novel Carbon Adsorbents. Oxford. Elsevier. **2012**. Pp: 173–203.
31. Figueiredo, J.L.; Pereira, M.FR. Chapter 15 – Porous Texture Versus Surface Chemistry in Applications of Adsorption by Carbons. En: Novel Carbon Adsorbents. Oxford. Elsevier. **2012**. Pp: 471–498.
32. Rivera-Utrilla J.; Sánchez,M.; Gómez-Serrano P.; Álvarez,M.; Alvim,J.; Dias J.Activated carbón modifications to enhance its wáter treatmnet applicatios. An overview. *J. Hazard Mater*. **2011**.187:1-23..
33. Szymański, G.; Karpiński Z.; Biniak, S.; Świątkowski, A. The effect of the gradual thermal decomposition of surface oxygen species on the chemical and catalytic properties of oxidized activated carbon. *Carbon*. **2002**. 40: 2627-2635.
34. S.M. Yakout, , G. Sharaf El-Deen Characterization of activated carbon prepared by phosphoric acid activation of olive stones. *Arabian Journal of Chemistry*. **2011**. doi:10.1016/j.arabjc.2011.12.002.
35. Erto, A.; Giraldo, L.; Lancia, A.; Moreno-Piraján, J.C. A Comparison Between a Low-Cost Sorbent and an Activated Carbon for the Adsorption of Heavy Metals from Water. *Water Air Soil Pollut*. **2013**. 224(4): 1531-1541.
36. Daud,W.;Houshamnd,A.Textural characteristics, surface chemistry and oxidation of activated carbon. *J Nat Gas Chem* .**2010**. 19:267-279.
37. Mezohegyi,G.; Van der Zee,F.;Font, J.; Fortuny,A.;Fabregat, A. Towards advanced aqueous dye removal process: A short review on the versatile role of activated carbon. *J Environ Manage*. **2012**.102:148-164.
38. Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Fredrikson, G.H.; Chmelka, B.F.; Stucky, G.D. "Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores", *Science*, **1998**, 279: 548-552.

39. Zhao, D.; Huo, Q.; Feng, J.; Chmelka, B F.; Stucky, G.D. "Nonionic triblock and star diblockcopolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures", *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120: 6024-6036.
40. Hisao Kokusen, K.N.; Geoff Stevens, Y.K.. Synthesis and Surface Modification of Mesoporous Silicate SBA-15 for the Adsorption of Metal Ions. *Sep. Sci.Tech.* **2006**.41:1829–1840.
41. Gonzalez, N. Síntesis y evaluación de catalizadores híbridos sintetizados mediante polimerización de grupos estirensulfónicos sobre SBA-15. Universidad Rey Juan Carlos. Tesis de Doctorado. **2008**. Pp1-75.
42. Lebeau B.; Gaslain, F.; Fernandez-Martin, C.; Babonneau F. Chapter 11: Organically Modified Ordered Mesoporous Siliceous Solids. In: *Ordered Porous Solids Elsevier*. **2009**. pp.283-308.
43. Hisao Kokusen, K.N.; Geoff Stevens, Y.K. Synthesis and Surface Modification of Mesoporous Silicate SBA-15 for the Adsorption of Metal Ions. *Sep.Sci.Tech.* **2006**. 41:1829–1840.
44. McManamon, C.; Burke, A.M.; Holmes, J.D.; Morris, M.A. Amine-functionalised SBA-15 of tailored pore size for heavy metal adsorption. *J.Coll.Interf. Sci.* **2012**.369:330–337.
45. Da'na, E.; Sayari, A. Adsorption of heavy metals on amine-functionalized SBA-15 prepared by co-condensation: Applications to real water samples. *Desalination*. **2012**.285, 62–67.
46. Ryoo, R.; Joo, S. H.; Jun, S. Synthesis of Highly Ordered Carbon Molecular Sieves via Template-Mediated Structural Transformation. *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103: 7743– 7746.
47. Ryoo, R.; Joo, S. H.; Jun, S.; Tsubakiyama, T.; Terasaki, O. Ordered mesoporous carbon molecular, sieves by templated synthesis: the structural varieties. *Stud.Surf. Sci. Catal.* **2001**, 135, 150–156.
48. Jun, S.; Joo, S. H.; Ryoo, R.; Kruk, M.; Jaroniec, M.; Liu, Z.; Hsuna, T. O.; Terasaki, O. Synthesis of New, Nanoporous Carbon with Hexagonally Ordered Mesostructure. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122:10712–10713.
49. Joo, S. H.; Choi, S. J.; Oh, I.; Kwak, J.; Liu, Z.; Terasaki, O.; Ryoo, R.. Ordered nanoporous arrays of carbon supporting high dispersions of platinum nanoparticles. *Nature*. **2001**, 412:169–172.
50. Kruk, M.; Jaroniec, M.; Kim, T.-W.; Ryoo, R. Synthesis and Characterization of Hexagonally Ordered Carbon Nanopipes. *Chem. Mater.* **2003**, 15: 2815-2823.
51. Galarneau, A.; Cambon, H.; Di Renzo, F.; Ryoo, R.; Choi, M.; Fajula, F. Microporosity and connections between pores in SBA-15 mesostructured silicas as a function of the temperature of synthesis. *New J. Chem.* **2003**: 27, 73-79.
52. Chuenchom,L.; Kraehnert, R.; Smarsly, B.M. Recent progress in soft-templating of porous carbon materials. *Soft Matter*. **2012**. 8:10801–10812.

53. Liang, C.D.; Hong, K.L.; Guiochon, G.A.; Mays, J.W.; Dai, S. Synthesis of a Large-Scale Highly Ordered Porous Carbon Film by Self-Assembly of Block Copolymers. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*: 5785–5789
54. McManamon, C.; Burke, A.; Holmes, J.; Morris, M. Amine-functionalised SBA-15 of tailored pore size for heavy metal adsorption. *J. Coll. Int. Sci.* **2012**, *369*: 330–337.
55. Tian, G.; Geng, J.; Jin, Y.; Wang, C.; Li, S.; Chen, Z.; Wang, H.; Zhao, Y.; Li, S. Sorption of uranium(VI) using oxime-grafted ordered mesoporous carbon CMK5. *J. Hazard. Mat.* **2011**, *190*: 442–450
56. Wang, Y.; Zhang, Z.; Liu, Y.; Cao, X.; Liu, Y.; Li, Q. Adsorption of U(VI) from aqueous solution by the carboxyl-mesoporous carbon. *Chem. Eng. J.* **2012**, *198*: 246–253.
57. Li, Z.; Yan, W.; Dai, S. Surface Functionalization of Ordered Mesoporous Carbons: A Comparative Study. *Langmuir.* **2005**, *21*: 11999–12006
58. Wildgoose, G.G.; Leventis, H.C.; Davies, I.J.; Crossley, A.; Lawrence, N. S.; Jiang, L.; Jones, T. G. J.; Compton, R. G. Graphite powder derivatised with poly-L-cysteine using "building-block" chemistry - a novel material for the extraction of heavy metal ions. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*: 2375–2382.
59. Ramón, K.; Almeida, J.; Melo, C.; Airoldi, C. A new approach for mesoporous carbon organofunctionalization with maleic anhydride. *Microp. Meso. Mat.* **2013**, *165*: 168–176
60. Stephenson, J.J.; Sadana, A. K.; Higginbotham, A. L.; Tour, J. M. Highly Functionalized and Soluble Multi-Walled Carbon Nanotubes by Reductive Alkylation and Arylation: the Billups Reaction. *Chem. Mater.* **2006**, *18*: 4658–4661.
61. González, J.; Alexandre, M.; González, C.; Encinar, J.; Bernalte, A.; Gómez, V. Nitrogen adsorption on carbonaceous materials: A comparison between static and dynamic methods. *Powder Technology.* **2009**, *192*: 339–345.
62. Wu, Z.; Webley, P.A.; Zhao, D. Comprehensive study of pore evolution, mesostructural stability, and simultaneous surface functionalization of ordered mesoporous carbon (FDU-15) by Wet Oxidation as a Promising Adsorbent, *Langmuir.* **2010**, *26*(12): 10277–10286.
63. Afkhami, A.; Madrakian, T.; Amini, A.; Karimi, Z. Effect of the impregnation of carbon cloth with ethylenediaminetetraacetic acid on its adsorption capacity for the adsorption of several metal ions. *Journal of Hazardous Materials.* **2008**, *150*: 408–412
64. Vargas, D.P.; Legnoverde, M.S.; Giraldo, L.; Basaldella, E.; Moreno-Piraján, J.C. Preparation and characterization of textural and energetic parameters of common and functionalized SBA-15 mesoporous silicas. *Adsorption Science & Technology.* **2010**, *28*: 387–396
65. Northcotta, K.; Kokusenb, H.; Komatsub, Yu. Synthesis and surface modification of mesoporous silicate SBA-15 for the adsorption of metal ions. *Separation Science and Technology.* **2006**, *41*(9): 1829–1840

- 66.** Kim, S.; Park, S.; Han, Y.; Choi, J.; Park, J. Adsorption of Co(II) and Mn(II) ions on mesoporous silica SBA15 functionalized with amine. *GroupsMaterials Transactions*. **2014**. 55(9): 1494-1499
- 67.** Zhang, F.; Meng, Y.; Gu, D.; Yan, Y.; Chen, Z.; Tu, B.; Zhao, D. An aqueous cooperative assembly route to synthesize ordered mesoporous carbons with controlled structures and morphology. *Chemical Materials*. **2006**. 18:5279–5288.

Capítulo 2 Caracterización Textural de Sólidos Porosos

La caracterización textural de los sólidos porosos es una de las etapas más importantes para estudiar procesos de adsorción, además para definir el uso más apropiado de un material adsorbente. La capacidad de adsorción del material se relaciona con parámetros determinados a partir de las medidas de adsorción de gases (sortometría) [1]. Los principales parámetros determinados mediante esta técnica son el área superficial aparente, volumen de poro y distribución de tamaño de poro [2-7]. La técnica de caracterización más utilizada para estudiar la estructura porosa de materiales micro y mesoporosos es la adsorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ [8]. A partir de los datos experimentales de las isotermas de nitrógeno y con la aplicación de los modelos teóricos adecuados se calculan las características texturales de los sólidos.

No obstante, el desarrollo de nuevos y diferentes materiales porosos ha llevado a la búsqueda de una mayor comprensión de los mecanismos de adsorción y en consecuencia la profundización de los fundamentos teóricos de la adsorción de gases como técnica de caracterización. De acuerdo con lo anterior, se han logrado importantes avances en la comprensión de la adsorción, condensación capilar e histéresis.

Algunos aspectos importantes relacionados con la caracterización textural de sólidos porosos son tratados a continuación.

2.1.1. Fisorción de Gases N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ y CO_2 a $0\text{ }^\circ\text{C}$.

La adsorción de gases se ha convertido en el método estándar y de uso general para la evaluación de áreas superficiales aparentes, para esto se analiza los datos experimentales de fisorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$, la cantidad adsorbida se mide por cambios de presión de la fase que se adsorbe.

El método Brunauer-Emmett-Teller, B.E.T, continua siendo un procedimiento ampliamente utilizado para la evaluación de la superficie de materiales porosos. La teoría B.E.T se basa en las siguientes hipótesis [1,7]:

- La superficie del adsorbente, se supone energéticamente homogénea.
- Las fuerzas de atracción de Van der Waals son las únicas responsables del proceso de adsorción
- Las moléculas de adsorbato sobre la superficie forman capas sucesivas (completas o no), en equilibrio dinámico entre sí (este proceso es equiparable al proceso de condensación).
- La interacción entre estas capas es posible la formación de multicapas.

Dos etapas están implicadas en la aplicación del método B.E.T:

En primer lugar, es necesario transformar una isoterma de fisorción en la "Gráfica de B.E.T" y de esta se deriva la capacidad de la monocapa, n_m . El método B.E.T es descrito por la siguiente expresión matemática [9]:

$$\frac{\frac{p}{p^0}}{n(p^0)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} \left(\frac{p}{p^0} \right) ; \quad C = \text{Exp} \left(\frac{q_1 - q_2}{RT} \right) \quad (2.1)$$

Donde p/p^0 es la presión relativa, n_m es la capacidad de adsorción en la monocapa y C , es un parámetro que está exponencialmente relacionado con la energía (entalpía) de adsorción de la monocapa, y se relaciona con la forma de la isoterma, así: un valor de C de ~ 80 , corresponde a una isoterma con una rodilla aguda y un punto B bien definido. Si C es bajo ($< \sim 50$), el punto B no puede ser identificado porque es resultado de una superposición apreciable entre la adsorción en monocapa y en multicapas, por lo tanto la interpretación precisa de n_m es cuestionable. Cuando $C < 2$, la isoterma es o Tipo III o Tipo V y el método B.E.T no es aplicable. Un alto valor de C ($> \sim 150$) se asocia generalmente con sitios de adsorción de alta energía y/o el llenado de la microporosidad estrecha. En el método de B.E.T se establece la relación entre $p/p^0/n(p^0-p)$ y p/p^0 (Figura 2.1), la cual debe ser lineal y su pendiente igual a $C-1/n_m$, de esta expresión se deduce el valor de la capacidad de adsorción en la monocapa que se expresa en mol/g.

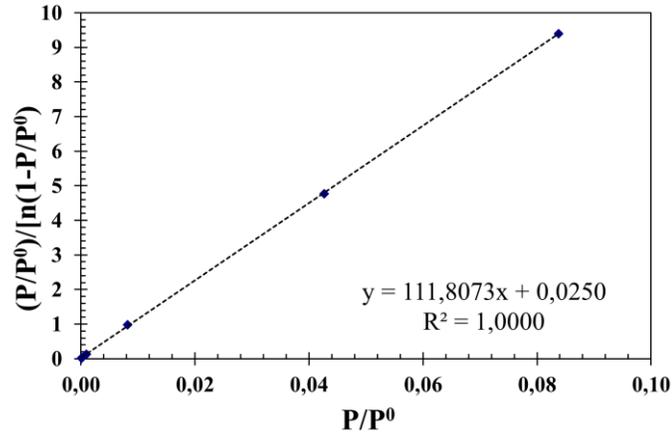


Figura 2.1. Gráfica B.E.T, obtenida para un carbón activado

El rango de linealidad del método B.E.T siempre se restringe a una parte limitada de la isoterma, a menudo a presiones relativas entre 0,05-0,30. Sin embargo, en el caso de isotermas de sólidos microporosos, se requiere precaución puesto el rango lineal de B.E.T suele desplazarse a presiones relativas más bajas cuando la energía de adsorción es alta y/o si la superficie es energéticamente homogénea o cristalina.

Por otro lado, puede que sea difícil separar los procesos de adsorción en monocapa de la adsorción en multicapa y el llenado de microporos. Con adsorbentes microporosos, el rango lineal de B.E.T puede ser difícil de localizar. Un procedimiento útil que permite superar esta dificultad y evitar cualquier subjetividad en la evaluación de la capacidad de adsorción en la monocapa B.E.T, es propuesto por Rouquerol y colaboradores [10] y se basa en los siguientes criterios principales:

- el valor de C debe ser positivo (es decir, un intercepto negativo en la ordenada de la gráfica B.E.T es la primera indicación de que se está fuera del rango apropiado);
- la aplicación de la ecuación B.E.T debe limitarse al rango en el que el término $n(1 - p/p^0)$ aumenta continuamente con p/p^0 ;
- el valor de p/p^0 correspondiente a n_m debe estar dentro del rango de B.E.T seleccionado.

En la segunda etapa, a partir del valor de la monocapa determinada se calcula el área superficial aparente, $S_{B.E.T}$, si se conoce el área ocupada por cada molécula del adsorbato, mediante la siguiente expresión [10]:

$$S_{B.E.T} \left(\frac{\text{m}^2}{\text{g}} \right) = n_m \left(\frac{\text{mol}}{\text{g}} \right) * N_{AV} \left(\frac{\text{moléculas}}{\text{mol}} \right) * A_m \left(\frac{\text{nm}^2}{\text{molécula}} \right) * 10^{-18} \left(\frac{\text{m}^2}{\text{nm}^2} \right) \quad (2.2)$$

Donde $S_{B.E.T}$ es el área superficial aparente del sólido, n_m es la capacidad de la monocapa, N_{AV} el número de Avogadro y A_m , es el área que ocupa cada molécula (para el $N_2 = 0.162 \text{ nm}^2$).

Las limitaciones del modelo de B.E.T son inherentes a la determinación de la capacidad de la monocapa y su validez, debido a que esta capacidad es diferente para cada sólido y se dificulta diferenciar los procesos de adsorción en monocapa y el llenado inicial de microporos a bajas presiones relativas. Por lo tanto es común encontrar que las gráficas de B.E.T obtenidas para adsorbentes microporosos como carbones activados y zeolitas presenten un rango muy limitado de linealidad que suele estar a $p/p^0 < 0,1$. A pesar de estas limitaciones, el método de B.E.T sigue siendo ampliamente usado por ser una técnica rápida y alta reproducibilidad [10].

Hay diversas razones por las que se considera que el nitrógeno es el mejor adsorbtivo para el análisis textural. En primer lugar, el espesor de las multicapas de N_2 no es dependiente del tipo de adsorbente [10]. En segundo lugar, los datos experimentales se usan para el análisis de tamaño y distribución de poro, además del cálculo del área superficial aparente [1, 7,10]. Sin embargo, las restricciones cinéticas dadas por la temperatura del proceso ($-196 \text{ }^\circ\text{C}$) limitan su eficiencia en la caracterización de microporosidad muy estrecha. Una manera de abordar este problema es utilizar otras moléculas sonda, el CO_2 tiene una dimensión cinética de $0,33 \text{ nm}$ y una mayor temperatura de condensación, $0 \text{ }^\circ\text{C}$. A esta temperatura, la presión de vapor de saturación del CO_2 es muy alta ($\sim 3,5 \text{ MPa}$) y por lo tanto las presiones relativas requeridas para el análisis de tamaño de microporos es inferior a las del N_2 (desde 10^{-6} hasta $0,03$). Por tanto, la difusión es mucho más rápida y poros pequeños ($< 0,4 \text{ nm}$) pueden ser evaluados.

La adsorción de CO_2 a $0 \text{ }^\circ\text{C}$, se ha convertido en un método aceptado para el estudio de materiales microporos [2, 4,6]. Sin embargo, el presenta un momento cuadrupolar incluso mayor que el del N_2 , 0.64 \AA y 0.34 \AA , respectivamente, lo que hace que sea difícil

correlacionar la presión de llenado del poro con CO₂ y el tamaño de poro, sin que interfiera la interacción con grupos superficiales de carácter polar presentes en el sólido [5,7,11,12].

2.1.1. Determinación de Volumen de microporo

Para evaluar la microporosidad se debe partir del hecho que las dimensiones de estas estructuras son del orden molecular, lo que descarta la posibilidad de una condensación capilar, además la cantidad de gas adsorbido en condiciones de saturación, expresada como líquido proporciona una medida del volumen de poro del sólido (regla de Gurvitsch). Este llenado se produce en forma de líquido debido al potencial de adsorción de los microporos [1]. No obstante, en la realidad, la mayoría de adsorbentes microporosos tienen superficies externas apreciables y poros más grandes (mesoporos), lo cual no permite que la regla Gurvitsch sea aplicada de una manera directa para determinar el volumen de microporos.

Otro método que se ha aplicado con éxito para la evaluación del volumen de microporos en sólidos con alto porcentaje de microporosidad, el modelo de Dubinin-Radushkevich (D.R), el cual se basa en la teoría del potencial de Polanyi. Algunas consideraciones del modelo se presentan a continuación:

1. Las capas formadas por las moléculas del adsorbato se organizan de tal manera que las capas más comprimidas serán las más cercanas a la superficie.
2. En el proceso de adsorción se forman capas equipotenciales, los cuales delimitan diversos espacios o volúmenes de adsorción, según valores crecientes del potencial con el acercamiento a la superficie.
3. El potencial de adsorción corresponderá a un aumento en la energía libre del adsorbato (tomando como referencia el mismo parámetro en estado líquido) a una temperatura y presión dada.

La forma lineal de la ecuación de Dubinin-Radushkevich es:

$$\log V = \log V_0 - D \left(\log \frac{p^0}{p} \right)^2 \quad (2.3)$$

$$D = 0,43 B \frac{T^2}{\beta^2} \quad B = 2,303^2 R^2 K \quad (2.4)$$

En donde D es una constante relacionada con la energía característica de adsorción y del tamaño medio de los poros del sólido, β es la constante de Dubinin denominada coeficiente de afinidad, K es una constante que caracteriza la distribución gaussiana del tamaño de los poros y V_0 es el volumen de microporo [13].

Al representar $\log V$ frente a $\log^2 (p^0/p)$ se obtendrá una relación lineal siempre que el tamaño de los microporos tengan una distribución gaussiana uniforme y cuyo punto de corte en el eje x será el valor $\log V_0$ y por tanto se obtiene el volumen de microporo.

El rango de aplicabilidad de la ecuación de Dubinin-Raduskevich oscila entre los valores de presiones relativas de 10^{-5} y 0,2-0,4, este rango se establece básicamente porque a presiones inferiores de 10^{-5} se lleva acabo el llenado de microporos más pequeños o ultramicroporos y a presiones por encima de 0,4 se inicia el llenado de los mesoporos, procesos que no se contemplan en la teoría del modelo.

Aunque el modelo de D.R ha sido ampliamente usado en la caracterización de sólidos porosos, presenta algunas desventajas, como no contemplar el efecto del tamaño y la forma del poro en el empaquetamiento molecular de modo que el adsorbato no siempre puede tener las propiedades de un líquido. Este problema ha sido abordado en los métodos basados en la simulación molecular (MC) y en la teoría de la densidad funcional (Density Functional Theory, DFT).

2.1.1.1. Teoría de la Densidad Funcional

En contraste a las aproximaciones macroscópicas presentadas en la sección anterior, el método de la Teoría de la Densidad Funcional, provee un modelo microscópico del proceso de adsorción y una descripción más realista de lo que ocurre en los poros. Este método es poderoso para la descripción de la adsorción de una fase de fluida confinada en estructuras porosas bien definidas [14,15]. Este método se fundamenta en la mecánica estadística aplicada al comportamiento molecular de los fluidos confinados, por lo tanto proporcionan información detallada sobre la estructura local del fluido cerca de la superficie adsorbente y permite calcular los perfiles de densidad del fluido adsorbido tanto en la superficie como en el interior de los poros y por lo tanto se puede obtener las isothermas de adsorción-

desorción, tamaños de poro, calores de adsorción. Los perfiles de densidad determinados están basados en los potenciales de interacción intermolecular fluido-fluido y sólido-fluido usados en las simulaciones.

El potencial de interacción fluido-sólido varía de acuerdo con el tipo de poro, así como con las características de las paredes de los mismos. Esto ha dado lugar a diferentes aproximaciones del modelo de DFT como lo son la teoría de la densidad funcional local (LDFT), la no local (NLDFT) y el modelo QSDFT (Quenched Solid Density Functional Theory) que fue desarrollado para modelar la adsorción en materiales heterogéneos con paredes con un grado de rugosidad mayor. La aproximación LDFT a menudo no es capaz de describir correctamente la fuerte oscilación en el perfil de densidad de un fluido en la interfase fluido-sólido lo que lleva a una inadecuada descripción de las isothermas de adsorción, en especial para microporos estrechos. En contraste la NLDFT proveen una visión más realista de lo que le ocurre a un fluido confinado en un poro. Además se ha propuesto diferentes geometrías de poro como: tipo ranura, cilíndrico, esférico y formas híbridas de acuerdo con diversas clases de materiales, tales como carbones, sílices y zeolitas.

La principal diferencia entre los modelos de densidad de funcional NLDFT y QSDFT es el tipo de interacción entre el adsorbato y el adsorbente. En NLDFT, el adsorbente se considera como una placa plana, la cual es "suave" y/o "homogénea". En el modelo de QSDFT, la interacción entre el adsorbente y el adsorbato se tiene en cuenta explícitamente y se considera una superficie "rugosa" o "heterogénea" [8].

2.1.2. Adsorción en los mesoporos.

El análisis del proceso de adsorción en los sólidos mesoporosos se encuentra estrechamente vinculado al concepto de condensación capilar. La condensación capilar es un proceso físico que se presenta en la adsorción en poros que tienen un tamaño entre 2 y 50 nm es la fase final del proceso de adsorción y permite determinar la distribución de tamaños de poros en sólidos mesoporosos, al relacionar la presión en equilibrio del vapor con el radio de curvatura del menisco, la tensión superficial y el volumen molar. De esta ecuación, es posible calcular el radio mínimo de los poros en los cuales ocurre la condensación capilar y se conoce como la ecuación de Kelvin.

$$\ln \frac{P}{P^0} = - \frac{2\gamma v_L}{r_K RT} \quad (2.5)$$

Donde γ es la tensión superficial, v_L es el volumen molar del líquido y P^0 es la presión de saturación del vapor, r_K es el radio de Kelvin. Para el nitrógeno adsorbido a -196°C , se emplean los siguientes valores: $\gamma = 8.85 \text{ m Nm}^{-1}$, $V_m = 34.71 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. En el modelo se asume que v_L es independiente de la presión, es decir, se trata de un fluido incompresible.

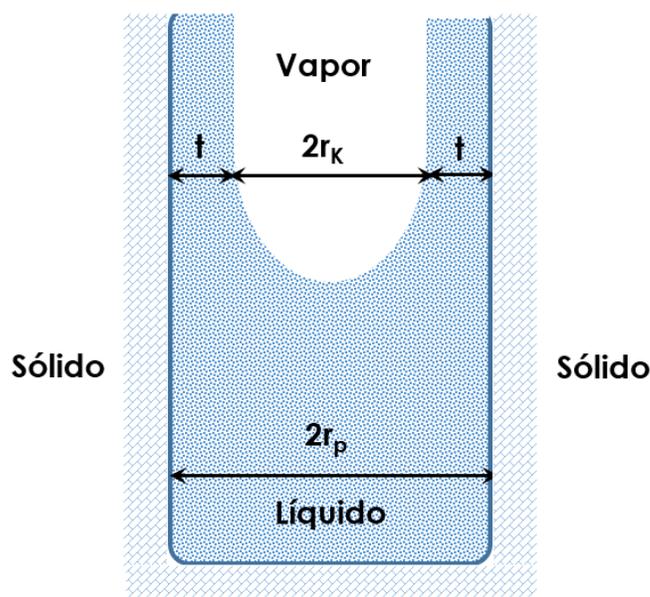


Figura 2.2. Representación de un poro cilíndrico y la relación entre el radio de poro (r_p) y el radio de Kelvin (r_K)

El radio de Kelvin asume que anterior al proceso de la condensación capilar en el interior del poro, ya existe una capa preadsorbida de espesor t . Por lo tanto el r_K en la ecuación de Kelvin se refiere al valor del radio de curvatura del menisco del líquido condensado en el poro y no al radio del poro, como se representa en la Figura 2.2. Para correlacionar estos dos radios se debe: establecer un modelo de geometría del poro, determinar el espesor de la capa preadsorbida t y el ángulo de contacto entre el condensado capilar y la película adsorbida sobre las paredes.

Diferentes procedimientos matemáticos han sido desarrollados para la determinación de la distribución de tamaño de poro basados en la ecuación de Kelvin. El método más popular y empleado es el de B.J.H (Barret, Joyner y Halenda); en el cual se asume una geometría

cilíndrica de los poros y que la cantidad de adsorbato en equilibrio con la fase vapor se produce mediante adsorción física en las paredes y condensación capilar, por lo tanto, es adecuado en el análisis de sólidos mesoporosos. El algoritmo de cálculo sustentado en las anteriores suposiciones se realiza dividiendo la isoterma en intervalos. El valor medio de presión entre cada intervalo permite calcular el espesor de la capa preadsorbida y el radio de los poros considerando que:

$$r_p = r_K + t \quad (2.6)$$

La representación de la derivada de volumen de poro con respecto a la derivada del logaritmo del radio en función del logaritmo del radio, permite obtener la distribución del tamaño de poros por el método B.J.H [8].

2.1.3. Tipos de isotermas de adsorción

Las isotermas presentan diferentes formas de acuerdo con las propiedades del adsorbente y adsorbtivo. Se han propuesto diferentes clasificaciones de los tipos de isotermas, en 1985 se publicó el manual de la IUPAC "Reporting Physisorption Data Gas/Solid Systems", el cual recopiló y documentó aspectos técnicos y matemáticos con respecto a la determinación de área superficial aparente y la porosidad [16]. No obstante el continuo desarrollo de materiales porosos de distintas características ha requerido el desarrollo de protocolos experimentales de mayor resolución para la adsorción de diversos fluidos subcríticos como por ejemplo, N₂ (-196 °C) K, Ar (-186 °C), CO₂ (0 °C) y vapores orgánicos, como el benceno y el tetracloruro.

Por otra parte, nuevos cálculos matemáticos basados en la teoría funcional de densidad y la simulación molecular se han desarrollado para permitir un análisis estructural de los poros más preciso y completo a partir de los datos de fisisorción. Es evidente que estos nuevos procedimientos, términos y conceptos desarrollados requieren una actualización y ampliación de las recomendaciones de 1985.

La isoterma de adsorción es la relación matemática entre la masa de adsorbato y la presión relativa o concentración del adsorbtivo en la fase gaseosa o líquida una vez que se ha alcanzado el equilibrio a una temperatura constante [7].

En las recomendaciones de la IUPAC 1985 las isothermas se agruparon en seis tipos [16]. Sin embargo, en el documento IUPAC 2015 [17] se han identificado nuevos tipos característicos de isothermas asociados con la estructura de poros particulares. La clasificación actualizada de las isothermas de fisisorción se presenta en la Figura 2.3.

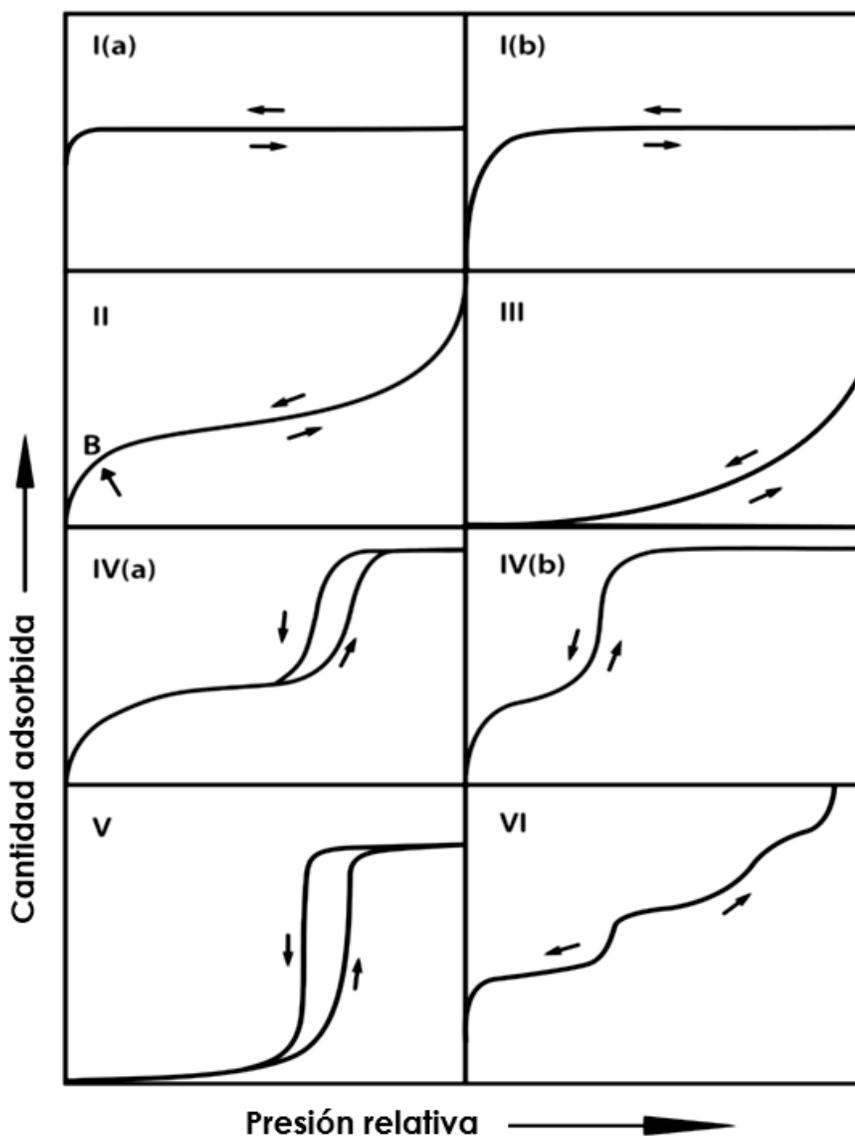


Figura 2.3. Tipos de Isothermas.

Tomado y Modificado de: Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) [17].

Los tipos de isothermas de adsorción actualizadas se presentan a continuación [17]:

La isoterma reversible **Tipo I**, se presenta en sólidos microporosos que tienen pequeñas superficies externas (por ejemplo, algunos carbones activados, tamices moleculares y ciertos óxidos porosos). Una isoterma tipo I es cóncava con respecto al eje p/p^0 y la cantidad adsorbida se aproxima a un valor límite, dado por el volumen de microporos accesible más que por el área superficial interna. Una capacidad de adsorción alta a p/p^0 bajas se debe a las interacciones adsorbente-adsorbido favorecidas en microporos estrechos (microporos de dimensiones moleculares), lo que resulta en el llenado de microporos a muy baja p/p^0 . Para la adsorción de N_2 y Ar, la isoterma **Tipo I(a)** se presenta en materiales microporosos que tienen una microporosidad estrecha (diámetro $< \sim 1$ nm); la isoterma **Tipo I(b)** se presenta en materiales que tienen distribuciones de tamaño de poro en un rango más amplio que incluye microporos más amplios y mesoporos estrechos ($< \sim 2,5$ nm).

La isoterma reversible **Tipo II** se presenta en la mayoría de adsorbentes porosos o macroporosos. La forma es el resultado de la adsorción en monocapa-multicapa a p/p^0 altas. La rodilla o punto B bien definido generalmente corresponde a la finalización de la cobertura de monocapa. Una curvatura más gradual (es decir, un punto B menos distintivo) es una indicación del solapamiento de la adsorción en monocapa y la aparición de adsorción en multicapas. El espesor de la multicapa adsorbida en general parece aumentar sin límite cuando $p/p^0 = 1$.

En la isoterma **Tipo III**, no se evidencia el punto B y por lo tanto no se identifica la formación de la monocapa; las interacciones de adsorbente-adsorbido son relativamente débiles y las moléculas adsorbidas se agrupan alrededor de los sitios más favorables en la superficie de un sólido no poroso o macroporoso.

La isoterma **Tipo IV** se presenta en adsorbentes mesoporosos (por ejemplo, MCM-41, OMC). El comportamiento de la adsorción en los mesoporos se determina por las interacciones adsorbente-adsorbido y por las interacciones entre las moléculas en el estado condensado. En este caso, la adsorción inicial en monocapa-multicapa en las paredes de los mesoporos, toma el mismo camino que una isoterma de Tipo II, y es seguida por la condensación capilar. Este proceso se presenta cuando un gas se condensa en una fase líquida dentro de un poro a una presión menor que la presión de saturación del líquido [14].

Una característica típica de las isothermas de tipo IV es un equilibrio de saturación final (plato), de longitud variable.

En el caso de una isoterma **Tipo IV(a)**, la condensación capilar se acompaña de un bucle de histéresis. Esto ocurre cuando la anchura de poro excede un cierto ancho crítico, que es dependiente del sistema de adsorción y de la temperatura, por ejemplo, para la adsorción de N₂ y Ar en poros cilíndricos, la histéresis comienza a ocurrir en poros más anchos que ~4nm. [14,18]. Para adsorbentes con mesoporos de menor anchura, cónicos y cilíndricos cerrados en un extremo se observan isothermas completamente reversibles (**Tipo IV (b)**).

La isoterma **Tipo V**, es de forma similar a la de Tipo III a p/p^0 bajas y esto se puede atribuir a las interacciones adsorbente-adsorbato relativamente débiles. A mayores p/p^0 , el clúster molecular es seguido por llenado de los poros. Por ejemplo, el tipo de isothermas V se observan para la adsorción de agua en adsorbentes hidrofóbicos micro y mesoporosos.

La isoterma reversible **Tipo VI** (escalonada) es representativa de la adsorción capa a capa sobre una superficie no porosa muy uniforme. La altura de cada escalón representa la capacidad de cada capa adsorbida, mientras que la forma de la etapa es dependiente del sistema y la temperatura. Entre los mejores ejemplos de isothermas Tipo VI son las obtenidas con Ar o Kr a baja temperatura sobre negros de humo grafitizado.

Como se comentó anteriormente, la geometría de los poros influye en la forma de las isothermas y el bucle de histéresis está generalmente asociado con la condensación capilar y su producción a una presión diferente a la que se produce la evaporación capilar ocasionando que el ciclo de adsorción-desorción no sea reversible. La forma del bucle puede ser atribuida a una adsorción metaestable y/o efectos de red. Por ejemplo, en un poro abierto, la condensación retrasada es el resultado de la adsorción metaestable en multicapa (que no se encuentra en equilibrio termodinámico). La evaporación no implica la nucleación y la etapa de desorción es equivalente a una transición de líquido-vapor reversible. Por lo tanto, si los poros están llenos de líquido condensado, el equilibrio termodinámico se establece en la rama de desorción [14, 17,18].

En estructuras porosas más complejas, el camino de desorción a menudo depende de los efectos de red y el bloqueo de los poros. Estos procesos ocurren si poros anchos tienen acceso a la superficie externa sólo a través de cuellos estrechos (por ejemplo, poro tipo cuello de botella). La parte ancha del poro se llena y se mantiene así durante la desorción hasta que los cuellos estrechos se vacían a presiones inferiores. En una estructura porosa, las presiones de desorción dependen del tamaño y la distribución espacial de los cuellos del poro. Si los diámetros de cuello no son demasiado pequeños, la red se puede vaciar a una presión relativa correspondiente a un umbral de percolación característica, y es posible obtener información sobre el tamaño del cuello a partir de la rama de desorción de la isoterma.

Diferentes formas de bucles de histéresis han sido reportadas, las cuales están relacionadas con las características particulares de la estructura porosa y el mecanismo de adsorción-desorción (Figura 2.4).

El bucle de histéresis **Tipo H1**, se presenta en materiales con un rango estrecho de mesoporos uniforme, por ejemplo, MCM-41, MCM-48, SBA-15. Por lo general, los efectos de red son mínimos y el bucle es estrecho y paralelo, lo que representa la condensación retardada en la rama de adsorción. Sin embargo, la histéresis Tipo H1 se ha encontrado en redes de poros tipo botella de tinta donde el ancho de la distribución del tamaño del cuello es similar al ancho de la distribución de tamaño del poro/cavidad.

Los bucles de histéresis de **Tipo H2** se presentan en estructuras porosas más complejas y los efectos de red son importantes. La rama de desorción es muy empinada y se atribuye al bloqueo/percolación en un rango de poros y de cuellos de poro estrecho o a la cavitación-inducida en la evaporación. Los bucles **Tipo H2(a)** se presenta en algunos materiales mesoporos ordenados (por ejemplo, SBA-16 y KIT-5). El bucle **Tipo H2 (b)** se asocia con el bloqueo de poros, pero la distribución del tamaño del ancho del cuello del poro es mucho más grande.

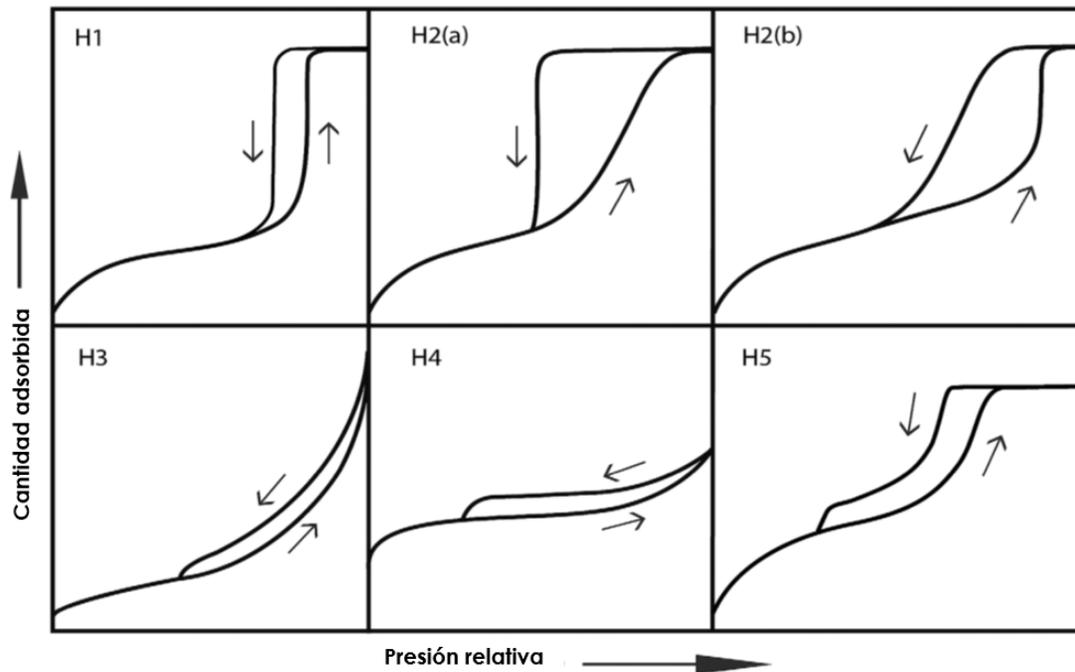


Figura 2.4. Tipos de Histéresis.

Tomado y Modificado de: Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) [17].

Hay dos rasgos distintivos del bucle de **Tipo H3**: (i) la rama de adsorción se asemeja a una isoterma de tipo II (ii) el límite inferior de la rama de desorción se encuentra normalmente en el nivel p/p^0 de la cavitación inducida. Bucles de este tipo se presentan en agregados no rígidos de partículas similares a placas (por ejemplo, ciertas arcillas) pero también si la red de poros se compone de macroporos que no están completamente llenos con el condensado de los poros.

El bucle **Tipo H4** es algo similar, pero la rama de adsorción ahora es un compuesto entre tipos I y II, la adsorción más pronunciada a p/p^0 bajas se asocia al llenado de microporos. Los bucles tipo H4 se encuentran a menudo en cristales agregados de zeolitas, algunas zeolitas mesoporosas y carbones micro-mesoporosos.

Aunque el bucle **Tipo H5** es inusual, tiene una forma distintiva asociada con ciertas estructuras de poros que contienen mesoporos abiertos o parcialmente bloqueados.

Como ya se ha indicado, la característica común de los bucles H3, H4 y H5 es la tendencia a inclinarse la rama de desorción. Generalmente, esto se encuentra en un rango estrecho de p/p^0 para la adsorción y a una temperatura particular (Por ejemplo, en $p/p^0 \sim 0,4-0,5$ para el nitrógeno a temperaturas a -196°C)

2.1.4. Microcopia de Barrido Electrónico SEM

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado, con este equipo se puede realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas.

El microscopio electrónico de barrido, se fundamenta en la interacción de un haz primario de electrones con la superficie de estudio; se trata de un haz muy fino, intenso y estable que explorando la superficie de la muestra, origina señales diversas que convenientemente tratadas permiten obtener información tanto morfológica como estructural y microanalítica. Una de las características principales de la microscopía electrónica de barrido es la gran versatilidad de sus aplicaciones aunque en la caracterización de sólidos carbonosos es útil solo para observar la morfología del carbón y las principales estructuras pero no la microporosidad [19].

2.2. Metodología

2.2.1. Caracterización Textural

2.2.1.1. Isotermas de Adsorción N_2 a -196°C

Los parámetros texturales de los sólidos se evalúan por fisisorción de N_2 a -196°C y CO_2 a 0°C . Las muestras fueron previamente desgasificadas a 200°C por 24 horas. Los análisis se realizaron en un equipo sortómetro semiautomático comercial Autorsorb IQ2 Quantachrome Instruments.

2.2.1.2. Microscopia electrónica de barrido SEM

Las micrografías SEM se obtendrán en un microscopio JEOL Modelo 6490-LV. El procedimiento consiste en colocar pequeños fragmentos de la muestra sobre una

superficie metálica para obtener el máximo contraste en la fotografía. La muestra es trasladada a la cámara del SEM y se observa a un voltaje de aceleración de 5KV a diferente ampliación (entre 100 y 10.000 X) [19].

2.3. Resultados y Análisis de Datos

Las características texturales de los diferentes materiales se determinaron mediante fisisorción de N₂ a -196 °C. Los resultados experimentales fueron analizados en diferentes rangos de presión, usando el método B.E.T para el cálculo de áreas superficiales aparentes (el rango de P/P^o se determina empleando el método propuesto por Rouquerol y Col. El volumen total de poros V_t, se calculó a partir del volumen adsorbido a la presión relativa de 0,99, y el volumen de mesoporo por diferencia. El análisis de la microporosidad se realiza por el modelo de Dubinin – Astakhov (a p/p^o < 0.1) y la teoría funcional de densidad (a p/p^o = 10⁻⁶-1) considerando el efecto de diferentes geometrías de poro y el efecto de la rugosidad/ heterogeneidad y homogeneidad de la superficie (QSDFT y NLDFT, respectivamente), empleando el software ASQiWin. Para los sólidos mesoporosos se emplea el modelo B.J.H, para el análisis de la mesoporosidad y la distribución de tamaño de poro.

2.3.1. Características texturales de Carbones Activados

Las isothermas de adsorción/desorción para los carbones activados se presentan en la Figura 2.5. El volumen de N₂ adsorbido por unidad de masa del sólido son presentados en función de la presión relativa (P/P^o), donde P es la presión de equilibrio y P^o es la presión de saturación del adsorbato a -196 °C.

Las isothermas presentan esencialmente una forma tipo I(a), característica de sólidos microporosos de acuerdo con la clasificación de la IUPAC, las isothermas son cóncavas con respecto al eje de la presión relativa y la capacidad máxima se aproxima a un valor límite dado por el volumen de los microporos, en estos poros el potencial de adsorción es alto, favorecido por sus dimensiones y el establecimiento de interacciones adsorbato-adsorbente, en los carbones activados el volumen de microporos determina el área accesible a las moléculas de nitrógeno.

En los sólidos microporosos, el llenado de microporos se lleva a cabo a presiones relativas por debajo de 0,1 y a esta presión se dificulta separar procesos de la formación de monocapa y el llenado en microporos, adicionalmente dentro de la serie GAC los sólidos GAC900, GACoxN y GACoxP presentan un codo relativamente más abierto a bajas presiones relativas ($P/P_0 < 0,1$), lo cual indica distribución de tamaño de poro amplia y distinta al sólido de partida GAC.

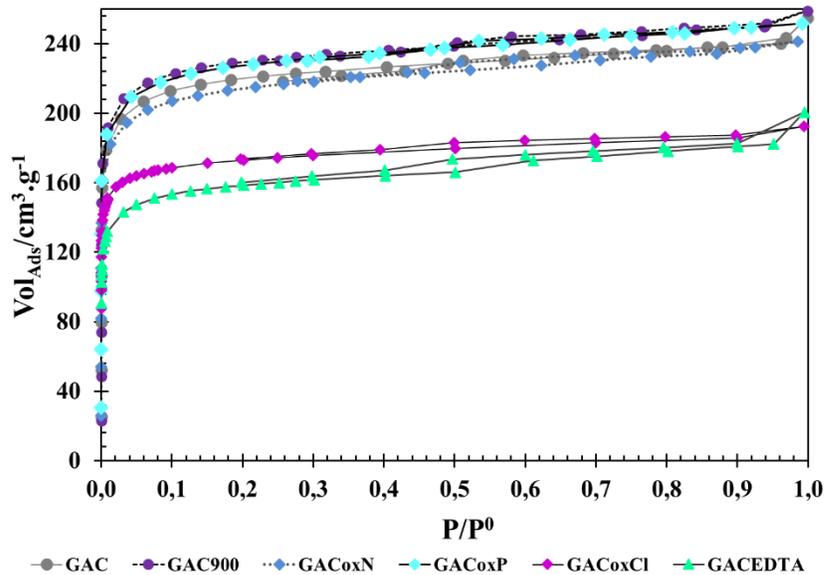


Figura 2.5. Isotermas de Adsorción-Desorción de N₂ a -196 °C, para los Carbones Activados y sus modificaciones

El uso de modelos para determinar los parámetros texturales en sólidos microporosos a menudo se desplaza a presiones inferiores, como en el caso del rango lineal del modelo B.E.T. La elección de rango de presión relativa pertinente para el análisis del área superficial aparente con el modelo B.E.T, es de gran importancia debido a la posibilidad de sobrestimar o subestimar la capacidad de la monocapa. En la Figura 2.6 se presenta el método utilizado para determinar el intervalo óptimo de p/p^0 para el cálculo del área B.E.T en sólidos microporosos, para lo cual se debe comprobar que para todas las áreas calculadas el valor de la constante C es positiva (es decir, cualquier intersección negativa en la gráfica B.E.T indica que se está fuera del rango válido para la ecuación B.E.T) y la aplicación de la ecuación B.E.T debe limitarse al rango donde el término $[V(1-p/p^0)]$ aumenta continuamente con p/p^0 [13].

Todos los parámetros texturales evaluados a partir de los datos experimentales de las isothermas de nitrógeno y los modelos de densidad funcional (DFT), Brunauer–Emmett–Teller (B.E.T) y Dubinin-Astakhov (D.A) son presentados en las Tablas 2.1, 2.2 y 2.3.

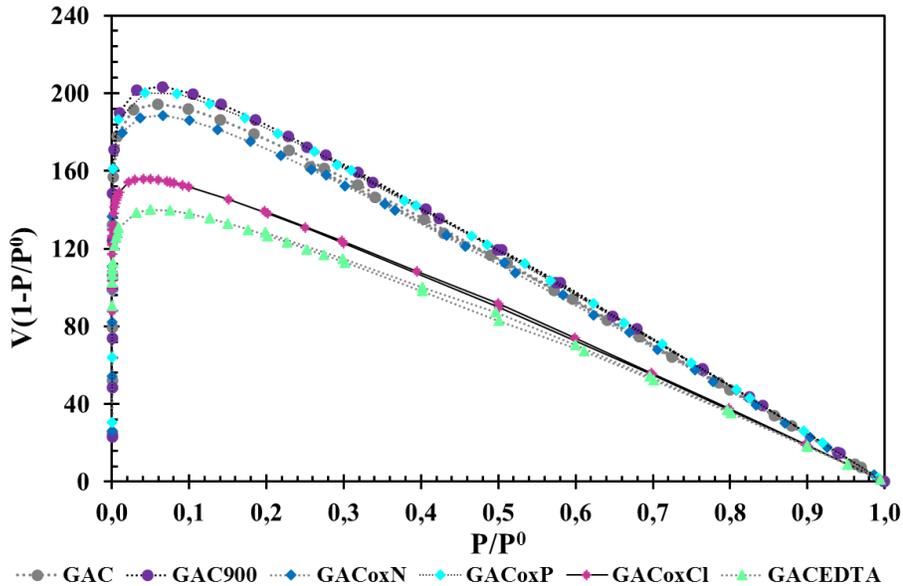


Figura 2.6. Gráfica $V(1-p/p^0)$ en función de p/p^0 para determinar el rango óptimo para la aplicación de modelo de B.E.T., para los carbones activados y sus modificaciones

Con los datos experimentales de las isothermas de adsorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ se calcularon las distribuciones de tamaño de poro (PSD, por sus siglas en inglés) de los carbones activados. Para la determinación de las PSD de los materiales se emplearon dos modelos microscópicos que permiten describir la adsorción y el comportamiento de fluidos en los poros a nivel molecular: NLDFT y QSDFT. Como se mencionó anteriormente en el capítulo, la diferencia entre los modelos de densidad funcional NLDFT y QSDFT, se centra en el tipo de interacción adsorbato-adsorbente, a partir de las características energéticas y geométricas de la superficie. En la Tabla 2.1 y 2.2 se presentan los errores promedio de ajuste para diferentes modelos.

Tabla 2.1 Comparación del error promedio de ajuste (%) (Isoterma modelada y la isoterma experimental) en diferentes formas de poro (rendija, cilíndrico y combinado) para superficies homogéneas (NLDFT)

Muestra	Poros Rendija [%]	Poros Cilíndrico [%]	Poros Combinado [%]
GAC	2,343	1,966	1,455
GAC900	3,239	3,565	2,425
GACoxN	2,219	2,466	0,970
GACoxP	2,689	3,425	1,314
GACoxCI	0,580	0,337	0,118
GACEDTA	0,305	0,117	0,062

Tabla 2.2. Comparación del error promedio de ajuste (%) (Isoterma modelada y la isoterma experimental) en diferentes formas de poro (rendija, cilíndrico y combinado) para superficies rugosas o heterogéneas (QSDFT)

Muestra	Poros Rendija [%]	Poros Cilíndrico [%]	Poros Combinado [%]
GAC	1,266	1,455	1,033
GAC900	2,332	2,503	1,474
GACoxN	1,606	1,609	0,678
GACoxP	1,146	2,218	1,224
GACoxCI	0,096	0,096	0,039
GACEDTA	0,164	0,069	0,065

Las diferencias en los errores promedio de ajuste pueden ser considerados para determinar la aplicabilidad del modelo para describir un carbón activado que tienen una morfología desconocida. Aunque los valores son uniformes dentro de cada modelo, se observa que el modelo QSDFT, a diferencia que el modelo NLDFT presenta mejores ajustes a los datos experimentales de los carbones activados, posiblemente debido al carácter heterogéneo de las paredes de los poros dado por la química superficial y la rugosidad geométrica. Se encontró un mejor ajuste de los datos experimentales al modelo QSDFT y el kernel que describe un sistema poroso combinado (ranura y cilíndrico) con un porcentaje de error promedio entre 0,039-1,033 % frente a 0,0062-2,425 % calculado para el modelo NLDFT y el mismo kernel.

En las Figuras 2.7 (a – f) se presenta una comparación entre el ajuste de estos dos modelos a los datos de adsorción de los sólidos, gráficamente se observa una mejor descripción del modelo QSDFT y el kernel de poro combinado. El modelo QSDFT presenta ventajas para la descripción de la isoterma de N₂ experimentales y la determinación de las PSD en

carbones activados, ya que este tipo de sólidos se consideran geométrica y químicamente heterogéneos [18].

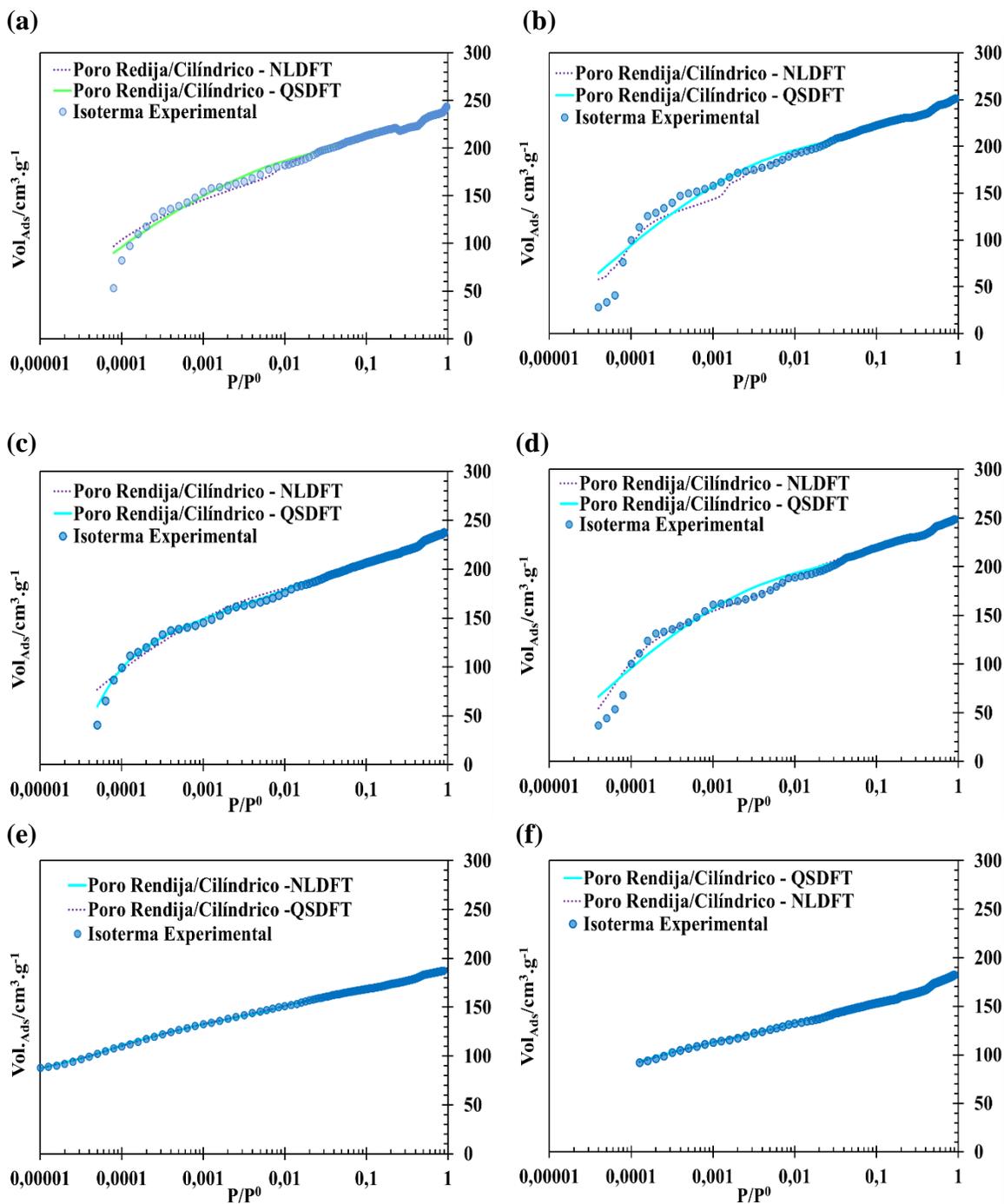


Figura 2.7. Isotherma experimental de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ en escala semilogarítmica para (a) GAC, (b) GAC900, (c) GACoxN, (d) GACoxP, (e) GACoxCl y (f) GAC EDTA. y la isoterma calculadas mediante los modelos NLDFT y QSDFT para un poro combinado (Rendija-Cilíndrico).

En las Figuras 2.8 (a – f), se presentan los histogramas de las distribuciones de tamaño de poro para cada uno de los sólidos de acuerdo con el modelo de menor error promedio de ajuste.

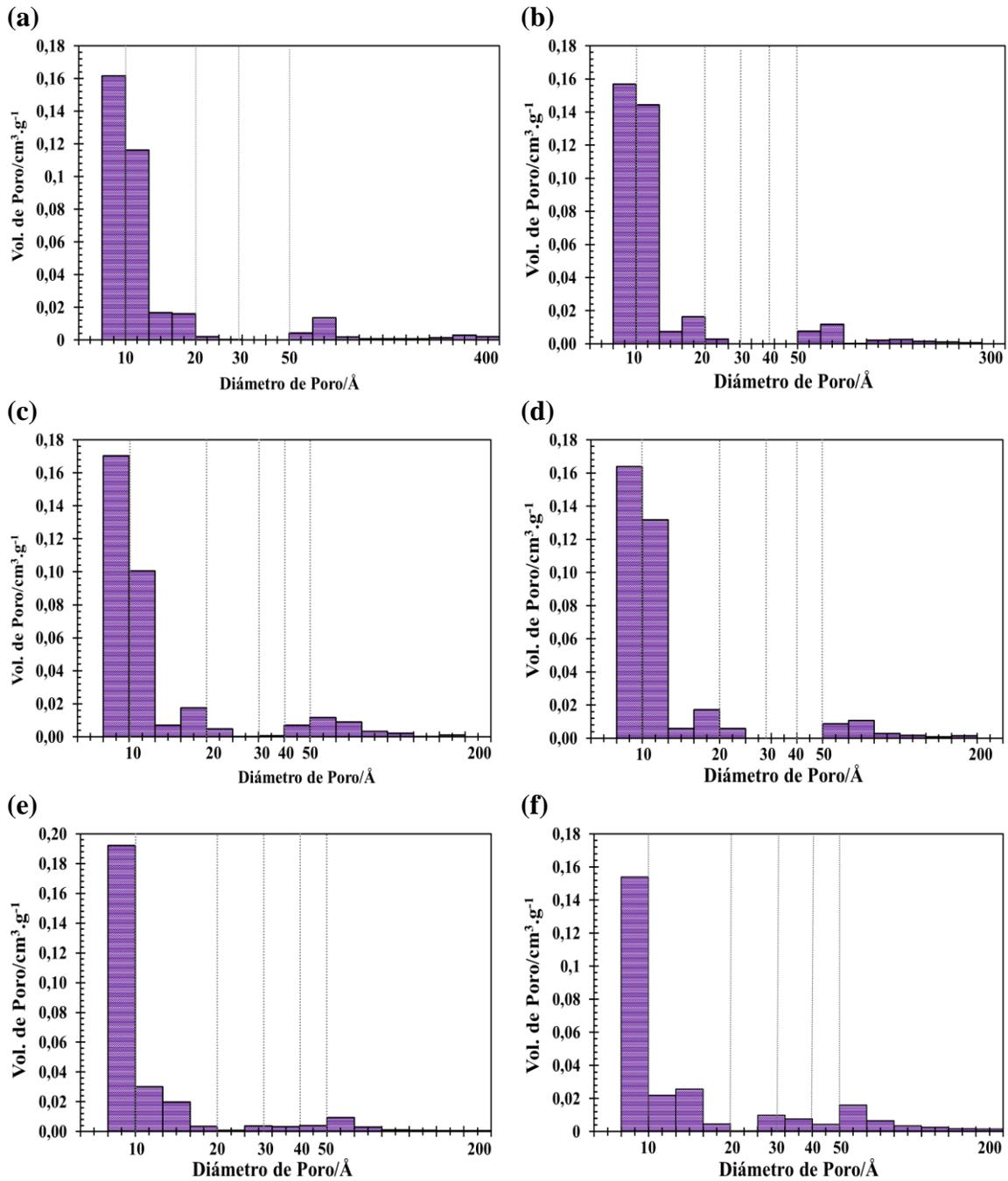


Figura 2.8. Histograma de la distribución de tamaño de poro (a) GAC, (b) GAC900, (c) GACoxN, (d) GACoxP, (e) GACoxCl y (f) GAC EDTA.

En las Figuras 2.8 (a – f) se observa que los sólidos presentan una mayor contribución de porosidad con estructura con dimensiones entre 70 a 250 Å (7 a 25 nm) y una pequeña contribución de poros de mayor dimensión entre los 3 y 20 nm, la cual es un poco más evidente para los sólidos oxidados con HNO₃ y H₂O₂ y al anclar la molécula de EDTA a la superficie.

Con base en los histogramas de las distribuciones de tamaño de poro se observa que el efecto de los agentes oxidantes es principalmente en el grupo de microporos con dimensiones aproximadas a 1 nm, los cuales disminuyen con respecto al sólido de partida. Los agentes empleados para la modificación de la química superficial actúan incluyendo átomos de oxígeno en la superficie de los carbones activados. El ataque de los agentes oxidantes y el anclaje de la molécula de EDTA se lleva principalmente sobre átomos de carbono que se encuentra en las apertura de los poros o en la superficie del sólido, debido a que estos átomos no tiene las fuerzas de cohesión compensadas, como ocurre en un átomo ubicado en el seno del sólido, lo cual los hace lábiles para la interacción con los agentes oxidantes. La inclusión de grupos superficiales oxigenados y de EDTA puede obstaculizar los poros produciendo una disminución en la cantidad de poros donde el nitrógeno puede acceder, de acuerdo con la disminución de los parámetros texturales como se analizará más adelante

Tabla 2.3. Propiedades texturales de los carbones activados

Muestra	BET		DA (P/P ⁰ < 0.1)			QSDFT (P/P ⁰ 10 ⁻⁵ -1)		
	S _{BET} [m ² .g ⁻¹]	C	V _{mic} [cm ³ .g ⁻¹]	E _o [kJ.mol ⁻¹]	n	Ancho de Poro [Å]	V _p [cm ³ .g ⁻¹]	Ancho de Poro [Å]
GAC	849	117	0,35	7,638	1,80	14,2	0,344	7,85
GAC900	889	112	0,36	7,377	1,90	14,4	0,355	7,85
GACoxN	815	121	0,35	8,447	1,40	13,4	0,337	7,53
GACoxP	871	113	0,36	7,659	1,80	14,2	0,352	7,85
GACoxCl	687	155	0,26	9,298	2,00	13,4	0,272	7,85
GACEDTA	615	160	0,25	8,978	1,40	13,2	0,262	7,85

En la Tabla 2.3 se presentan las características texturales de los carbones activados, el área BET se encuentra 615-889 m².g⁻¹. El volumen de microporo se encuentra entre 0,25-0,36 cm³.g⁻¹, respectivamente. Las diferencias en las características texturales encontradas entre los carbones activados, evidencia el efecto de los agentes oxidantes y de funcionalización empleados sobre las propiedades texturales de los carbones activados en función de: la desorción de grupos funcionales del sólido de partida por la temperatura de

tratamiento, la fuerza oxidante del agente de modificación empleado (HNO_3 , H_2O_2 y NaOCl), y el tamaño de la molécula de EDTA, como se analiza continuación:

- Tratamiento térmico: los grupos funcionales superficiales oxigenados presentan diferentes estabilidades térmicas (Tabla 1.3, Capítulo 1), además los grupos: ácidos carboxílicos, anhídridos y grupos lactónicos se descomponen a CO_2 y CO , mientras que los grupos fenoles, carbonilos, quinona, pirona se descomponen a CO . La pérdida de átomos de carbono y oxígeno por la descomposición térmica de los grupos superficiales produce un aumento en el área superficial de 4,7%, con respecto al sólido de partida, GAC [11].
- Tratamiento de Oxidación: El ácido nítrico, el peróxido de hidrógeno y el hipoclorito de sodio son agentes oxidantes que se han empleado convencionalmente para aumentar la cantidad de grupos oxigenados sobre la superficie de sólidos carbonosos. De manera general, los agentes oxidantes reaccionan principalmente con átomos de carbono que se encuentra en las aperturas de los poros o en los bordes de las capas grafénicas de los sólidos carbonosos, ocasionando el bloqueo que las estructuras porosas y en consecuencia se obtiene una disminución de los parámetros texturales [9, 12,20]. Al analizar los resultados obtenidos se observa que:

El sólido oxidado con ácido nítrico, GACoxN, presentan un decrecimiento en el área superficial aparente, volumen de poro, ancho de poro y ancho medio de poro, este comportamiento se debe a que el tratamiento de oxidación favorece la formación de grupos oxigenados superficiales que son localizados en los bordes de las aperturas de los poros lo cual limita la accesibilidad de la molécula de nitrógeno a las estructuras porosas [9], de acuerdo con trabajos reportados los grupos desarrollados son de tipo ácido - específicamente ácido carboxílico y carbonilo [20], además en la modificación de sólidos con soluciones de HNO_3 se presenta el colapso de estructuras porosas, este último efecto explica el incremento en el volumen de mesoporosidad observada en el histograma Figura 2.8 (c).

El área superficial aparente del sólido GACoxP aumentó con respecto al sólido GAC, de acuerdo con la distribución de poros después del proceso de oxidación se

pude observar que existe un aumento en la cantidad de poros con dimensiones cercanas a 1 nm, en el proceso de oxidación no solo se espera la formación de grupos superficiales oxigenados también se produce la apertura de estructuras porosas [9], lo cual puede estar relacionado con la ruptura de los granos de carbón debido a la reacción entre el peróxido de hidrógeno y el carbón activado. El sólido GACoxP presenta el mayor volumen de poro, después de GAC900 y sus poros son menos enérgicos que los otros dos sólidos oxidados.

Es decir, en un proceso de modificación la superficie de un sólido por oxidación con un agente oxidante en solución acuosa se presentan varios procesos como lo son: la formación de grupos superficiales, la apertura de nuevas estructuras porosas junto con el ensanchamiento y ahondamiento de las estructuras ya existentes. El equilibrio entre estos procesos determina finalmente el efecto sobre el área superficial aparente de los sólidos [12,21]. El sólido sometido al tratamiento de oxidación con solución de hipoclorito de sodio, GACoxCl presenta un decrecimiento en el área superficial, volumen de microporo y ancho de poro con valores de 687 m².g⁻¹, 0.27 cm³.g⁻¹ aparente y 13.2A respectivamente, es decir una disminución entre 18 y el 21 % en estos parámetros, y por tanto en la capacidad de adsorción de nitrógeno.

- Anclaje de la molécula de EDTA a la superficie del carbón activado se observa una decrecimiento del área superficial aparente hasta 621 m².g⁻¹, del volumen de microporo a 0.25 cm³.g⁻¹ y del ancho de poro a 13.2 A.

2.3.2. Características texturales de SBA-15

El sistema poroso de las sílices mesoestructuradas tipo SBA-15, está compuesto por un arreglo 2D-hexagonal de poros cilíndricos rodeados por paredes de sílice amorfa, en donde se presenta un sistema de poros secundario llamados intra-pared. Estos últimos conectan los mesoporos principales, formando así una red de poros 3D. Los poros intra-pared presentan una amplia distribución de tamaño entre el rango de los microporos y los mesoporos [23].

Por otro lado, a partir de la observación directa por técnicas como TEM [22,23], se ha encontrado que los poros no son totalmente rectos como se suele representar en los esquemas; en realidad el sólido está compuesto por segmentos cilíndricos rectos y otros ondulados de longitud variable, alineados a lo largo del mismo eje y separados (parcial o totalmente) por una pared delgada de sílice, o “plug” [23].

La presencia de poros intra-pared y plugs en la SBA-15 está relacionada con las condiciones de síntesis (pH, temperatura y proporción molar de los reactivos) y la formación de las micelas de los copolímero de bloque empleados como plantillas. En estas micelas el núcleo es de carácter hidrofóbico y el manto de carácter hidrofílico, cada uno compuesto por los bloques de poli (óxido de propileno) y poli (óxido de etileno) respectivamente (Figura 1.5., Capítulo 1.). La interacción entre la fuente de silicio (TEOS) y las cadenas de polióxido de etileno está impulsada principalmente por interacciones hidrofóbicas [24].

Como se mencionó anteriormente, la definición de la interfaz entre la red de silicio y las micelas durante la formación de la mesofase afecta la porosidad de la SBA-15. En cuanto al efecto de la temperatura, se ha reportado que a bajas temperaturas, 35 °C que es la temperatura de síntesis trabajada, las cadenas de poli (óxido de etileno) están rodeados por moléculas de agua, pero si la temperatura aumenta dichas cadenas tienden a interactuar con un menor número de moléculas de agua y se contraen. Por tanto a 35 °C la red de silicio se forma por micelas con cadenas de poli (óxido de etileno) apreciablemente extendidas, que pueden incluirse dentro de la red silicio y posteriormente con la calcinación del sólido y la descomposición del polímero da lugar a la formación de poros en las paredes de la SBA-15, también puede ocurrir que estas cavidades se bloqueen como resultado de la condensación de la red de la sílice durante la calcinación [24].

La formación de plugs en el sistema poroso está relacionada con la velocidad entre el ordenamiento reticular de las micelas y la velocidad de polimerización de las moléculas de silicio atraídas por las cadenas de poli (óxido de etileno). Dependiendo de la velocidad de formación de mesofase la sílice tendrá un grado diferente de reticulación y flexibilidad lo cual condiciona el ordenamiento de la formación de micelas globular a cilíndricas largas,

que no siempre será completa. Como se mencionó anteriormente debido al equilibrio entre la condensación de la sílice y el ordenamiento reticular no se obtiene sólidos conformados por una sola micela cilíndrica, en contraste se obtienen varios cilindros de diferente longitud alineados de forma secuencial, con tapas o plugs en los extremos de los cilindros recubiertos de sílice. Por lo tanto en cada conexión entre segmentos cilíndricos secuenciales hay una posibilidad para la formación del plug debido a la fusión sin éxito de las micelas cilíndricas [25].

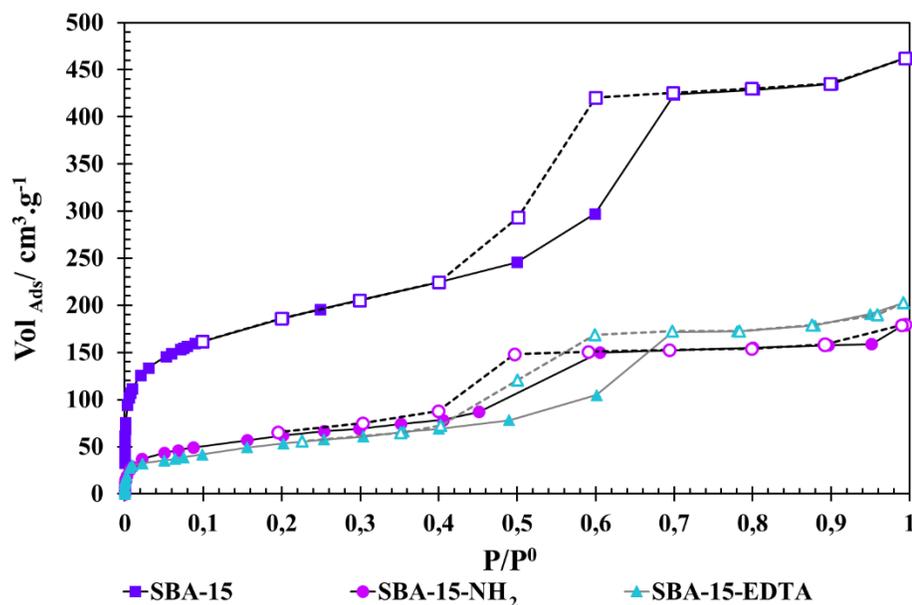


Figura 2.9. Isothermas de Adsorción-Desorción de N₂ a -196 °C, para las sílices mesoestructuradas tipo SBA-15 y sus modificaciones

En la Figura 2.9 se presenta las isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno de la SBA-15 y sus modificaciones. Las isoterma presentan esencialmente una forma tipo IV(a), característica de sólidos mesoporosos de acuerdo con la clasificación de la IUPAC, la isoterma presenta una etapa inicial relacionada con adsorción en monocapa-multicapa en las paredes de los mesoporos, una segunda etapa marcada por el cambio en la tendencia de adsorción de nitrógeno, este cambio está relacionado con la condensación capilar del adsorbato debido a la dimensiones de los mesoporos. Este procesos se presenta cuando un gas se condensa en una fase líquida dentro de un poro a una presión menor que la presión de saturación del líquido, la condensación capilar se acompaña de un bucle de histéresis. [14,18] [14]. Una tercera etapa característica de las isoterma de tipo IV es un equilibrio de saturación final (plateau), de longitud variable.

El sistema poroso anteriormente descrito para este tipo de sólidos ha sido asociado a la desorción retrasada al final de la histéresis tipo H1, como se observa en la Figura 2.9, este comportamiento esta relacionado con la obstaculización en la desorción de las moléculas de gas de los mesoporos primarios. La presencia de tales obstrucciones y/o constricciones en los poros conduce a una pérdida significativa de volumen de poros accesible únicamente mediante los poros intra-pared [23].

Al igual que para los carbones activados se empleó el método de Rouquerol y Col. Para determinar el rango óptimo del modelo B.E.T para la determinación del área superficial aparente. La Figura 2.10 se presenta las gráficas obtenidas.

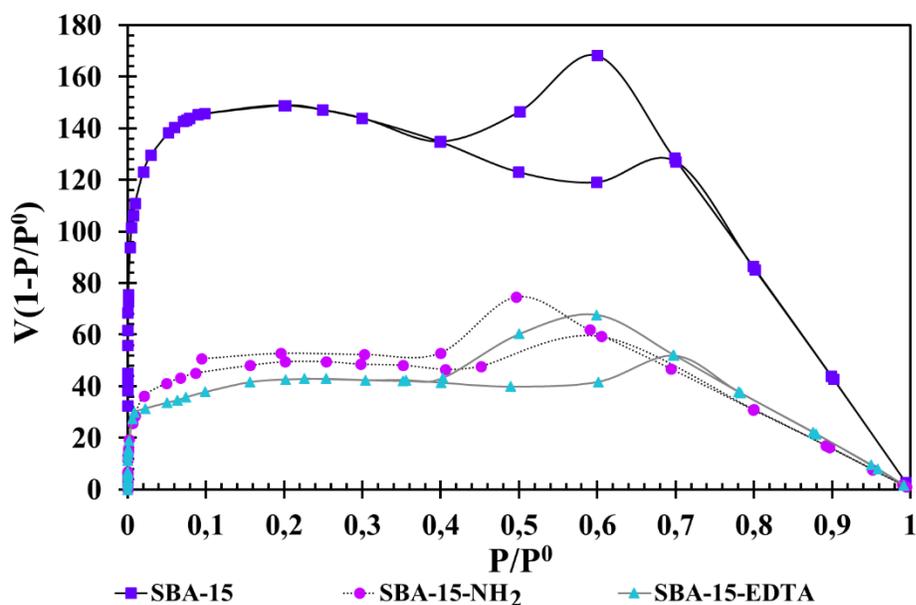


Figura 2.10. Gráfica p/p^0 vs. $V(1-p/p^0)$ para determinar el rango óptimo para la aplicación de modelo de B.E.T., para las sílices mesoporosas y sus modificaciones

Para el análisis de los parámetros texturales de las sílices mesoporosas se realizó el mismo tratamiento anteriormente descrito para los carbones activados. Los resultados obtenidos se presentan a continuación:

Tabla 2.4. Errores promedio de ajuste (%) (Isoterma modelada en comparación con la isoterma experimental) para la SBA-15 y sus modificaciones para poros cilíndricos y una superficie homogénea (NLDFT)

Muestra	Error de ajuste (poro cilíndrico) [%]
SBA-15	0,513
SBA-15-NH ₂	3,876
SBA-15-EDTA	1,745

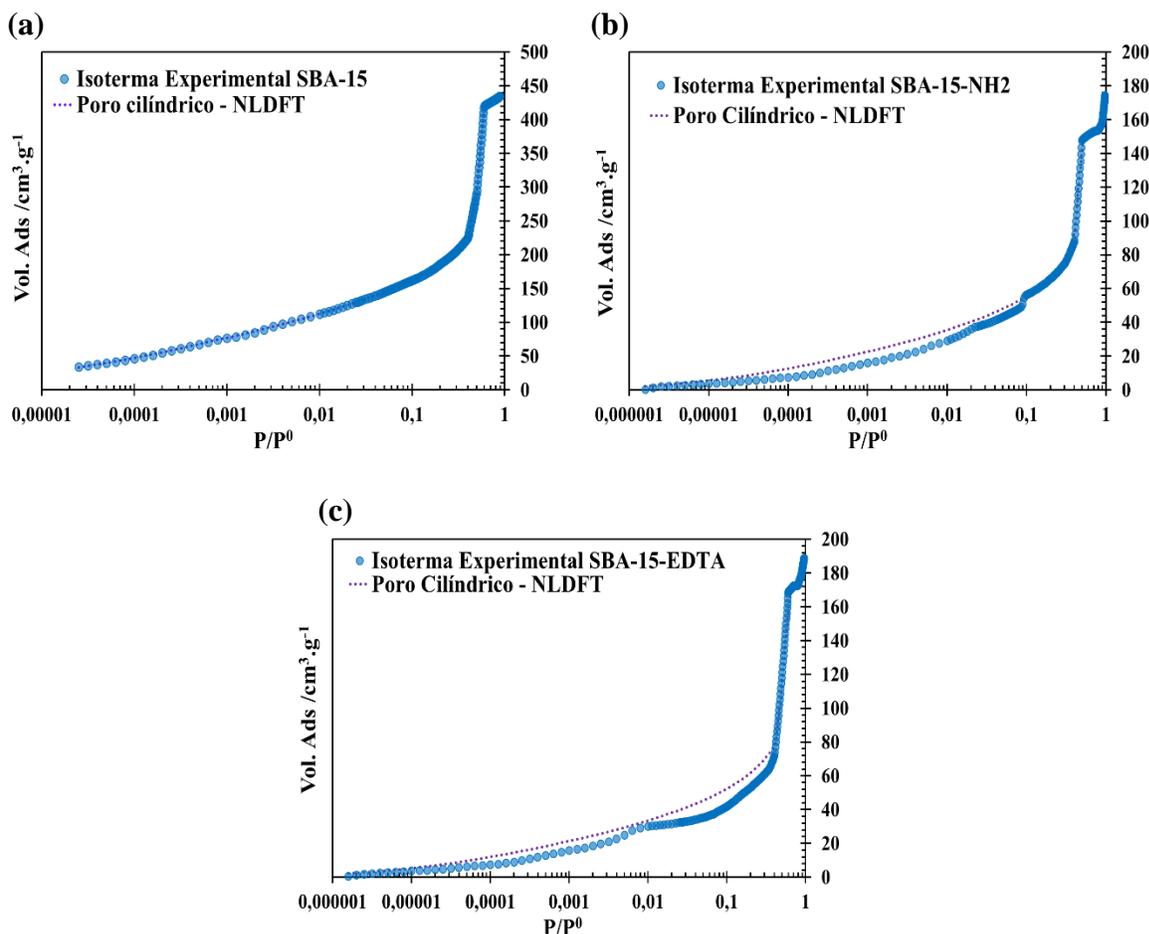


Figura 2.11. Isotherma experimental de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ en escala semilogarítmica para (a) SBA-15, (b) SBA-15-NH₂, (c) SBA-15-EDTA, y la isoterma calculadas mediante el modelo NLDFT para un poro Cilíndrico.

En las Figuras 2.11 (a – c) se presenta una las isothermas experimentales en escala logarítmica y la isoterma modelada para un sistema poroso principalmente compuesto por poros tipo cilíndrico y considerando una superficie homogénea (NLDFT), es interesante observar como al modificar el sólido con moléculas orgánicas como 3-aminopropiltrióxido de silano y el ácido etilendiaminotetraacético el modelo NLDFT presenta mayores valores de error promedio, lo cual se evidencia gráficamente. Esto se debe a la inclusión de grupos superficiales de naturaleza química distinta a los grupos silanoles uniformes en la matriz silíceo [25].

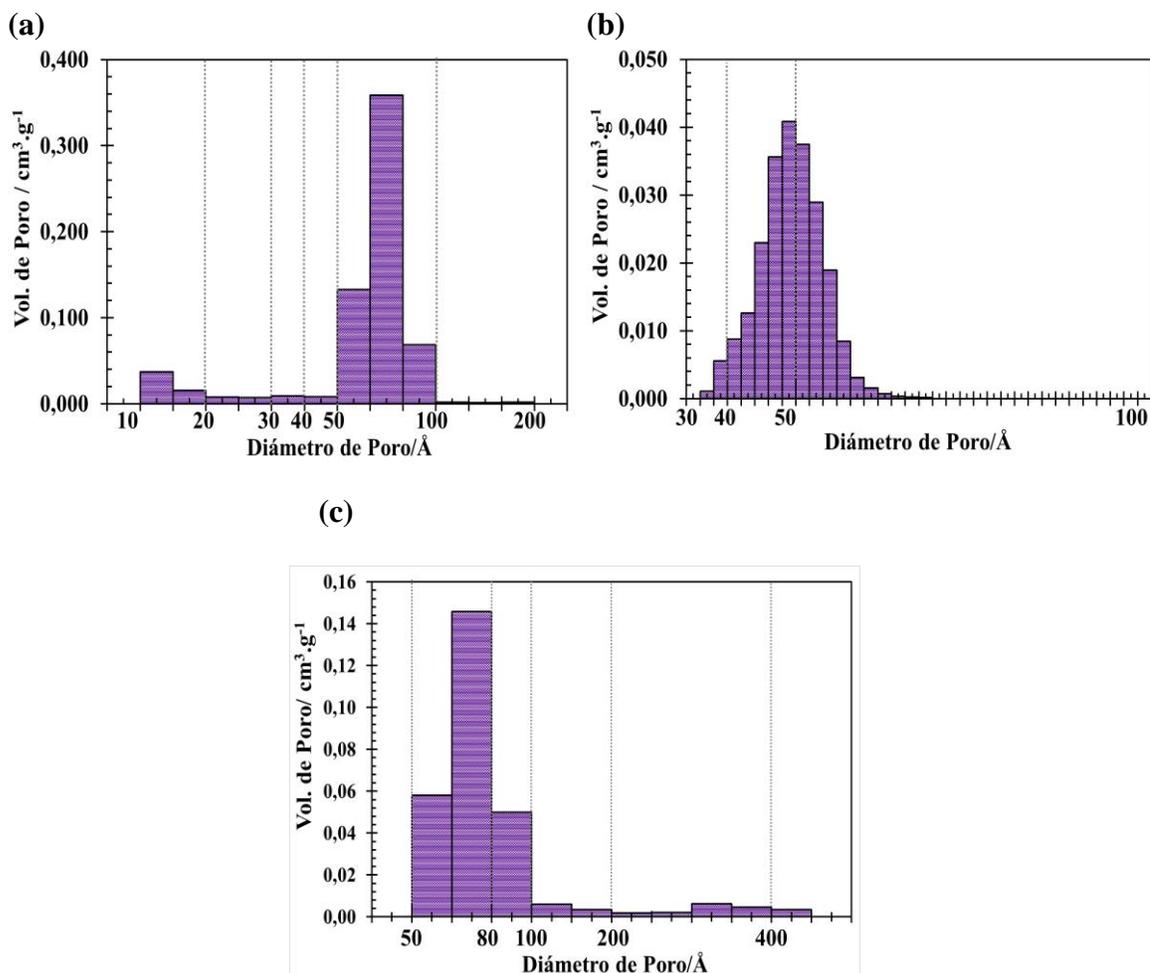


Figura 2.12. Histograma de la distribución de tamaño de poro (a) SBA-15, (b) SBA-15-NH₂, (c) SBA-15-EDTA calculadas mediante el modelo NLDFT para un poro Cilíndrico.

En las Figuras 2.12 (a – c), se presentan los histogramas de las distribuciones de tamaño de poro para cada uno de los sólidos de acuerdo con el modelo de poro cilíndrico. En las figuras se observa una distribución de tamaño de poro de la SBA-15 entre 10 y 100 Å, la cual cambia a un rango entre 30 y 70 Å para la SBA-15-NH₂ y entre 50 y 400 Å para la muestra SBA-15-EDTA, en los dos casos de las modificaciones los volúmenes de poros son inferiores que para la SBA-15, y está relacionado con el anclaje de las moléculas 3-aminopropiltriétoxila y EDTA [25].

Tabla 2.5. Parámetros texturales determinados por el modelo de B.E.T. y D.A., para las sílices SBA-15, SBA-15NH₂ y SBA-15-EDTA

Muestra	BET		DA (P/P ⁰ < 0.1)				NLDFT (P/P ⁰ 10 ⁻⁵ -1)	
	S _{BET} [m ² .g ⁻¹]	C	V _{mic} [cm ³ .g ⁻¹]	E _o [kJ.mol ⁻¹]	N	Ancho de Poro [Å]	V _P [cm ³ .g ⁻¹]	Ancho de Poro [Å]
SBA-15	663	199	0,238	5,408	1,90	16,20	0,652	56,82
SBA-15-NH₂	224	84	0,092	3,724	1,50	17,80	0,260	24,44
SBA-15-EDTA	200	47	0,080	3,976	1,60	17,40	0,282	56,82

Tabla 2.6 Volúmenes de Poro y ancho medio de poro de la SBA-15 y sus modificaciones, evaluados por el modelo de B.J.H, para la rama de Adsorción y Desorción

Muestra	BJH Rama de Adsorción		BJH Rama de Desorción	
	Vol. Poro / cm ³ .g ⁻¹	Ancho de Poro/ Å	Vol. Poro/ cm ³ .g ⁻¹	Ancho de Poro/ Å
SBA-15	0,554	61,37	0,635	46,34
SBA-15-NH₂	0,257	44,57	0,253	36,20
SBA-15-EDTA	0,303	61,30	0,355	36,45

Los resultados mostrados en la Tabla 2.8 para área superficial aparente, diámetro de poro y volumen de poro, así como las isotermas evidencian la obtención de sólidos con isotermas tipo IV y un ciclo de histéresis tipo H1, este comportamiento es típico de materiales mesoporosos con un sistema poroso cilíndrico. El diámetro de poro fue calculado usando el modelo NLDFT y a partir de los datos de la rama de adsorción y desorción década isoterma usando el método de B.J.H, al comparar los valores obtenidos por cada método es posible observar que el método de B.J.H sobre estima el valor [26].

Generalmente el análisis de la porosidad por BJH y NLDFT de sólidos mesoporosos presentan valores de tamaños de poro más pequeños para el BJH que los reales. La diferencia en los valores obtenidos se debe a la existencia de un potencial de adsorción dentro de los poros, lo cual afecta la estabilidad de fases fluidas que actúan contra las fuerzas impulsoras capilares que conducirían a la coalescencia y el movimiento de meniscos líquido-vapor. La metaestabilidad tiene una duración limitada ya que al llegar a una forma crítica del menisco se consigue una transición de fase dentro de un poro dado, lo que provoca el desplazamiento completo de un fluido por otro en el interior del poro vacío. La Figura 2.12 presenta la distribución de tamaño de poro para la SBA-15 y sus modificaciones, y se observa como la distribución se ve afectada por el anclaje de las moléculas APTES y EDTA, no obstante se observa una contribución de estructuras

porosas con dimensiones cercanas a los 6 nm, mesoporos según la clasificación de IUPAC [17].

La modificación de la SBA-15 consiste en una reacción química entre los grupos silanol de la superficie del sólidos y la molécula orgánica que permite incorporar el grupo de interés, en este caso la moléculas es el 3-aminopropiltriétoxisilano. Como se puede observar a partir de los parámetros texturales, la estructura inicial de la SBA-15 se mantiene, pero el anclaje de las moléculas sobre la superficie bloquea los poros y produce un descenso en el volumen de N_2 adsorbido de los materiales modificados con respecto a la SBA-15 la porosidad del material inicial. Puede existir el problema de que si el organosilano utilizado empieza a reaccionar preferentemente al inicio de los poros durante el comienzo del proceso de síntesis, la difusión de las moléculas en el interior de los poros se puede ver afectada pudiendo dar lugar a un material con una distribución no homogénea de los grupos orgánicos y un bajo grado de ocupación e incluso, en casos extremos, pueda dar lugar al taponamiento de los poros.

2.3.3. Características texturales de Carbones Mesoporosos Organizados

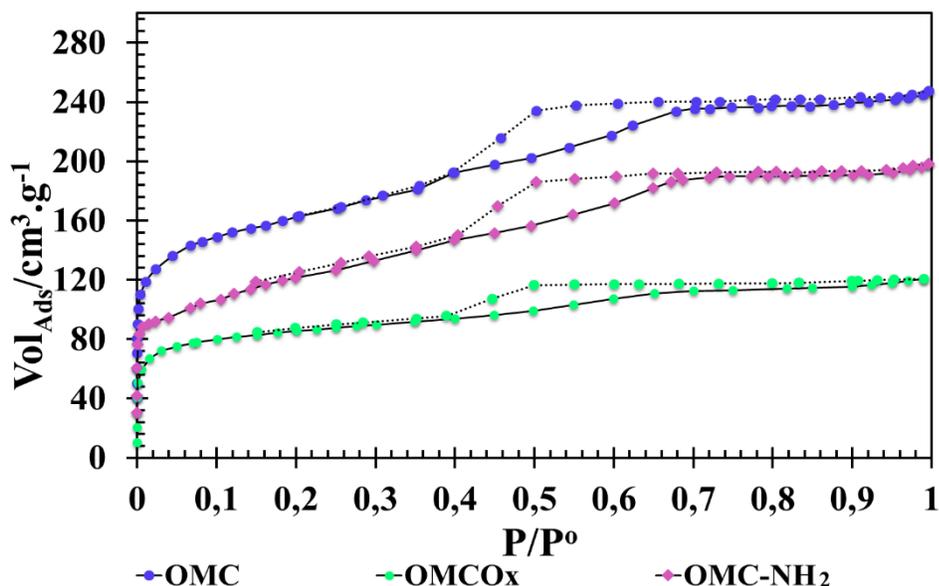


Figura 2.13. Isotermas de Adsorción-Desorción de N_2 a -196 °C , para las sílices mesoestructuradas tipo OMC y sus modificaciones

En la Figura 2.13 se presenta las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno del OMC y sus modificaciones. Las isotermas presentan esencialmente una forma tipo IV(a), característica de sólidos mesoporosos de acuerdo con la clasificación de la IUPAC, la isoterma presenta una etapa inicial relacionada con adsorción en monocapa-multicapa en las paredes de los mesoporos, una segunda etapa marcada por el cambio en la tendencia de adsorción de nitrógeno, este cambio está relacionado con la condensación capilar del adsorbato debido a la dimensiones de los mesoporos, la condensación del gas se da a una presión menor que la presión de saturación del líquido, la condensación capilar se evidencia por la formación de un ciclo de histéresis. [14,18]. Una tercera etapa característica de las isotermas de tipo IV es un equilibrio de saturación final (plateau), de longitud variable.

El sistema porosos de los OMC al igual que para la SBA-15 ha sido asociado a la desorción retrasada o “tailing effect” al final de la histéresis tipo H1, como se observa en la Figura 2.13, este comportamiento está relacionado con la obstaculización en la desorción de las moléculas de gas de los mesoporos primarios. La presencia de tales obstrucciones y/o constricciones en los poros conduce a una pérdida significativa de volumen de poros accesible únicamente mediante los poros intra-pared [27].

En la Figura 2.14 se presenta el método utilizado para determinar el intervalo óptimo de p/p^0 para el cálculo del área B.E.T en sólidos microporosos y se comprueba para todas las áreas calculadas el valor de la constante C es positiva y la aplicación de la ecuación B.E.T debe limitarse al rango donde el término $[V (1-p/p^0)]$ aumenta continuamente con p/p^0 .

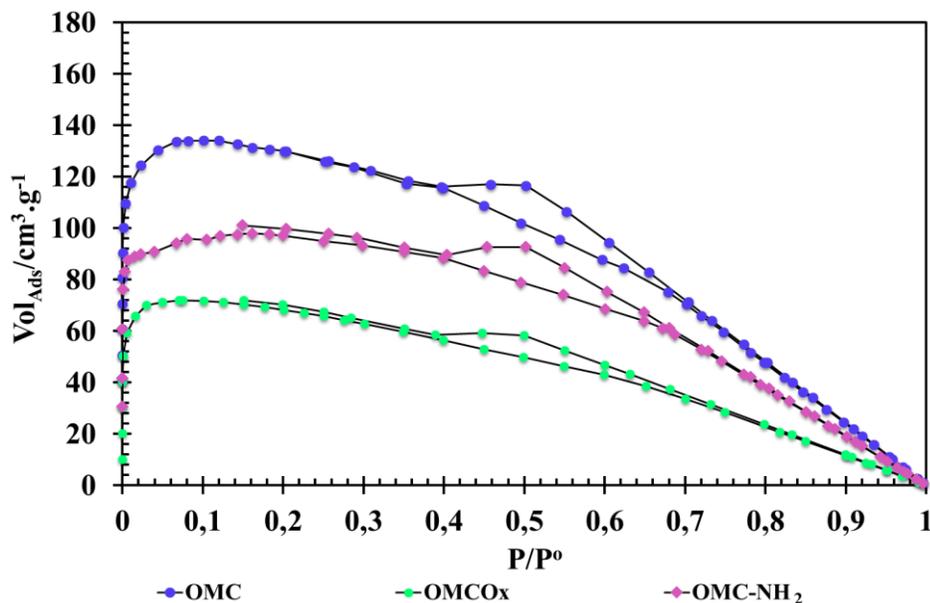


Figura 2.14. Gráfica. $V(1-p/p^0)$ en función de la p/p^0 para determinar el rango óptimo para la aplicación de modelo de B.E.T., para los sólidos mesoporosos carbonosos y sus modificaciones

Todos los parámetros texturales evaluados a partir de los datos experimentales de las isotermas de nitrógeno y los modelos basados en la teoría funcional de densidad (DFT), Brunauer–Emmett–Teller (B.E.T) y Dubinin-Astakhov (D.A) son presentados en las Tablas 2.7 a 2.10.

Primero se determinó el mejor modelo de ajuste a la geometría de poro (kernel) y superficie (NLDFT o QSDFT) que se presenta en los sólidos mesoporosos organizados. Como se mencionó anteriormente en el capítulo la diferencia entre los modelos de densidad de funcional NLDFT y QSDFT, se centra en el tipo de interacción adsorbato-adsorbente, a partir de las características energéticas y geométricas de la superficie. En la Tabla 2.7 y 2.9 se presentan los errores promedio de ajuste para diferentes modelos.

Tabla 2.7. Comparación del error promedio de ajuste (%) (Isoterma modelada en comparación con la. isoterma experimental) en diferentes formas de poro (rendija, cilíndrico y combinado) para superficies homogéneas (NLDFT)

Muestra	Poros Rendija [%]	Poros Cilíndrico [%]	Poros Combinado [%]
OMC	1,250	0,485	0,468
OMCox	2,292	0,767	0,610
OMC-NH ₂	1,438	0,955	0,883

Tabla 2.8. Comparación del error promedio de ajuste (%) (Isoterma modelada en comparación con la isoterma experimental) en diferentes formas de poro (rendija, cilíndrico y combinado) para superficies rugosas o heterogéneas (QSDFT)

Muestra	Poro Rendija [%]	Poro Cilíndrico [%]	Poro Combinado [%]
OMC	0,587	0,400	0,340
OMCox	0,773	0,585	0,539
OMC-NH ₂	0,699	0,602	0,428

Tabla 2.9. Comparación del error promedio de ajuste (%) (Isoterma modelada en comparación con la isoterma experimental) para una geometría de poro combinada (rendija, cilíndrico y esférico) para superficies heterogéneas (QSDFT), en la rama de adsorción.

Muestra	Poro Cilíndrico/Esférico [%]	Poro Rendija/Cilíndrico/Esférico [%]
OMC	0,159	0,195
OMCox	0,461	0,351
OMC-NH ₂	0,436	0,263

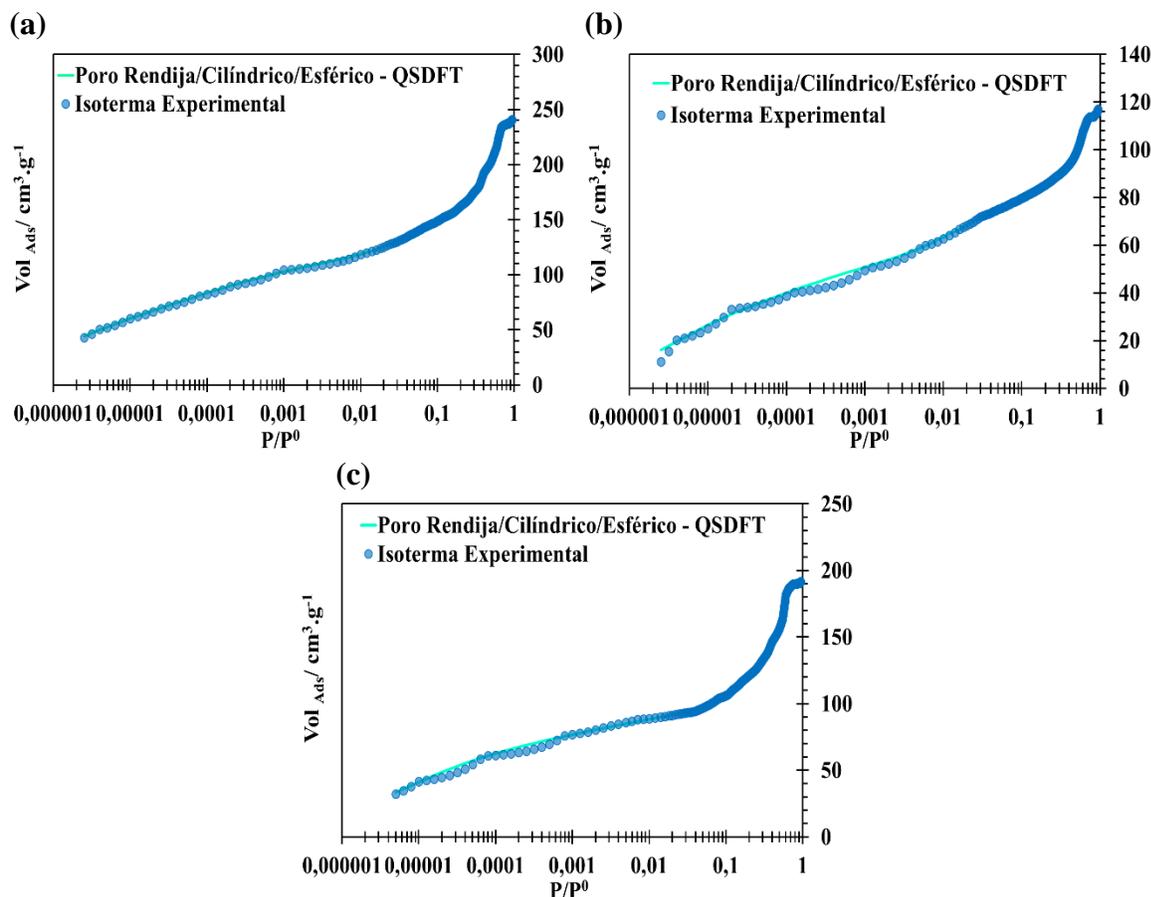


Figura 2.15. Isoterma experimental de N₂ a -196 °C en escala semilogarítmica para (a) OMC, (b) OMCox, (c) OMC-NH₂, y la isoterma calculadas mediante el modelo QSDFT para un poro combinado (Rendija-Cilíndrico-esférico).

Nuevamente el modelo QSDFT y la geometría combinada son los que mejor se ajustan a los datos experimentales de sólidos carbonosos mesoporosos, con porcentajes de error entre 0,195 y 0,351%, considerando una superficie heterogénea en su composición química y en su geometría, a diferencia de la SBA-15. En cuanto al modelo combinado de poro esta relacionado con la formación de un sistema poroso complejo, que incluye los mesoporos y una red micro-mesoporosa intrapared que no necesariamente debe responder a una geometría cilíndrica.

En las Figuras 2.16 (a – c), se presentan los histogramas de las distribuciones de tamaño de poro para cada uno de los sólidos de acuerdo con el modelo de menor error promedio de ajuste.

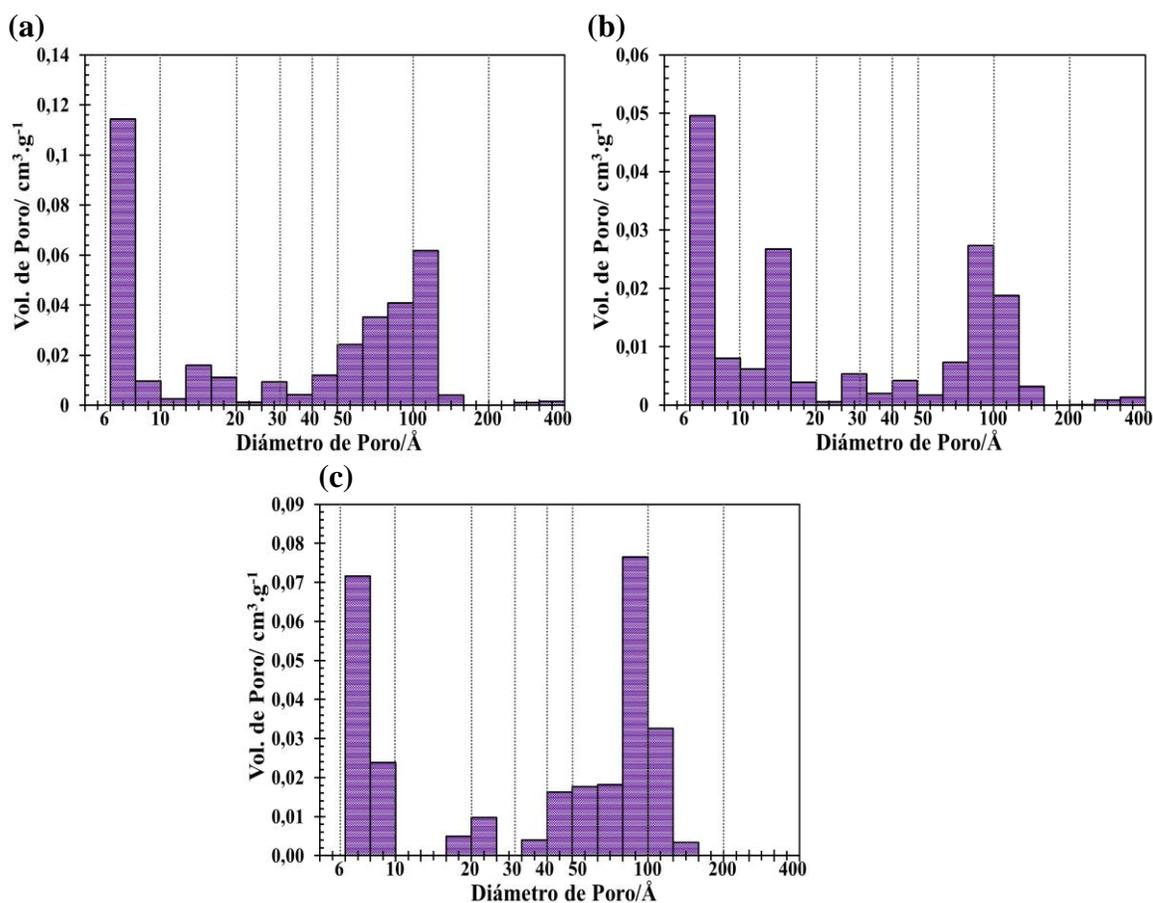


Figura 2.16. Histograma de la distribución de tamaño de poro (a) OMC, (b) OMCox, (c) OMC-NH₂, calculadas mediante el modelo QSDFT para un poro combinado (Rendija-Cilíndrico-esférico).

En la Figura 2.16 (a-c) se presentan los histogramas de la distribución de tamaño de poro para los OMC y sus modificaciones. Los materiales OMC presentan una microporosidad

entre 6 y 20 Å que permanece en los tres sólidos aunque se observa una disminución de los volúmenes de poro para OMCox y OMC-NH₂. También se observa una contribución en el rango de la mesoporosidad entre 20 y 200 Å, y cambios en los volúmenes de poro para los sólidos modificados.

Tabla 2.10. Parámetros texturales determinados por el modelo de B.E.T. y D.A., para OMC, OMCox y OMC-NH₂

Muestra	BET		DA (P/P ⁰ < 0.1)				QSDFT (P/P ⁰ 10 ⁻⁵ -1)	
	S _{BET} m ² .g ⁻¹	C	V _{mic} cm ³ .g ⁻¹	E _o Kj.mol ⁻¹	N	Ancho de Poro/Å	V _P cm ³ .g ⁻¹	Ancho de Poro/Å
OMC	591	635	0,194	8,329	2,60	14,00	0,360	9,949
OMCox	317	872	0,150	6,612	1,10	14,20	0,171	5,900
OMC-NH ₂	435	227	0,155	9,640	1,80	13,00	0,282	6,140

De acuerdo con los parámetros texturales evaluados y registrados en la Tabla 2.10 se obtiene tres materiales mesoporosos con áreas BET entre 317 y 591 m²/g y volúmenes de poros entre 0,171 y 0,360 cm³/g. Los valores más altos se obtiene para la sólidos de partida OMC y disminuyen para los sólidos modificados evidenciando la formación de grupos superficiales y el anclaje de la molécula APTES, que restringe la difusión del nitrógeno y por tanto la disminución de los parámetros texturales evaluados.

Tabla 2.11. Volúmenes de Poro y ancho medio de poro para los OMC y sus modificaciones, evaluado por el modelo de B.J.H, para la Rama de Adsorción y Desorción.

Muestra	BJH Rama de Adsorción		BJH Rama de Desorción	
	Vol. Poro/cm ³ .g ⁻¹	Ancho de Poro/Å	Vol. Poro/cm ³ .g ⁻¹	Ancho de Poro/Å
OMC	0,215	30,59	0,189	34,34
OMCox	0,066	48,90	0,099	33,64
OMC-NH ₂	0,153	48,90	0,165	34,34

El modelo BJH aplicado a rama de desorción determina volúmenes de poro entre 0,09 y 0,189 cm³/g con tamaño de ancho de poro cercanos a los 30 Å.

2.3.2. Microscopia electrónica de barrido SEM

La microscopia de barrido electrónico es una técnica que se ha empleado para la caracterización de materiales adsorbentes. Esta técnica provee información acerca de la morfología y topología de las superficies sólidas de Las Figuras 2.17 a 2.19 se presentan las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido, SEM, de la superficie

de los carbones activados y sus modificaciones, de la SBA-15 y el OMC de partida, respectivamente.

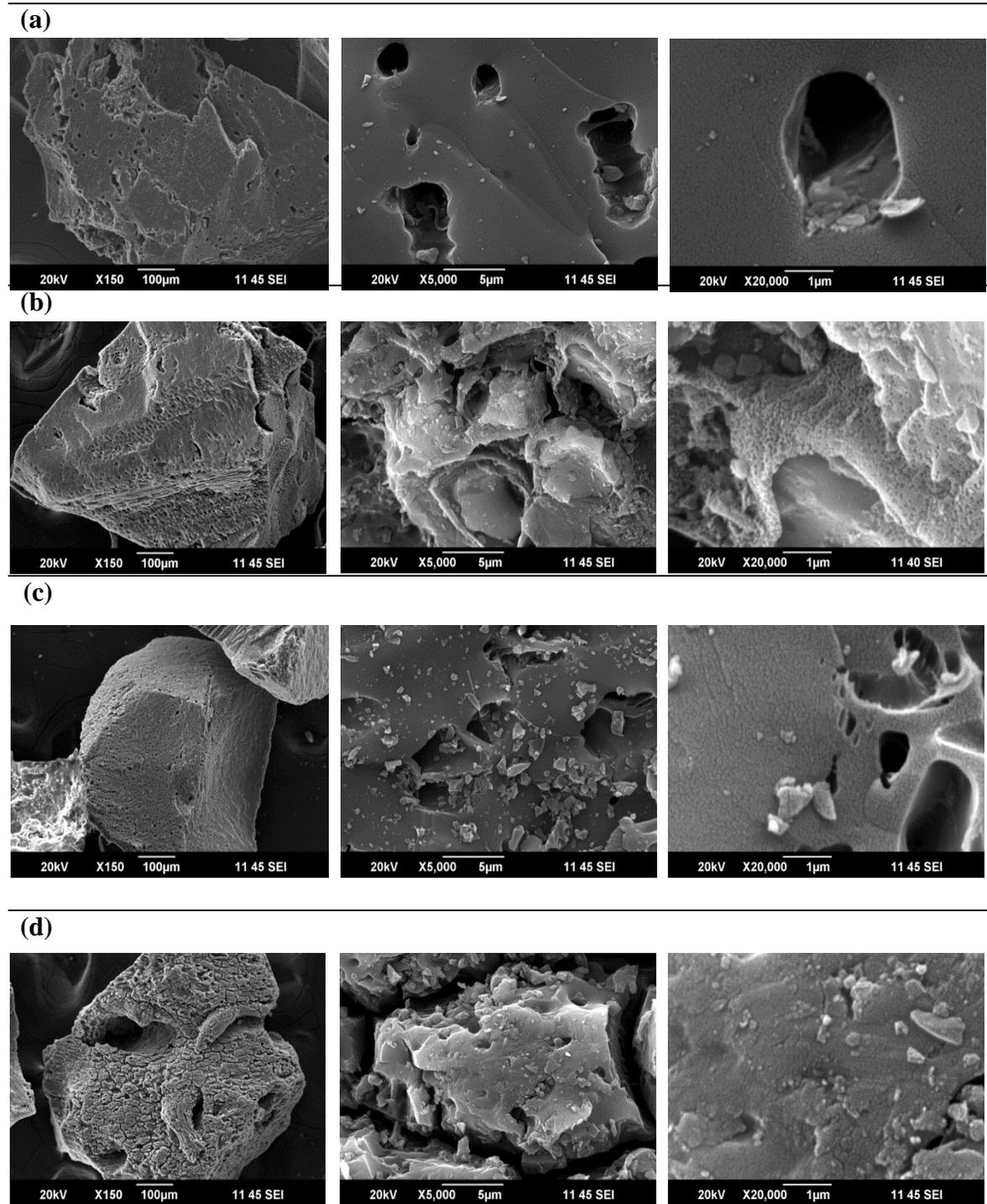


Figura 2.17. Micrografía SEM a diferentes magnificaciones para (a) GAC, (b) GACoxN, (c) GACoxP, (d) GACoxCl.

En las micrografías de los carbones activados se observa a escala micrométrica, la morfología de la superficie externa, la cual presenta cavidades con un alto grado de rugosidad, estos espacios son del orden de $1\ \mu\text{m}$ [19].

Si bien los microporos y mesoporos no son visibles, las fotografías presentan las formas y localización de los macroporos sobre la superficie del sólido. Los macroporos se forman durante la activación por efecto del gas de oxidación en este caso el CO_2 y la pérdida de material volátil durante la pirolisis y favorecen los procesos difusionales [19,23]. Por otro lado la oxidación con ácido nítrico tiene un impacto visual sobre la morfología de la superficie, debido a la pérdida en la uniformidad, llegando a tener un aspecto erosionado y la generación de grietas sobre la superficie de los sólidos. Experimentalmente al impregnar el sólido con hipoclorito de sodio se observa que los granos de carbón activado se pulverizan, y en la micrografía se observan finas partículas sobre la superficie de los gránulos más grandes de carbón activado. De acuerdo con las micrografías la oxidación con hipoclorito de sodio aparentemente es el tratamiento más severo, en términos del cambio en el aspecto estructural.

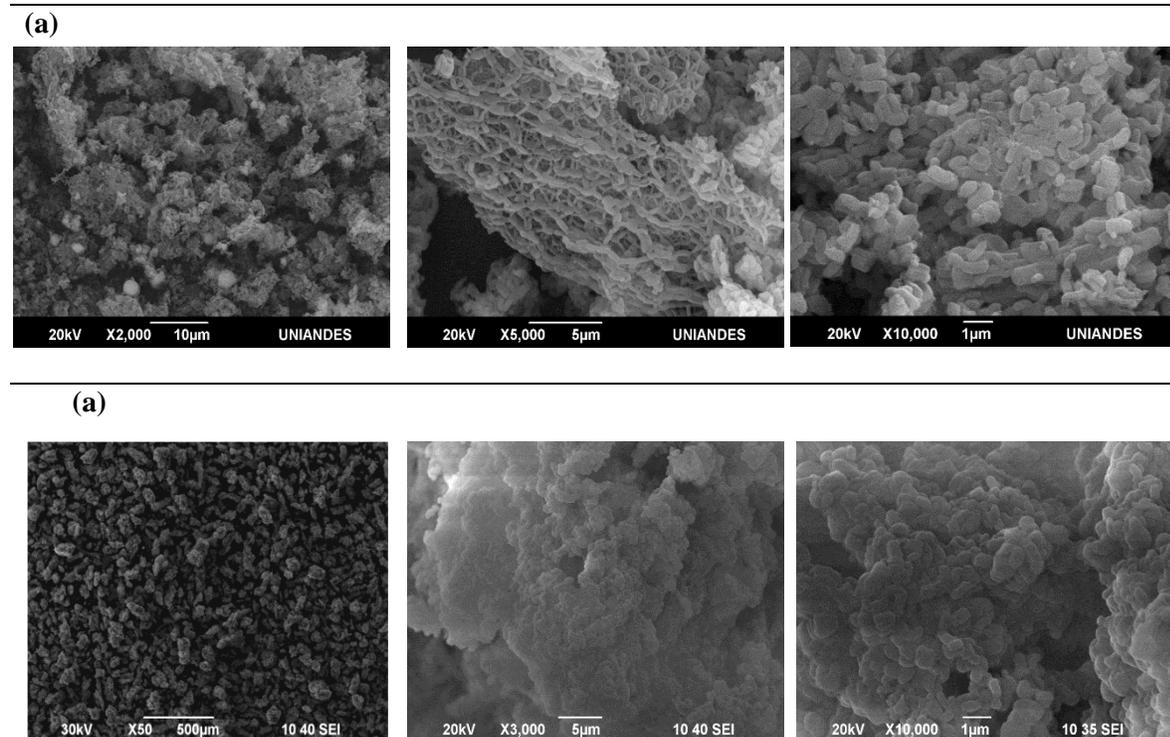


Figura 2.18. Micrografía SEM a diferentes magnificaciones para (a) SBA-15 y (b) SBA-15-NH₂.

La morfología de las sílices también se analizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), en las imágenes de la Figura 2.18 se observa las micrografías típicas observadas con diferentes magnificaciones para SBA-15 y SBA-15-NH₂, las imágenes revelan que la forma de SBA-15 consiste en arreglos entre partículas con forma de bastoncillos de longitud variable similar a una cuerda, con un tamaño de grano uniforme de aproximadamente 1 μm, además no se evidencian cambios morfológicos de la sílice funcionalizada (Figura 2.18 (b)).

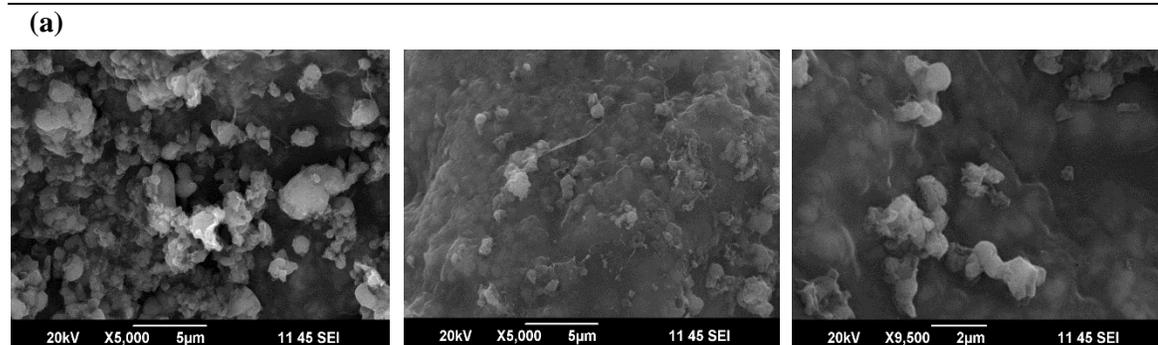


Figura 2.19. Micrografía SEM a diferentes magnificaciones para (a) OMC.

Asimismo en las micrografías de los sólidos mesoporoso carbonosos se observa un arreglo tipo cuerda sin embargo se evidencian sectores en donde se forman fases más dispersas y desorganizadas.

Conclusiones

- Se preparan tres series de sólidos obtenidos a partir de carbón activado, SBA-15 y OMC. Los resultados experimentales permiten concluir que todos los carbones activados presentan isothermas Tipo I y que los parámetros texturales como el área B.E.T disminuye con los procesos de modificación; oxidación y anclaje de EDTA, bien por efectos de bloqueo o por la generación de nuevas estructuras porosas. Las diferencias en las características texturales encontradas entre los materiales carbonosos, evidencia que los agentes oxidantes empleados presentan un efecto diferente sobre las propiedades de los carbones activados en función de su

naturaleza. No obstante todos los sólidos mantienen una estructura principalmente microporosa tras los diferentes tratamientos.

- Para los sólidos mesoestructurados, se observa que todas las sílices exhiben isothermas Tipo IV. La estructura mesoporosa se mantiene después del anclaje de moléculas APTES y EDTA. En cuanto a los OMC, también exhiben isothermas Tipo IV, sin embargo el ciclo de adsorción y desorción se modifica con los tratamientos realizados al sólido, siendo más evidente en el sólido OMCox. La estructura mesoporosa se obtiene mediante la metodología de soft-template o plantilla, sin embargo la estabilidad de la estructura porosa es menor, esto se evidencia por el cambio en la distribución de poro y disminución en los volúmenes de poro después de los tratamientos de modificación.
- Los datos experimentales de las isothermas de adsorción de nitrógeno de cada sólido se ajustaron a los modelos de NLDFT y QSDFT. El modelo Quenched Solid Density Functional Theory (QSDFT) presentó un mejor ajuste para los sólidos carbonosos ya que este modelo considera su heterogeneidad geométrica y química. En cuanto a las sílices se observó que el kernel NLDFT utilizado para el análisis diámetro de poro es estrictamente válida solo para la SBA-15, es decir para materiales enteramente silíceos, mientras que los ajustes para los sólidos modificados presentan porcentajes de error mucho mayores., lo cual se evidencia gráficamente. Esto se debe a la inclusión de grupos superficiales de naturaleza química distinta a los grupos silanoles uniformes en la matriz silícea.
- A partir de las imágenes obtenidas por microcopia electrónica se puede observar a escala micrométrica, la morfología de la superficie externa, la cual para los carbones activados presenta cavidades con un alto grado de uniformidad y rugosidad, estos espacios son del orden de 1 μm . La superficie se ve fuertemente atacada por agentes oxidantes como GACoxCl. En las micrografías de las sílices mesoestructuradas revelan el típico arreglo de esto sólidos que consiste en arreglos entre partículas con forma de bastoncillos de longitud variable similar a una cuerda, con un tamaño de grano uniforme. La macroestructura obtenida esta de acuerdo con la estructura a nivel micrométrico relaciona con la formación de canales de

longitud variable y plugs. En las micrografías de los sólidos mesoporosos carbonosos también pareciera presentar un arreglo tipo cuerda con un tamaño de grano uniforme, sin embargo se observan sectores en donde se forman fases más dispersas y desorganizadas.

Bibliografía

1. Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K.. Introduction. En: Adsorption by powders and porous solids. Principles, Methodology and Applications. San Diego: Academic Press. **1999**.pp 1-6.
2. Sing, K. Characterization of porous materials: past, present and future. Col. Surf. A: Phys. Eng. Asp. **2004**. 241: 3-7
3. Adamson, A.W.; Gast, A.P. Physical Chemistry of surface. Ed 6a. New York. John Wiley & sons. **1997**
4. Rodríguez, J.A.; Ruiz, J.J.; Urieta, J.S. Termodinámica Química. Ed Síntesis S.A. Madrid. **1999**.
5. Martínez-Martínez, J. Generalidades sobre adsorción física de gases y vapores en carbones. En Adsorción Física de gases y vapores por carbones. Alicante: Universidad de Alicante Publicaciones. **1988**. Pp. 16-30.
6. Puziy A.; Poddubnaya O.; Martínez A.; Suárez-García F.; Diez J. Synthetic carbons activated with phosphoric acid: I. Surface chemistry and ion binding properties. Carbon. **2002**. 40: 1493-1502.
7. Martínez- Martínez J.M. Evaluación de superficies de carbones. En Adsorción Física de gases y vapores por carbones. Alicante: Universidad de Alicante Publicaciones. **1988**. pp17-59.-
8. Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K.S.W.; Llewellyn, P.; Maurin, G. Adsorption by Powders and Porous Solids Principles, Methodology and Applications. Second edition. Elsevier Ltd. Oxford. Academic Press. **2014**
9. Sing, K.S.W. Assessment of Surface Area by Gas Adsorption. En Adsorption by Powders and Porous Solids Principles, Methodology and Applications. Second edition. Elsevier Ltd. Oxford. Academic Press. **2014**. pp.237-263
10. Rouquerol, J., Llewellyn, P., Rouquerol, F., In: Llewellyn, P. et al., (Ed.), Characterization of Porous Solids VII. Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 160. Amsterdam, Elsevier, **2007**.
11. Bansal, R.C.; Goyal, M. Activated Carbon and Its Surface Structure. En: Activated Carbon Adsorption. New York. Taylor & Francis Group. **2005**, Pp. 1-60.

12. Marsh, H.; Rodriguez-Reinoso, F. Activated Carbon (Origins). En: Activated carbon. Oxford. UK.Elsevier Science Ltd. **2005**. Pp. 13-81.
13. Sing, K.S.W.; Rouquerol, F.; Llewellyn, P.; Rouquerol, J. 9. Assessment of Microporosity. En: Adsorption by Powders and Porous Solids Principles, Methodology and Applications. Second edition. Elsevier Ltd. Oxford. Academic Press. **2014**. pp. 303-317.
14. Monson, P.A. Understanding adsorption/desorption hysteresis for fluids in mesoporous materials using simple molecular models and classical density functional theory Microporous Mesoporous Mater. **2012**.160: 47–66.
15. Landers, J.; Gor, G.Y.; Neimark, A.V. Density functional theory methods for characterization of porous materials. Colloid. Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. **2013**. 437: 3-32.
16. Sing, K.S.W.; Everett, D.H.; Haul, R.A.W.; Moscou, L.; Pierotti, R.A.; Rouquerol, J.; Siemieniowska, T. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. Pure Appl. Chem. **1985** .57(4): 603–619,.
17. Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A.V.; Olivier, J.P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K.S.W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). Pure Appl. Chem. **2015**; aop. DOI 10.1515/pac-2014-1117.
18. Thommes, M.; Cychosz, K.A. Physical Adsorption Characterization of Nanoporous Materials: Progress and Challenges. Adsorption. **2014**. 20, 233-250.
19. Achaw, O.W. A Study of the Porosity of Activated Carbons Using the Scanning Electron Microscope. En: Scanning Electron Microscopy. Rijeka, Croatia. Intech **2012**. Pp: 473–490.
20. Wang, Y.; Shi, L.; Gao, L.; Wei, Q.; Du, B. The removal of lead ions from aqueous solution by using magnetic hydroxypropyl chitosan/oxidized multiwalled carbon nanotubes composites. Journal of Colloid and Interface Science **2015**. 451:7-14.
21. Thommes, M.; Cychosz, K.A. Physical Adsorption Characterization of Nanoporous Materials: Progress and Challenges. Adsorption. **2014**. 20: 233-250.
22. Kruk, M.; Jaroniec, M. Characterization of the Porous Structure of SBA-15. Chemistry Materials. 2000, 12:1961-1968
23. Kjellman, T.; Asahina, S.; Schmitt, J.; Impéror-Clerc, M.; Terasaki, O.; Alfredsson, M. Direct Observation of Plugs and Intrawall Pores in SBA-15 Using Low Voltage High Resolution Scanning Electron Microscopy and the Influence of Solvent Properties on Plug-Formation Chem. Mater., **2013**,25(20): 4105–4112.
24. Alfredsson, V.; Wennerström, H. The Dynamic Association Processes Leading from a Silica Precursor to a Mesoporous SBA-15 Material. Acc. Chem. Res., **2015**, 48 (7):1891–1900.
25. Rémy, G.; Ahmad, R.; Cychosz, K.; Kleitz, F.; Thommes, M.. Insights into the pore structure of KIT-6 and SBA-15 ordered mesoporous silica – recent advances by combining physical adsorption with mercury porosimetry. New J. Chem. **2016** 40 (5), 4351-4360.

-
26. . Ojeda, M.L.; Esparza, J.M.; Campero, A.; Cordero, S.; Kornhauser, I.; Rojas, F. On comparing BJH and NLDFT pore-size distributions determined from N₂ sorption on SBA-15 substrata. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2003**, 5:256-262.
 27. Zhang,F.; Gu, D.; Chen, Z.; Zhao, D. An Aqueous Cooperative Assembly Route To Synthesize Ordered Mesoporous Carbons with Controlled Structures and Morphology. *Chem. Mater.* **2006**, 18:5279-5288.

Capítulo 3 Caracterización Química de Sólidos Porosos

Las propiedades texturales, como el área superficial y la distribución de tamaño de poros se han relacionado constantemente con la capacidad adsorción de sólidos porosos, sin embargo la composición de la química superficial juega un papel importante en la adsorción cuando se presentan interacciones específicas, de acuerdo con lo anterior, un adsorbente ideal debería tener características tales como: una gran área superficial, una distribución uniforme de los sitios de adsorción con estructura de poros abierta para favorecer la cinética del proceso; accesibilidad a los sitios de adsorción; preparación simple y estabilidad; y por supuesto capacidad de regeneración [1,2]. Además de los requisitos antes mencionados un adsorbente ideal, para aplicaciones ambientales requiere que el material presente sitios de unión específicos, afinidad y selectividad por las partículas a remover.

El carbón activado (CA) es uno de los sólidos porosos que más se usa, debido a las propiedades adsorbentes que presenta y a la capacidad de modificar y/o diseñar sus propiedades químicas por tratamientos de pre y post preparación. Adicionalmente la investigación en el desarrollo de materiales tales como: SBA-15 y carbones mesoporosos ordenados, (OMC) que cuentan con una alta superficie específica, tamaños de poro controlados y estrechas distribuciones de tamaño de poro, ha centrado el interés de la comunidad científica, por la posibilidad de introducir una amplia variedad de grupos funcionales[3-8].

Si bien, la adsorción de contaminantes disueltos en solución acuosa sobre sólidos porosos es una técnica que se ha posicionado en la actualidad como una buena alternativa en los procesos de descontaminación de efluentes, también es cierto que los factores

fisicoquímicos responsables de este proceso no son claros en su totalidad, lo cual constituye una desventaja en el establecimiento de las condiciones que permitan controlar dicho proceso.

La variedad de mecanismos que pueden ocurrir en el proceso de adsorción de iones metálicos sobre un sólido induce al control de varios factores que pueden afectar el proceso, como son: la concentración y tipo de grupos superficiales del sólido, el pH en el punto de carga cero, la naturaleza del ion metálico considerando su diagrama de especiación, su solubilidad y su tamaño [3-6].

En el marco descrito anteriormente, surge el interés por estudiar sistemas de adsorción en solución acuosa sobre un conjunto de materiales preparados y modificados, con el objetivo de establecer la importancia de la química superficial en procesos de descontaminación de aguas residuales, y realizar una comparación entre las interacciones energéticas de los diferentes sólidos (CA, SBA-15 y OMC) y sus modificaciones en los sistemas de adsorción.

A continuación se abordan algunos temas y principios de las técnicas que se han empleado para caracterizar la química superficial de los sólidos preparados.

3.1.1. Titulaciones Boehm.

El método de Boehm es un método químico para identificar grupos funcionales superficiales, se fundamenta en la neutralización de los grupos ácidos presentes en la superficie mediante el uso de soluciones básicas de diferente fuerza como: hipoclorito de sodio, hidróxido de sodio, carbonato de sodio y bicarbonato de sodio, para distinguir entre grupos ácidos superficiales de diferente fuerza. El método cuantifica el contenido de grupos oxigenados en materiales carbonosos y se encuentra limitado a grupos, fenol, lactona y carboxilo. Se emplean soluciones de diferente fuerza, debido a la diversidad de grupos ácidos superficiales y por tanto sus diferentes valores de pKa, que son dependientes de la ubicación de un grupo con respecto a otros grupos, los cuales pueden ejercer un efecto inductivo [5]. A pesar que esta técnica provee información útil, es conveniente aclarar que no toma en consideración otros grupos superficiales oxigenados como ésteres y éteres.

En general se acepta que el hidróxido de sodio ($pK_{NaOH} = 15,74$) es la base más fuerte y se asume que neutraliza todos los ácidos de Bronsted (incluyendo grupos fenoles, lactónicos y ácidos carboxílicos), mientras que el carbonato de sodio ($pK_{Na_2CO_3} = 10,25$) titula grupos ácidos carboxilos y lactonas, y el carbonato ácido de sodio ($pK_{NaHCO_3} = 6,37$) neutraliza solo los grupos ácidos carboxílicos [9]. La concentración de un grupo superficial específico se calcula a partir del punto de neutralización usualmente determinado como el punto en pH 7 en la curva de titulación Boehm [10].

3.1.2. Titulación Potenciométrica

La titulación potenciométrica proporciona información cualitativa y cuantitativa sobre la cantidad y fuerza de sitios ácidos en la superficie de un sólido, la información obtenida es complementaria a la que se adquiere por otras técnicas, como la titulación de Boehm y la espectroscopia infrarroja [11]. En este método se supone que el sistema de estudio está compuesto por sitios ácidos que se caracterizan por sus constantes de acidez, K_a , los cuales se deprotonan a cierto pH, lo que se representa en la ecuación 3.1, (Ecuación de Langmuir) [17].

Los grupos funcionales presentes en la superficie de un sólido poroso están expuestos a una amplia variedad de interacciones inter e intra-molecular como: el efecto inductivo, la resonancia, tautomería, impedimento estérico y puentes de hidrógeno. Estas interacciones pueden alterar el comportamiento ácido-base de Bronsted, como consecuencia se obtiene una distribución continua en términos de la afinidad protónica de las propiedades químicas superficiales como la acidez y la basicidad, en la que los rangos de pK pueden ser solapados por varios grupos químicamente diferentes [11,12]. La importancia de diferenciar los valores de pK_a de los grupos superficiales de los sólidos porosos esta en evaluar el efecto del pH sobre los grupos superficiales y determinar qué tipo de mecanismo es probable en un proceso de adsorción de especies cargadas.

$$Q = \frac{1}{1 + 10^{pH - pK_a}} \quad (3.1)$$

La concentración de los sitios puede ser descrita por una función de distribución continua pK_a , $f(pK_a)$. Los datos de titulación experimental se transforman en una curva de unión

de protones, Q , la cual representa la cantidad total de sitios protonados, que se correlaciona con la distribución de constantes de acidez, mediante la siguiente ecuación integral [13].:

$$Q(\text{pH}) = \int_{-\infty}^{\infty} q(\text{pH}, \text{pK}_a) f(\text{pK}_a) d\text{pK}_a \quad (3.2)$$

La solución de la ecuación se realiza mediante la aplicación del procedimiento numérico SAIEUS (Solución de la ecuación integral de adsorción con splines) [13,14], el procedimiento utiliza un método de regularización y restricciones de no negatividad. La elección del grado de regulación/suavizado se basa en el análisis de la desviación efectiva introducida por la regularización y una medida de incertidumbre de la solución. El método permite obtener una estimación precisa de grupos superficiales que tienen un valor de pK_a . [12-16]. En la clasificación de grupos se asume que valores de $\text{pK}_a < 8$ corresponde a grupos ácidos carboxílicos, y los que tienen $\text{pK}_a > 8$ se clasifican como fenoles y quinonas [16]. La ecuación 3.2 relaciona la curva de unión de protón medida experimentalmente, $Q(\text{pH})$, y $f(\text{pK})$ se modifica debido a la ventana experimental [15].

$$Q(\text{pH}) = \int_{\text{pK}_{\text{Min}}=\text{pH}_{\text{Min}}}^{\text{pK}_{\text{Max}}=\text{pH}_{\text{Max}}} [1 + 10^{\text{pH}-\text{pK}}]^{-1} f(\text{pK}_a) d\text{pK}_a + Q_0 \quad (3.3)$$

Donde Q_0 , es una constante que se relaciona con un nivel de referencia arbitrario e incluye la cantidad de protones que reaccionan con grupos de valores de pK_a fuera de los límites de integración. Su estimación no es necesaria para el cálculo de la función de distribución de acidez la cual es una cantidad diferencial.

El cálculo de la función de distribución de pK_a consiste en varios pasos [15].

- (i) Los datos experimentales de la titulación se transforman en una **curva de unión de protones**, $Q(\text{pH})$, usando la ecuación de balance de materia. Las $[\text{H}^+]$ y $[\text{OH}^-]$ se calculan a partir de las medidas de pH y usando la ecuación de Davies para el coeficiente de actividad. Donde la fuerza iónica, I , se calcula para cada punto de la titulación;
- (ii) el suavizado de los errores experimentales [17];

- (iii) la deconvolución de la isoterma de protones para obtener el espectro de pK_a , $f(pK_a)$;
- (iv) y la corrección dada por la capacidad amortiguadora del agua en ambos extremos de la escala de pH [18].

Para el análisis cuantitativo de los grupos superficiales ácidos y básicos presentes en la superficie, la cantidad de estos (N_i , mmol/g) y la fuerza del ácido (constante de acidez, pK_a) debe determinarse para cada tipo de sitio en la interfase del sólido/solución. Para lograr esto, las curvas $f(pK)$ se descomponen en una suma de funciones de Gauss [19]. Los resultados de este análisis se refinan aún más con el reajuste de las isotermas de protón y la comparación con los datos experimentales [19].

Los datos de titulación potenciométrica significativos se obtienen dentro de una ventana de pH entre 3 y 11. Los grupos superficiales cuyos valores de pK_a están fuera de la ventana de pH experimental no reaccionan durante la titulación ácido-base, aunque pueden disociar (o unirse) protones de forma espontánea en el contacto del sólido con la solución acuosa. Esto no tiene ninguna consecuencia para la determinación de la función de distribución de acidez para grupos ácido-base de fuerza moderada ($3 < pK_a < 11$). Sin embargo, cuando están presentes grupos fuertemente ácidos ($pK_a < 3$) o básicos ($pK_a > 11$) pueden no ser detectados en la función de pK , $f(pK)$. Su presencia puede deducirse únicamente mediante la comparación de la curva de unión de protones ajustada y los datos experimentales [15].

Una típica curva de unión de protones se presenta en la Figura 3.1, en la cual se indican los procesos de liberación de protones en un rango de pH (datos bajo $Q=0$) y de adsorción por encima del mismo. El equilibrio inicial entre el sólido y el electrolito resulta en la disociación de protones de la superficie, como se indica por el cambio de pH al intervalo ácido; la cantidad correspondiente se estima a partir del desplazamiento inicial de las isotermas con respecto a la línea $Q=0$.

En la misma Figura 3.1 en una línea punteada se presenta una típica distribución de pK_a obtenida a partir de los datos de la curva de unión de protones. La $f(pK_a)$ se obtiene después de restar los efectos debido a la capacidad amortiguadora del agua. La distribución corregida para el sólido con el análisis mediante funciones de Gauss resolvió cinco componentes que se caracterizan por sus valores N_i , pK_a , (Figura 3.1).

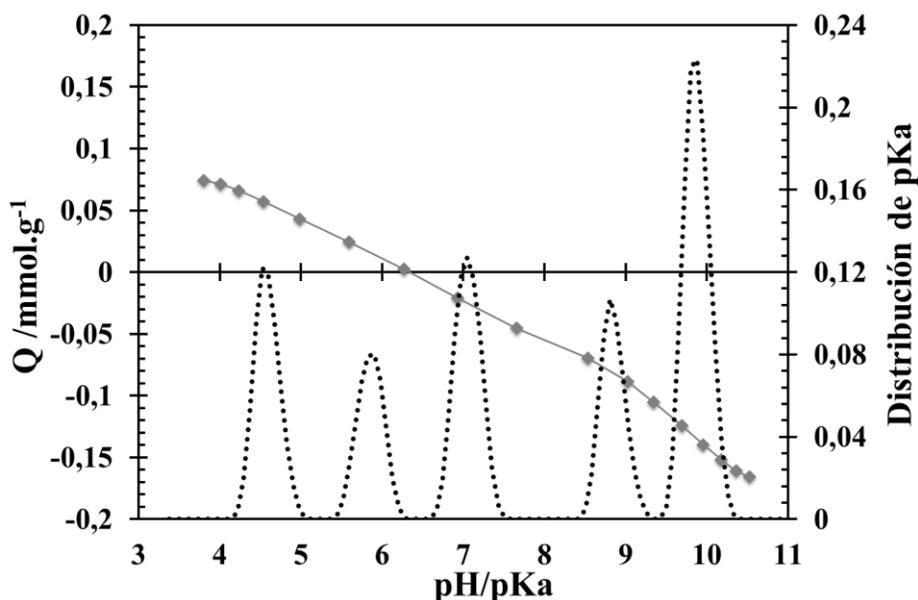


Figura 3.1. Curva de unión de protones al a superficie de un carbón activado (puntos unidos por la línea) y la Función de distribución de pKa obtenida para el mismo sólido (Línea punteada).

3.1.3. Punto de carga cero pH_{PCC}

El pH de una suspensión acuosa de un sólido poroso es un parámetro útil que permite una primera aproximación de los grupos funcionales presentes en la superficie de un sólido. Los grupos ácidos de Bronsted tienden a donar sus protones a las moléculas de agua y por lo tanto la superficie se carga negativamente (y el pH disminuye), mientras que los grupos bases de Lewis adsorben los protones de la solución y se cargan positivamente [11]. La carga es función del tipo de iones presentes, de las características de la superficie, la naturaleza del sólido y del pH de la solución.

La carga superficial se puede determinar utilizando varios métodos, entre ellos la titulación ácido-base y la titulación de masas; los métodos se basan en determinar la máxima transferencia posible de protones entre la partícula y la solución. En el método de titulación de masas, de acuerdo con el procedimiento descrito por Noh y Schwarz [20], se mide el pH global resultante de la transferencia máxima de protones cuando se pesan cantidades de sólido distintas y se añade un volumen dado de una solución acuosa de 0,1 N de NaCl hasta que el pH de la solución no cambia con al agregar el sólido. De acuerdo con lo anterior por definición del pH en el punto de carga cero, pH_{PCC} , es el pH en el cual la carga

superficial neta es neutra; es decir cuando todos los grupos presentes sobre la superficie alcancen su equilibrio de disociación y asociación [11]. Los valores pH_{PCC} cambian sistemáticamente con la modificación de la química superficial, por ejemplo un sólido oxidado tendrá un menor valor de pH_{PCC} [11,12].

La distribución de la carga superficial con respecto al pH de la solución es una información importante, porque permite explicar la adsorción de iones y contribuye en la elucidación del mecanismo de adsorción, así: si el $pH > pH_{PCC}$, los grupos funcionales ácidos se disocian, y liberan los protones en el medio y se produce una superficie cargada negativamente, lo cual favorece la interacción con cationes. Por otra parte, si el $pH < pH_{PCC}$, los sitios básicos se combinan con los protones del medio para dejar una superficie cargada positivamente, y se favorece la interacción con aniones [11,12].

3.1.4. Desorción Térmica acoplada a masas

El análisis térmico de sólidos porosos permite estudiar la presencia de grupos funcionales superficiales debido a su estabilidad térmica (por ejemplo: sólidos carbonosos, ver Tabla 1.2, Capítulo 1). En la desorción térmica programada (DTP) se debe calentar el sólido a una velocidad de calentamiento programada y en una atmósfera inerte y que sirve al mismo tiempo como un gas portador, la técnica induce la desorción térmica de especies adsorbidas en la superficie del sólido. Los productos gaseosos desorbidos se analizan por técnicas como espectroscopia de masas e IR, cromatografía de gases o análisis gravimétrico. En general, los grupos funcionales que contienen oxígeno se descomponen en su mayoría en forma de agua, dióxido de carbono y monóxido de carbono, mientras que los grupos funcionales con nitrógeno liberan óxido nitroso [21,22].

La interpretación de los perfiles de desorción térmica en función del número de picos y la temperatura de desorción, proporciona información útil sobre el tipo de especies desorbidas y la naturaleza de las interacciones entre dichas especies y el sólido. La concentración de los diferentes grupos superficiales puede ser estimada por la deconvolución de los espectros de DTP. Se ha demostrado que una función gaussiana múltiple se ajusta adecuadamente a los datos [11,21-23].

La desorción de CO_2 , se debe principalmente a grupos de carácter ácido. Los grupos que producen CO_2 , se descomponen a dos temperaturas diferentes, correspondiente a dos

tipos de grupos química y energéticamente diferenciables ya que la temperatura de descomposición está relacionada con la fuerza del grupo. De acuerdo con lo anterior, la desorción a baja temperatura (375 °C) se asigna a ácidos carboxílicos, y a alta temperatura (625 °C) se atribuye a anhídridos carboxílicos y lactonas. Del mismo modo, los grupos que producen CO se asignan a grupos distintos en 625 y 825 °C correspondiente a fenoles, éteres y carbonilos. Los picos de agua se registran en los perfiles de DTP a diversas temperaturas. Un pico a bajas temperaturas se atribuye generalmente a la desorción de agua fisisorbida, mientras que a altas temperaturas se asigna a la desorción de agua unida a complejos de oxígeno mediante puentes de hidrógeno, a la condensación de grupos fenólicos, o a la deshidratación en reacciones de los grupos carboxílicos vecinales para obtener anhídridos de carboxilo [12,22,24]

3.1.5. Espectroscopia Infrarroja

La espectroscopia infrarroja es una técnica experimental habitual para la caracterización química de muestras sólidas, líquidas o gaseosas, en esta técnica las vibraciones moleculares de la muestra son excitadas por una luz incidente de la región del infrarrojo, una fracción de la luz es absorbida. La fracción absorbida es calculada mediante la Ley de Lambert-Beer.

$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon Cd \quad (3.7)$$

Donde I_0 e I son la intensidad de la luz incidente y transmitida, ϵ , es el coeficiente de extinción/absorción molar, C la concentración, y d la longitud del camino de la luz en el medio absorbente. En la ecuación se correlaciona la atenuación de la luz con la concentración de la especie absorbente, y por lo tanto se puede utilizar para el análisis cuantitativo. Sin embargo, en la mayoría de los casos, la espectroscopia IR de sólidos se utiliza cualitativamente [25].

Son muchos los estudios realizados acerca de materiales carbonosos, sin embargo, los resultados obtenidos dependen de cada sistema, se han detectado por ejemplo algunas limitaciones en la aplicación de métodos de espectroscopia infrarroja a matrices carbonosas relacionadas con la superposición y/o traslape de las bandas de absorción, además que muchos carbones actúan como cuerpos negros. Los resultados obtenidos en

la espectroscopia en el infrarrojo son más eficaces cuando las muestras presentan una buena cantidad de grupos oxigenados, de lo contrario la intensidad de las bandas de absorción son muy débiles [26,27].

La técnica convencional consiste en la dilución de la muestra en un medio transparente (pastilla de KBr) lo cual permite una intensidad de señal apropiada para obtener el espectro infrarrojo de transmisión, no obstante esta técnica no suele ser adecuada en la caracterización de sólidos porosos, puesto que puede bloquear las aberturas de los poros, por otro lado la película formada debe ser muy delgada, a fin de permitir que una cantidad suficiente de radiación IR pase sin mayores pérdidas por dispersión. Sin embargo, la preparación de la película delgada no siempre es posible debido a las propiedades mecánicas de los sólidos. En este caso, la configuración de reflectancia difusa es una alternativa viable, ya que estudia la energía que refleja un material cuya rugosidad es menor a la longitud de energía incidente. La reflexión difusa es el resultado de la penetración de una parte del haz incidente en el interior del sólido. En esta técnica, la muestra se coloca en una celda y la luz IR se dirige a la superficie plana de la misma. La luz dispersada se refleja con espejos elipsoidales y se dirige al detector [25-27].

El rango de números de onda del espectro infrarrojo medio (generalmente se trabaja ente 4000 y 100 cm^{-1}) coincide con las energías de vibración de los enlaces de las moléculas. La asignación de las bandas de absorción IR y los picos a las diferentes funcionalidades en las superficies de carbono se realiza por comparación con los espectros IR para los compuestos orgánicos que contienen grupos funcionales similares [12]. Se han establecido algunas regiones espectrales típicas que se presentan en la Tabla 3 [11]:

Tabla 3.1. Bandas de absorción sobre superficie de carbones activados y sus correspondiente asignación a grupos funcionales oxigenados.

Grupo Funcional	Región Asignada (cm^{-1})		
	800-1500	1500-2050	2050-3700
Estiramiento de éteres C-O	1000-1300		
Puente éter entre anillos	1230-1250		
Éter cíclico que contiene grupos COCOC	1025-1141		
Alcoholes	1049-1276		3200-3640
Grupos Fenólicos			
Estiramiento C-O	1000-1220		
Estiramiento/Doblamiento O-H	1160-1200		2500-3620
Carbonatos; Carboxilos-Carbonatos	1000-1500	1590-1600	
Estiramiento C=C en Aromáticos		1585-1600	
Quinonas		1550-1680	

Ácidos Carboxílicos	1120-1200	1665-1760	2500-3300
Lactonas	1160-1370	1675-1790	
Anhídridos	980-1300	1740-1880	
Cetenos (C=C=O)			2080-2200
Estiramientos C-H			2600-3000
Grupos Nitro	1330-1530		
Piridina o estructuras piridona	880-1330		

Tomado y modificado de: Carbon Materials as Adsorbents in Aqueous Solutions. En Chemistry and Physics of Carbon. A Serie of Advances. New York: Ed Marcel Dekker. **2001**.

3.2. Metodología

3.2.1. Titulación Boehm

Para determinar la cantidad de sitios ácidos y básicos de los sólidos se sigue el método propuesto por Boehm, pesando 0,5 g del sólido que se mezclan en 50 mL de NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃ de concentración 0,1 M, y en 50 mL de HCl 0,1 M, respectivamente. Las soluciones se mantienen a una temperatura constante de 25°C, con agitación constante. Se titula una alícuota de 10 mL de cada una de las soluciones en contacto con el sólido, con las soluciones correspondientes [9,28].

3.2.2. Titulación Potenciométrica

Las titulaciones potenciométricas se llevan a cabo en un titulador automático DMS Titrand 888 (Metrohm). Las titulaciones se realizan sobre una suspensión de 0.100 g del sólido y 50 ml de NaNO₃ 0,01 M con agitación constante y bajo atmósfera de N₂, para eliminar la influencia de CO₂ atmosférico, después de obtener un valor de pH estable. Se emplean soluciones estándar de NaOH y HCl 0,100 M como agentes titulantes. Los experimentos se llevan a cabo en un intervalo de pH de 3 a 10, es decir que si el pH inicial es diferente de 3 se debe ajustar y registrar el volumen empleado del reactivo correspondiente. Los datos experimentales se transforman en la isoterma de protones (Q), la cual se deconvoluciona en una distribución continua de pKa de los grupos superficiales, utilizando el método SAEIUS [24].

3.2.3. pH en el punto de carga cero

Para determinar el pH_{PCC} se sigue el método de titulación de masas, pesando diferentes cantidades de los sólidos entre 0,040 - 0,600 g, se colocan en frascos de vidrio con tapa esmerilada y a continuación se agregan 10 mL de NaCl 0,1M. Se mantiene cerrados y con agitación constante durante 48h; posteriormente se mide el pH de cada solución. Se grafican los valores de la masa con respecto al pH y el punto en el que este se mantiene constante corresponde al pH_{PCC} [20].

3.2.4. Desorción Térmica Programada acoplado a masas

El análisis térmico se realiza en un instrumento TA (SDT Q600) con aproximadamente 30 mg del sólido, la cual se calienta a una velocidad de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta un máximo de 1000°C , el experimento se realiza bajo atmósfera de helio (flujo: 100 ml/min). A partir de la pérdida de peso registrada y el diferencial se obtiene las curvas termogravimétricas. Durante el análisis térmico, se recogieron los gases residuales para su posterior análisis por un espectrómetro de masas (ThermoStar Gas Mass Spectrometer, GSD; Pfeiffer Vacuum) y se obtienen los perfiles de m/z y temperatura [24].

3.2.5. Espectroscopia FTIR

Los espectros de transmisión de FTIR de los sólidos se obtienen en un espectrómetro Thermo-Nicolet 6700 FT-IR. La muestra se prepara triturando aproximadamente 0.100 g del sólido y se mezcla con bromuro de potasio. La mezcla debe prepararse en una proporción aproximada de 1:300, posteriormente se comprime en una prensa de troquel mecánica para formar una pastilla translúcida a través de la cual incide el rayo de luz del espectrómetro. Los espectros se registraron a partir de 4000 a 450 cm^{-1} a una velocidad de barrido de $0.2\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ [29].

3.3. Resultados y Análisis de Datos

3.3.1. Análisis Termogravimétrico acoplado a masas

En la Tabla 3.2 se presentan los datos obtenidos del análisis termogravimétrico, a partir del cual se evaluaron algunos parámetros de análisis próximo de cada sólido. Las Figuras 3.3 a 3.8 corresponden a los termogramas y perfiles de masa a carga de los $m/z=18$, 28 y 44 para los carbones activados, sílices y carbones mesoporosos organizados, respectivamente. En todas las gráficas se puede observar una pérdida de masa inicial relacionada con la eliminación de humedad, el porcentaje de humedad de los sólidos fluctúa entre 1,50 a 18,9 %, siendo mayor en los sólidos carbonosos oxidados y para los sólidos modificados en cada serie. En general, el contenido de humedad se debe principalmente a la capacidad de los sólidos porosos de retener la humedad del aire en condiciones ambientales, tomando en cuenta que los sólidos modificados mediante los tratamientos de oxidación y funcionalización presentan mayores sitios disponibles para interactuar con las moléculas de agua y en consecuencia un incremento en el carácter hidrofílico de la superficie.

En cuanto a la descomposición térmica de compuestos volátiles, el porcentaje está entre 13,3 y 67,6%, de igual forma que para los datos de humedad, se observa que este parámetro aumenta en los sólidos oxidados y funcionalizados, debido a la formación de complejos de heteroátomos superficiales lábiles para la desorción térmica [18]. Como se espera, con el aumento en el parámetro de materia volátil disminuye el contenido del carbono fijo, el comportamiento de los carbones mesoporoso organizados evidencia una menor estabilidad térmica de este tipo de sólidos con respecto a los carbones activados.

El contenido de cenizas de los sólidos esta entre 1,27 y 2,73%, los cuales son porcentajes adecuados para materiales porosos usados como adsorbentes, debido a que una alta cantidad de compuestos inorgánicos en un adsorbente carbonoso puede afectar el desempeño del sólido en diferentes procesos de adsorción. El contenido de cenizas se mantiene constante, excepto para los carbones activados tratados con ácido nítrico e hipoclorito de sodio, esto se debe a que este tratamiento permite remover parte de la materia inorgánica presente en el sólido de partida GAC. El porcentaje de cenizas determinado para la serie OMC, está relacionado con el proceso de síntesis y modificación en donde se incorporan reactivos como el ácido clorhídrico e hidróxido de sodio [30].

Tabla 3.2. Análisis próximo de los sólidos

Muestra	Análisis Próximo			
	% Humedad	% Materia Volátil	% Cenizas	% Carbono Fijo
GAC	11,7	13,3	2,41	72,6
GAC 900	6,66	15,2	2,35	75,8
GACoxN	14,9	26,2	1,42	57,9
GACoxP	16,5	21,3	2,19	60,0
GACoxCl	18,9	28,7	1,73	51,7
GAC-EDTA	15,7	22,4	2,73	59,2
SBA-15	12,9	16,9	--	--
SBA-15-NH₂	8,68	24,3	--	--
SBA-15-EDTA	13,7	17,8	--	--
OMC	1,50	13,7	1,56	83,2
OMCox	2,67	67,6	1,13	28,6
OMC-NH₂	2,06	26,7	1,27	69,8
OMC-EDTA	3,73	64,2	1,81	30,3

--: No determinado

Las Figuras 3.3 (a-f) presentan los termogramas individuales para la serie de carbones activados y sus modificaciones, el análisis termogravimétrico se puede observar que existen diferentes rangos de temperatura en donde la pérdida de masa está asociada a distintos procesos que ocurren en la superficie de los sólidos.

Todos los termogramas presentan al menos cuatro regiones de pérdida de peso, excepto GAC y GACoxP que presentan solo tres. Para los carbones activados GAC, GAC 900, GACoxP y GACoxCl se observa una pérdida de masa inicial que varía entre 2 y 6%, la cual como se mencionó anteriormente está relacionada con la pérdida de humedad, esta primera etapa refleja una mayor pérdida de peso para los sólidos GACoxN y GAC-EDTA entre 14,5 y 14, 7%, respectivamente, lo cual evidencia el carácter hidrofílico de estas superficies y una mayor concentración de grupos superficiales presentes. El perfil de masa a carga ($m/z = 18$), de la Figura 3.4 (a) representa la desorción de moléculas de agua en el rango de temperatura establecido, y se observa una mayor desorción de moléculas de agua para los sólidos oxidados que para el sólido de partida GAC y mucho menor para el sólido GAC900. El leve corrimiento a temperaturas más altas para la desorción de las moléculas de agua indica la necesidad de mayor energía para la remoción de las moléculas de agua desde la estructura porosa. Este comportamiento es más evidente para el sólido GACoxN.

Los termogramas presentan entre dos y tres regiones por encima de los 140 °C (ver figuras 3.2(a-f)), el cambio en el registro termogravimétrico indica la desorción de compuestos

superficiales térmicamente lábiles a diferentes temperaturas, es decir la pérdida de masa puede estar relacionada con la desorción de complejos oxigenados superficiales, esta desorción de grupos puede ser monitoreada en el perfil del espectro de masas.

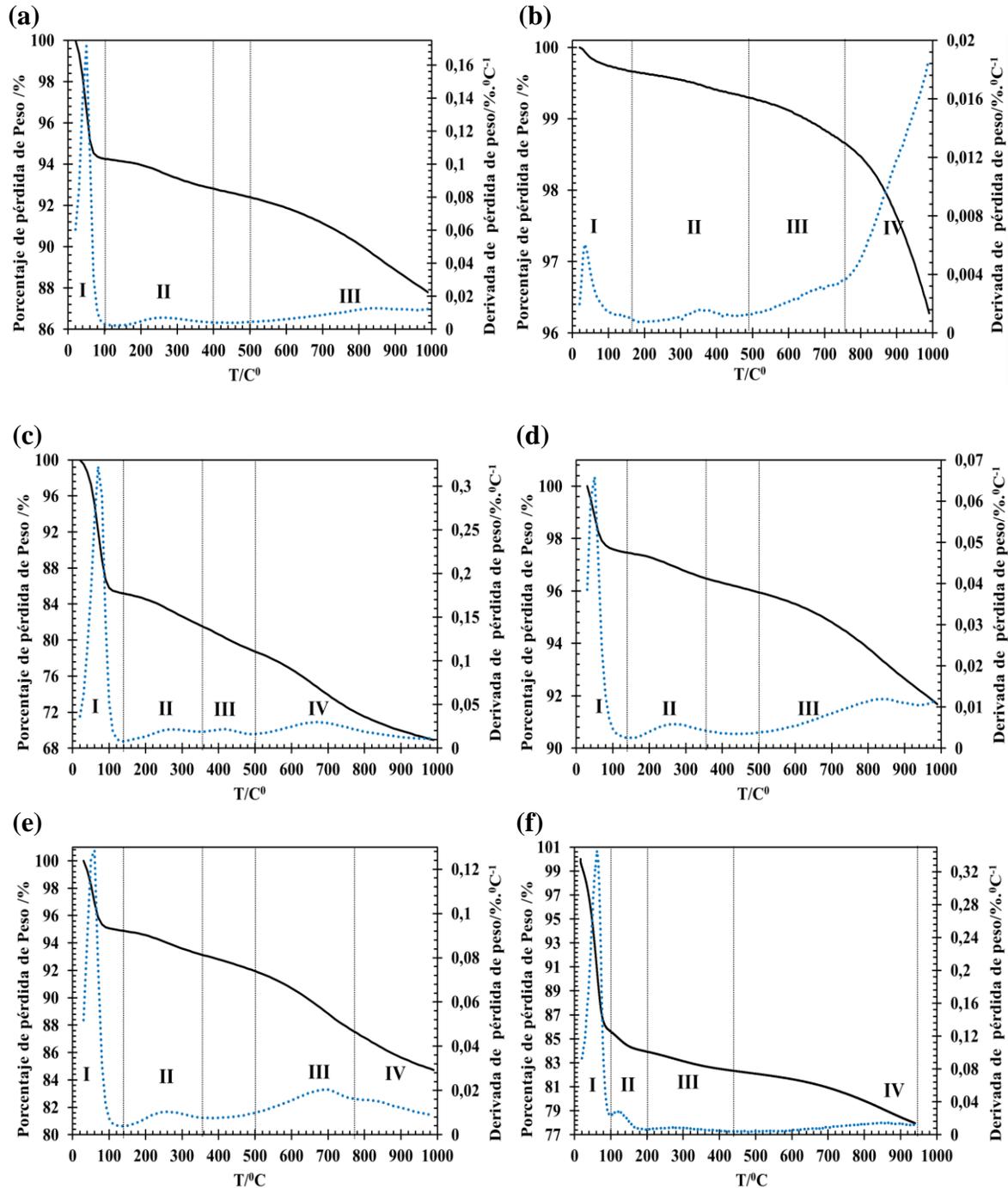


Figura 3.2. Termogramas de carbones activados y derivada de la pérdida de peso para (a) GAC, (b) GAC900, (c) GACoxN, (d) GACoxP, (e) GACoxCl y (f) GAC-EDTA

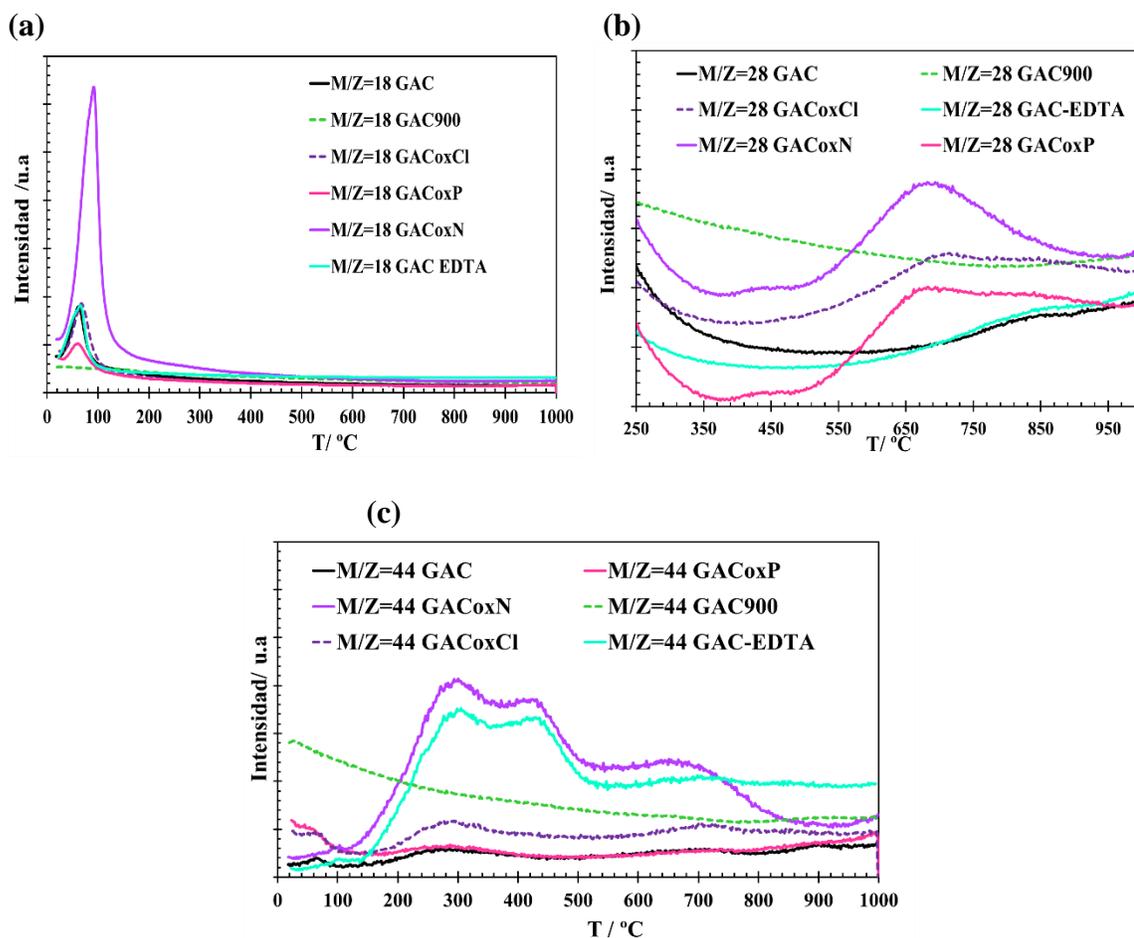


Figura 3.3. Perfil del espectro de masas de (a) M/Z=18, (b) M/Z=28, (c) M/Z=44 de carbonos activados.

Para los materiales carbonosos la descomposición del material en H_2O , CO_2 y CO son las principales señales analizadas a partir de los datos experimentales del análisis termogravimétrico acoplado a masas, la asignación de señales obtenidas está relacionada con las características del experimento, como la velocidad de calentamiento y las características texturales del sólido, sin embargo se han establecido algunos rango para la asignación de grupos superficiales oxigenados. Los picos de CO_2 proviene de grupos de ácidos carboxílicos a baja temperatura ($T^0 < 400$ °C), y de grupos tipo Lactona a altas temperaturas ($T^0 = 450$ y 650). Los anhídridos carboxílicos se descomponen en CO y CO_2 a temperaturas mayores a 650 °C. La señal de CO a temperaturas por encima de 650 °C corresponde a grupos tipo éter y hasta aproximadamente 900 °C proviene de grupos fenoles y carbonilos, los grupos quinona se han asociado a señales entre los 700 y 100 °C [24].

Los perfiles de m/z : 28 y 44, se presentan en las Figuras 3.4 (b y c), en los cuales se evidencia que los tratamientos de oxidación y funcionalización de la superficie promueven un aumento en la cantidad de grupos superficiales oxigenados representado por un incremento de las señales de CO y CO₂.

Los espectros de CO y CO₂ que se obtuvieron para los carbones activados oxidados indican que la desorción de CO₂ es más significativa que la de CO debido a la formación de grupos ácidos, para los sólidos GACoxN y GAC-EDTA se evidencian dos contribuciones para los perfiles de CO₂ centradas en temperaturas aproximadas a 270 °C y 410 °C que se atribuye a la descomposición de dos tipos diferentes de grupos ácidos carboxílicos, como se espera en una superficie heterogénea. La diferencia en la temperatura de descomposición está relacionada con la fuerza ácida del grupo, se considera que a menor temperatura se descompone el grupo más ácido y a mayor temperatura ácidos carboxílicos de menor fuerza.

La comparación de los perfiles de CO₂ de GAC y GACoxP evidencia una concentración de grupos ácidos muy similar, mientras el sólido GACoxCl presenta un aumento en la señal ubicada entre 180 y 400 °C. Los picos de CO₂ por encima de 600 °C se atribuyen a anhídridos carboxílicos y lactona [4, 5,31].

La baja concentración de grupos superficiales para el sólido GAC 900 se evidencia por una señal casi constante en todo el rango de temperatura excepto por una pequeña contribución ubicada entre 800 y 1000°C, asociada a grupos superficiales de mayor estabilidad térmica y descomposición del sólido.

El perfil del espectro de masas del CO (Figura 3.4(b)) presenta una señal para todos los sólidos ubicada entre 430 a 1000°C, a pesar que el análisis de estos perfiles no permite distinguir diferentes contribuciones por encima de 500 °C se puede asociar la señal con la estabilidad térmica de cada grupo: anhídrido carboxílico (400 – 630 °C), fenol (600 – 700 °C), éter (700 °C), carbonilo (800 – 900 °C) y Quinona (700 – 1000 °C). Las señales incrementan para los sólidos GACoxN, GACoxCl y GACox P [31].

Las Figuras 3.4 (a-c) presentan los termogramas individuales para la SBA-15 y sus modificaciones, a partir de las derivadas de pérdida de peso se puede observar que existen

diferentes rangos de temperatura en donde la pérdida de masa está asociada a distintos procesos que ocurren en la superficie de la SBA-15. Se observan al menos tres regiones características para las sílices modificadas y para la SBA-15, dos.

En el rango de temperatura ubicado entre 30 y 200 °C se presenta la desorción de moléculas de agua y de disolventes como el etanol (del proceso de funcionalización) fisisorbidas. Según el perfil de masas de $M/Z=18$ (Figura 3.6), la desorción de moléculas de agua se observa hasta 240 °C debido al establecimiento de interacciones más fuertes con los complejos superficiales por medio de enlaces de hidrógeno.

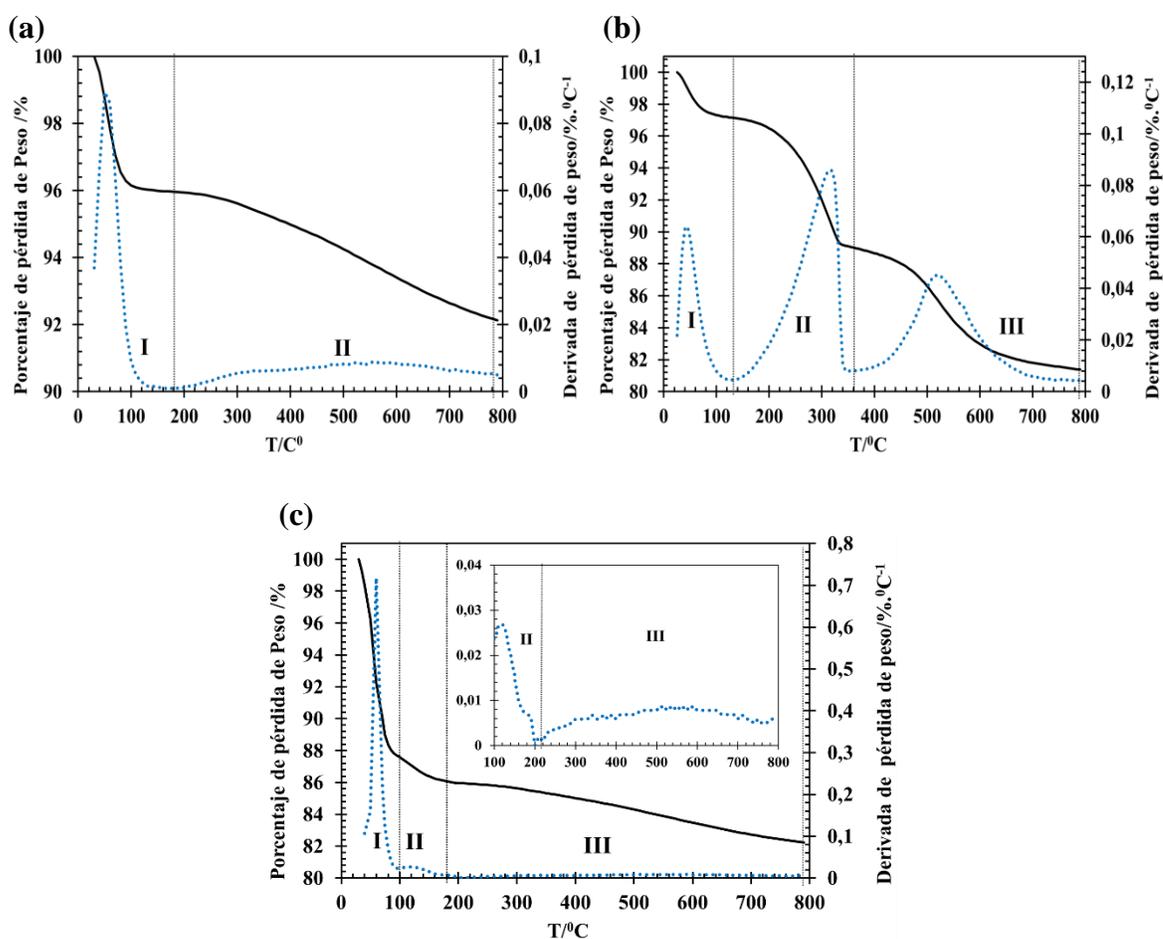


Figura. 3.4 Termogramas de las sílices mesoestructuradas y derivada de la pérdida de peso para (a) SBA-15, (b) SBA-15-NH₂ y (c) SBA-15-EDTA

Para los sólidos funcionalizados el intervalo de temperatura ubicado entre 125 y 800 °C, está relacionado con la descomposición térmica de los complejos orgánicos anclados a la superficie de la SBA-15 y residuos del agente estructurante, la pérdida total de peso de los

materiales oscila entre 8 y 18% de los cuales solo el 0.44% para la SBA-15 corresponde a la descomposición de agente estructurante. La descomposición de las moléculas de APTES y EDTA pueden ser monitoreadas por los $M/Z=15$ y 30 y $M/Z=44$, respectivamente, a partir de la Figura 3.5 se encuentra que para el sólido SBA-15- NH_2 , la descomposición del organosilano se lleva a temperaturas entre 400 y 800 °C, mientras que para SBA-15-EDTA, la descomposición del EDTA se presentan a partir de los 200 °C. Asimismo en la región entre 300 y 800 °C se presenta la condensación de los grupos silanoles a grupos siloxano, reflejando un cambio en las interacciones estéricas de la interacción entre los grupos silanoles.

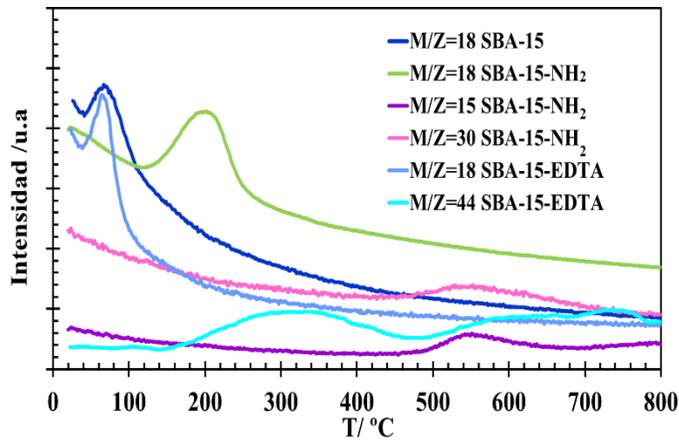


Figura 3.5. Perfil del espectro de masas de $M/Z=18$, $M/Z=15-30$, $M/Z=44$ de sílices mesoestructuradas

A partir de los datos termogravimétrico puede ser evaluada la cantidad de grupos silanoles, de acuerdo con las siguientes ecuaciones [32,33].

$$n_{OH} = 2n_{H_2O} = \frac{(W_{Ti} - W_{Tf})}{100 * M_{H_2O}} = \frac{\text{mmol}}{\text{g}} \quad (3.8)$$

Donde W_{Ti} y W_{Tf} corresponde al porcentaje de pérdida de peso en un rango de temperatura inicial y final, M_{H_2O} , es el peso molecular del agua, los rangos de temperatura que se han establecido son de 30 a 200 °C y de 200 °C a 800 °C.

$$N_{\text{OH o H}_2\text{O}} \left(\frac{\text{moléculas}}{\text{nm}^2} \right) = \frac{n \left(\frac{\text{mmol}}{\text{g}} \right) * \frac{1.0 * 10^{-3} \text{ mol}}{1 \text{ mmol}} * N_A \left(\frac{6.023 * 10^{23} \text{ moléculas}}{1 \text{ mol}} \right)}{A_{\text{BET}} \left(\frac{\text{m}^2}{\text{g}} \right) * \frac{1.0 * 10^{18} \text{ nm}^2}{1 \text{ m}^2}} \quad (3.9)$$

En cuanto al cálculo del número de moléculas de agua y grupos OH por nm² se obtiene a partir de la ecuación 3. Donde n, es el número de mmol de agua/ grupos OH dados en mmol/g; NA es el número de Avogadro, A_{BET} es el área superficial aparente del sólido.

Tabla 3.3. Contenido de grupos hidroxilo en la SBA-15

Muestra	Contenido de agua físicamente adsorbida			Contenido de grupos hidroxilo		
	W _{H₂O} (%)	n _{H₂O}	N _{H₂O}	W _{OH} (%)	n _{OH}	N _{OH}
SBA-15	4,06	2,26	2,05	3,82	4,24	3,85

De acuerdo con los valores registrados en la Tabla 3.3., el número de grupos OH por nm² obtenido para la SBA-15 es de 3,85, que esta de acuerdo con los valores reportados en literatura, estos datos no se registran en la tabla para los sólidos SBA-15-NH₂ y SBA-15-EDTA debido a la descomposición de las moléculas de APTES y EDTA en los intervalos de estudio y que interfieren en el cálculo.

En cuanto a los sólidos mesoporosos organizados (OMC), el análisis termogravimétrico permite asociar el contenido de los grupos funcionales a partir de la desorción de las moléculas de agua, CO y CO₂.

La Figura 3.6 (a-c) presenta la descomposición térmica de los carbones mesoporosos organizados sometidos a procesos de funcionalización por oxidación y anclaje de molécula de APTES, todos los termogramas exhiben tres regiones de pérdida de peso, pero la el sólido oxidado presenta cinco regiones bien definidas de pérdida de peso. La primera región observada entre 30 y 180 °C es atribuida a la evaporación de moléculas de agua coordinadas con los grupos funcionales superficiales, como se observa de M/Z=18 (Figura 3.8.).

La segunda etapa de pérdida ocurre entre 200 y 450 °C, los perfiles de los termogramas son diferentes para todos los sólidos evidenciando el cambio en la química superficial de los sólidos, al final de esta etapa los porcentaje de pérdida de masa son 2,06%, 62,3%, 17,1%, para OMC, OMCox y OMC-NH₂, respectivamente. Lo cual indica que alrededor del

60% de la pérdida de peso del sólido OMCox corresponde a la descomposición de grupos superficiales oxigenados generados por el tratamiento de oxidación, de acuerdo con los perfiles de $M/Z=28$ y 44 y la estabilidad térmica de los grupos funcionales se espera que la señal de CO y CO_2 entre $150-400^\circ C$ corresponde a los grupos ácidos y anhídridos carboxílicos.

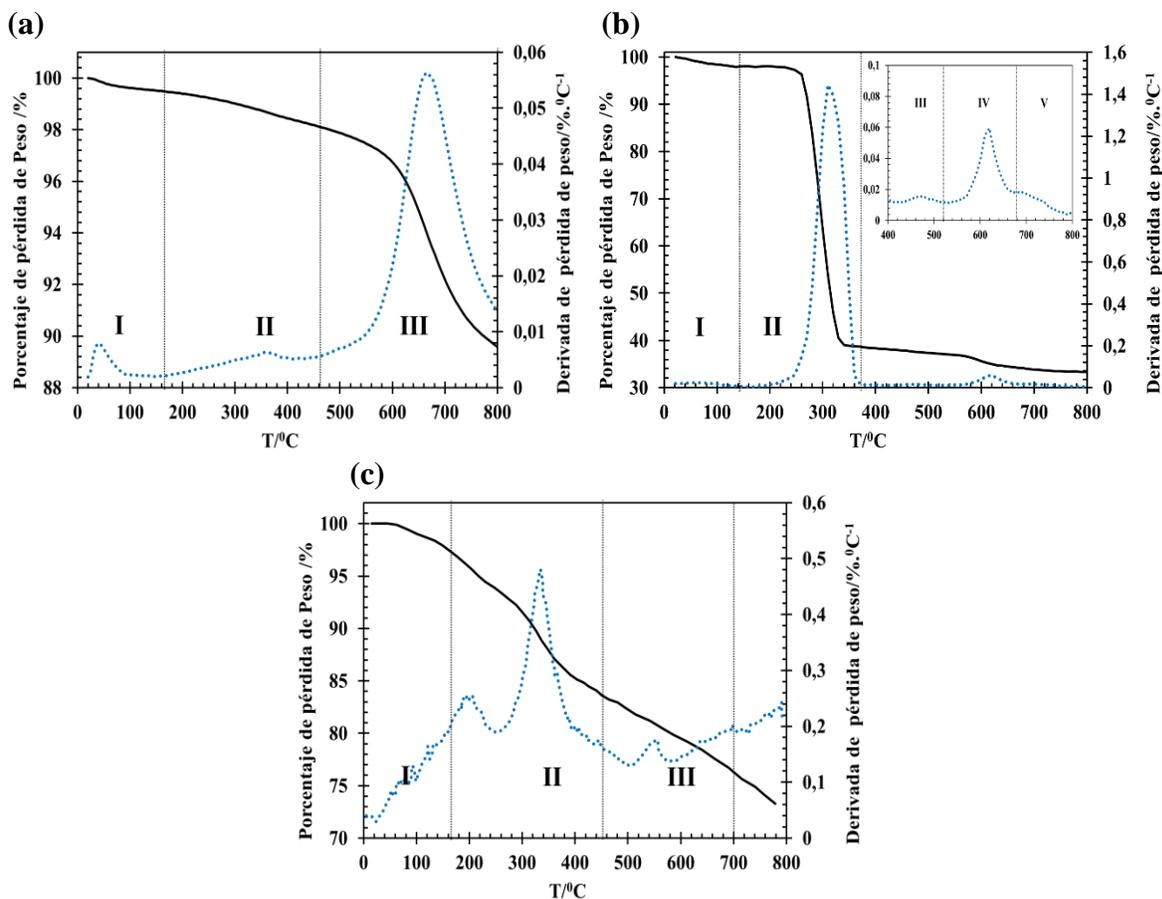


Figura. 3.6. Termogramas de los carbones mesoporosos organizados y derivada de la pérdida de peso para (a) OMC, (b) OMCox, (c) OMC-NH₂ y (d) OMC-EDTA

La última región de la descomposición térmica ubicada en todos los termogramas por encima de $400^\circ C$, corresponde a la descomposición de grupos superficiales de mayor estabilidad térmica, en el perfil de masas a carga se observa que a temperatura por encima de $600^\circ C$, los grupos fenol, éter y quinona se descomponen en CO y los picos de CO_2 resultan de la descomposición de anhídridos carboxílicos y lactonas, así como la descomposición de la matriz carbonosa [30],

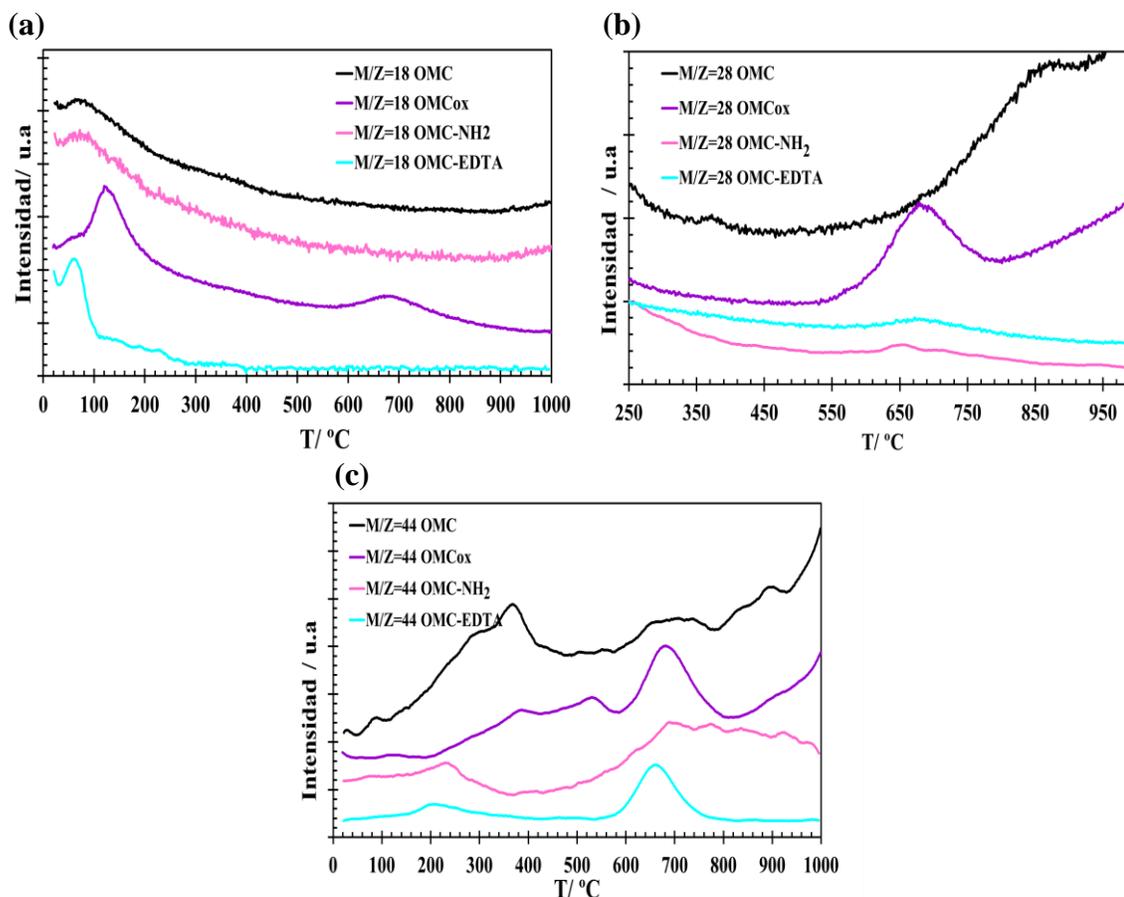


Figura 3.7. Perfil del espectro de masas de M/Z=18, 28 y 44 de sólidos mesoporosos organizados y sus modificaciones

3.3.2. Determinación de Grupos superficiales por métodos de titulación: Método de Boehm, Punto de carga cero y titulación Potenciométrica.

3.3.2.1. Carbones Activados

La química superficial de los sólidos porosos en general puede establecer el contenido de humedad como se observó anteriormente, el carácter ácido – básico de la superficie, la capacidad de adsorción de especies disueltas en solución y su polaridad. Estas características están relacionadas con la presencia de grupos funcionales sobre la superficie del sólido. En el caso de los materiales carbonosos los grupos superficiales oxigenados se han estudiado extensamente debido a que la modificación de las características superficiales puede determinar la afinidad por moléculas que se desean

remover. En el caso de los sólidos carbonosos los grupos superficiales se encuentran unidos en los bordes de las capas grafénicas y son análogos a grupos funcionales orgánicos (ácidos carboxílicos, lactonas, fenoles, carbonilos, aldehídos, éteres). De acuerdo con su la fuerza del grupo estos pueden ser clasificados como ácidos, neutros o básicos.

El tipo y concentración de grupos funcionales superficiales se ha estudiado empleando métodos de análisis como la titulación Boehm, la titulación potenciométrica y titulación de masas (determinación del pH en el punto de carga cero), la espectroscopia infrarroja, XPS y desorción térmica acoplada a masas, (DTP-MS)

En las Tablas 3.4 a 3.9 se resumen los resultados obtenidos para la determinación de los grupos superficiales por el método de Boehm, la determinación del pH en el puntos de carga cero y titulaciones potenciométrica de los sólidos. Los datos de las titulaciones Boehm se presentan como densidad de grupos por unidad de área, es decir en moléculas por nanómetro cuadrado como es reportado por otros autores [19], el cálculo realizado fue el siguiente:

$$\frac{\text{moléculas}}{\text{nm}^2} = \frac{\text{Concentración de grupos} \left(\frac{\mu\text{mol}}{\text{g}} \right) * \frac{1.0 * 10^{-6} \text{ mol}}{1 \mu\text{mol}} * N_A \frac{6.023 * 10^{23} \text{ moléculas}}{1 \text{ mol}}}{A_{\text{BET}} \left(\frac{\text{m}^2}{\text{g}} \right) * \frac{1.0 * 10^{18} \text{ nm}^2}{1.0 \text{ m}^2}} \quad (3.10)$$

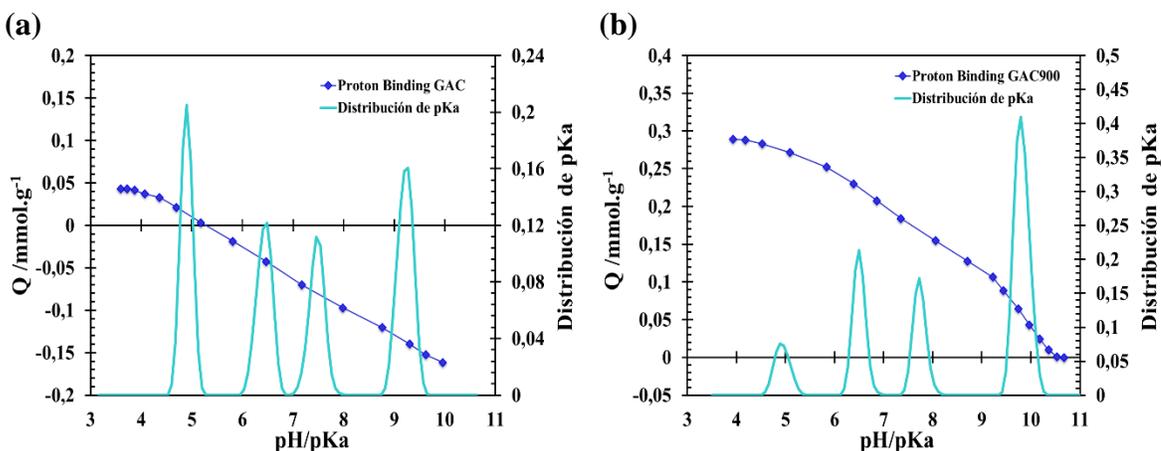
Tabla 3.4. Densidad de grupos superficiales (moléculas.nm⁻²) determinados por titulación Boehm y punto de carga cero.

Muestra	GAC	GAC 900	GACoxN	GACoxP	GACoxCl	GAC-EDTA
Grupo						
Carboxílico	0,052	0,000	0,197	0,106	0,035	0,182
Lactónico	0,029	0,008	0,039	0,024	0,056	0,005
Fenólicos	0,061	0,024	0,054	0,074	0,350	0,053
Acidez Total	0,142	0,032	0,290	0,204	0,441	0,240
Basicidad Total	0,065	0,191	0,036	0,073	0,106	0,201
Grupos Totales	0,207	0,223	0,326	0,277	0,547	0,441
PHpcc	5,4	8,9	3,4	6,2	7,2	8,7

Los intervalos de pKa y la asignación a grupos específicos están relacionadas con el cambio de la acidez de los grupos funcionales por efecto de la naturaleza de los grupos cercanos a el grupo de interés, que se denomina el efecto inductivo, el cual es negativo o positivo si el grupo cercano es un potenciador de la fuerza ácida o debilitador de la misma,

respectivamente. El efecto inductivo negativo puede ser debido a la electronegatividad o al campo de efecto del sustituyente α , en el cual el dipolo del sustituyente α produce un campo electrostático que afecta al protón carboxílico, favoreciendo su ionización. En general los grupos electro-atrayentes incrementan la acidez y disminuyen la basicidad, mientras los grupos electro-donantes actúan en dirección opuesta. Varios de los grupos que se pueden encontrar en la superficie de los carbones activados son potenciadores de la fuerza ácida de los grupos, entre estos los grupos carbonilo e hidroxilo. En el caso de estructuras aromáticas la resonancia determina la fuerza ácida de los grupos adyacentes tal como el efecto inductivo.

Para la asignación de los valores de pKa obtenidos en las titulaciones potenciométricas a los grupos funcionales se asume que los grupos ácidos carboxílicos generalmente tienen valores de pKa entre 2 y 5, mientras que los grupos Lactona (formados por ésteres cíclicos, producto de la condensación de un grupo alcohol con un grupo ácido carboxílico en una misma molécula), tienden a hidrolizarse en medios ácidos o básicos y presentan una constante de disociación ácida que depende del tamaño del anillo, tomando valores de pKa entre aproximadamente entre 6 y 8,5, como en el caso de la butirrolactona y la fenoltaleína, respectivamente. Los grupos fenólicos presentan valores de pKa cercanos a 9. En cuanto a grupos tipo pirona ubicados en los bordes de la capas gráficas pueden presentar valores de pKa mayores a 9 hasta 13, dependiendo de la posición de la cetona y el anillo éter [34,35].



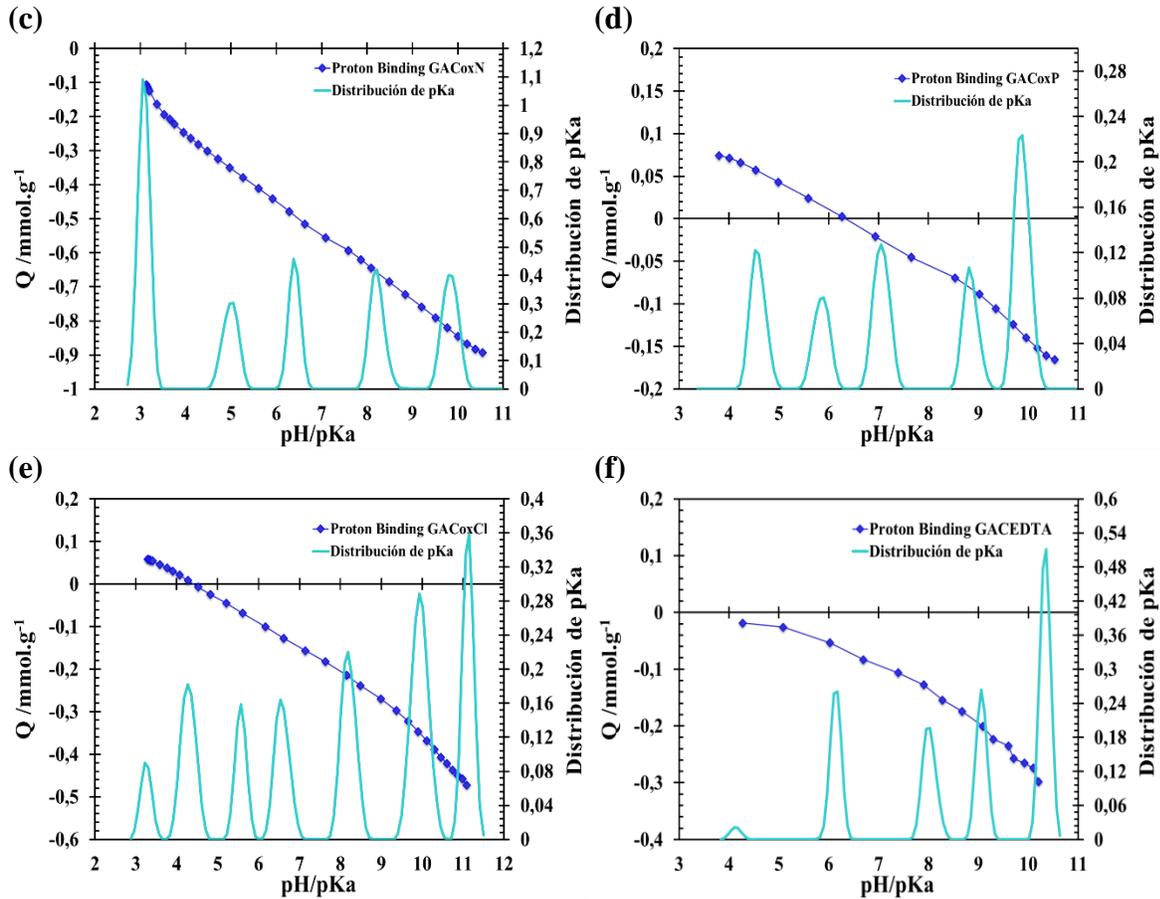


Figura 3.8. Curva de unión de protones (línea azul) y distribución de pKa para los carbones activados, (a)GAC, (b) GAC900,(c) GACoxN, (d) GACoxP (e) GACoxCl y (f) GAC-EDTA.

Tabla 3.5. Distribución de pKa y densidad de grupos superficiales por valor de pKa (moléculas.nm⁻²) determinados por titulación potenciométrica.

Muestra	GAC	GAC 900	GACoxN	GACoxP	GACoxCl	GAC-EDTA
pH						
pH 3-4	----	----	3,08(0,273)	----	3,25(0,028)	----
pH 4-5	4,91(0,045)	----	4,98(0,101)	4,58(0,033)	4,28(0,077)	4,14(0,006)
pH 5-6	----	5,01(0,021)	----	5,85(0,024)	5,56(0,048)	----
pH 6-7	6,53(0,039)	6,50(0,047)	6,40(0,113)	----	6,57(0,066)	6,13(0,075)
pH 7-8	7,69(0,027)	7,73(0,039)	----	7,05(0,037)	----	----
pH 8-9	----	----	8,22(0,123)	8,84(0,028)	8,20(0,089)	8,02(0,069)
pH 9-10	9,32(0,046)	9,81(0,109)	9,83(0,138)	9,87(0,062)	9,94(0,135)	9,06(0,072)
pH 10-11	----	----	----	----	11,1(0,111)	10,3(0,142)
Total	0,157	0,215	0,749	0,184	0,555	0,364

A continuación se analizan los cambios en la química superficial detectados para cada una de los sólidos de la serie GAC.

Carbón Activado Original, GAC: El carbón activado original, GAC, presenta una distribución de grupos superficiales ácidos y básicos, dentro de los grupos ácidos se determina una mayor concentración de grupos fenólicos y una acidez total mayor con respecto a la basicidad total, por lo que el carácter de la superficie es ácido evidenciado por un $\text{pH}_{\text{PCC}} = 5,4$. En cuanto a la titulación potenciométrica se observa que los grupos de ácidos carboxílicos ($\text{pKa} < 7$) en la superficie presentan valores de pKa en 4,91 y 6,53, y los grupos fenoles y quinona de 7,69 y 9,32, respectivamente, al igual que los datos de titulación Boehm demuestran una mayor contribución a la química superficial de los grupos ácidos.

Como se mencionó anteriormente en la introducción del presente capítulo la naturaleza y concentración de los grupos superficiales puede ser modificada por tratamientos térmicos o químicos. La modificación con agentes oxidantes puede incrementar la concentración de los grupos superficiales oxigenados, mientras que un tratamiento térmico bajo atmósfera inerte permite la descomposición selectiva de algunos de estos grupos presentes. En este trabajo la modificación en la química superficial de los carbones activados se realizó mediante tratamientos con diferentes soluciones de agentes oxidantes (ácido nítrico, peróxido de hidrogeno e hipoclorito de sodio), tratamiento térmico y solución de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA). A continuación se evalúa los efectos de los tratamientos de modificación:

Tratamiento Térmico a 900 °C, GAC900: La descomposición de los grupos superficiales puede ser monitoreada a partir de los datos de los perfiles de $M/Z = 18, 28$ y 44 (Figuras 3.4. (a-c)) y en las titulaciones Boehm y potenciométricas en los cuales se evidencia una marcada disminución de la concentración de grupos superficiales ácidos debido a la estabilidad térmica de cada grupo: los grupos carboxílicos se descomponen entre los 250 y 400°C, las lactonas entre 400 y 650°C y los fenoles entre los 600 y 800°C y a mayores temperaturas sobre los 1000°C se descomponen los grupos quinona y pirona [17,22]. De acuerdo con esto se puede observar que el tratamiento térmico al que fue sometido el carbón activado efectivamente disminuye la concentración de grupos sobre la superficie, removiendo incluso totalmente los grupos carboxílicos o especies con un valor de $\text{pKa} < 5$, como en el caso del sólido GAC 900.

Por otro lado el tratamiento térmico bajo una atmósfera inerte como el nitrógeno se ha empleado para obtener carbones activados con carácter básico e hidrófobo debido a la eliminación de sitios de interacción con moléculas de agua como los grupos funcionales oxigenados. La basicidad de los carbones activados se atribuye a grupos tipo cromo y pirona que se descomponen a altas temperaturas y a la densidad electrónica sobre las capas grafénicas (electrones π deslocalizados, ubicados lejos de los bordes de las capas grafénicas), de acuerdo con la siguiente ecuación [23,25]:



La densidad electrónica de los carbones activados es solapada por la presencia de grupos superficiales en los bordes de las capas grafénicas por tanto un cambio en el parámetro de basicidad suele estar asociado con la remoción de grupos superficiales cercanos a estos planos de densidad electrónica. Para el caso del sólido GAC900 se puede observar que el parámetro de basicidad aumenta así como la concentración de grupos superficiales con valores de pKa entre 9 y 11, los cuales no necesariamente están relacionado con la presencia de grupos fenoles o carbonilos, sino que son atribuidos a otras estructuras básicas protonadas por la condición inicial de la titulación ($pH < 3$), adicionalmente se observa un aumento del pH_{PCC} que se desplaza hasta 8.9.

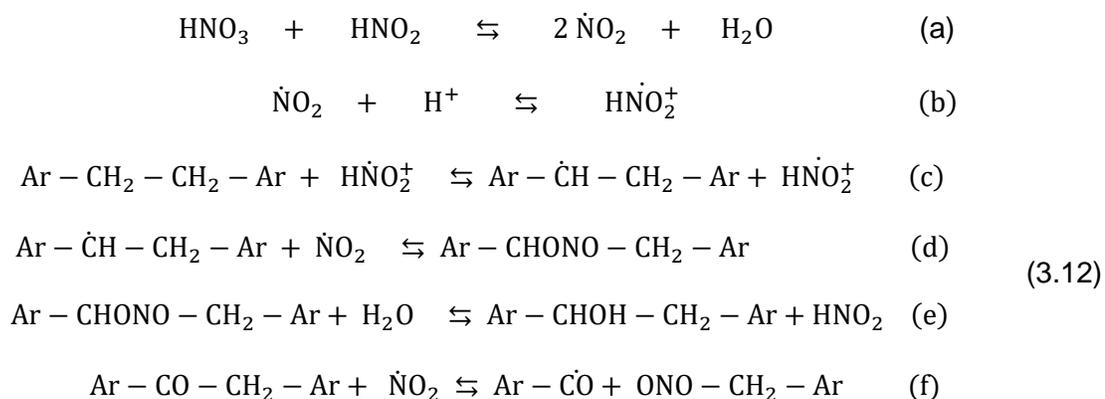
Ácido Nítrico, GACoxN: El tratamiento con ácido nítrico se emplea para oxidar la superficie carbonosa, incrementar el parámetro de acidez al promover la formación de grupos funcionales, remover parte de la materia inorgánica del sólido y mejorar carácter hidrofílico de la superficie, entre los grupos generados, los ácidos carboxílicos presentan un incremento de aproximadamente cuatro veces la concentración inicial del sólido original (Tabla 3.4). Al comparar las Figuras 3.11 (a) y (c) se puede observar el cambio y el incremento en la distribución de pKa para el sólido GACoxN, este comportamiento estar asociado con el aumento en la concentración de grupos funcionales superficiales y la heterogeneidad de la superficie por efecto inductivo entre los grupos lo cual altera el rango de constantes de disociación ácida que dependen de otros grupos cercanos y del tamaño de la capa de grafeno, sobresale la obtención de especies con valores de pKa entre 3 y 4 tras el tratamiento de oxidación, los grupos Lactona y/o anhídridos carboxílicos se atribuyen a la presencia de especie con valores de pKa entre 6 y 8 y a los grupos fenólicos con valores de pKa por encima de 9 (Tabla 3.5).

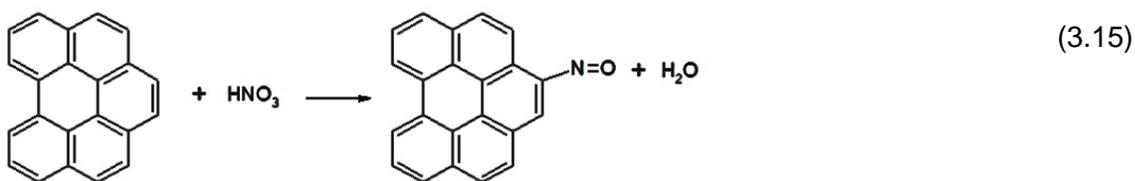
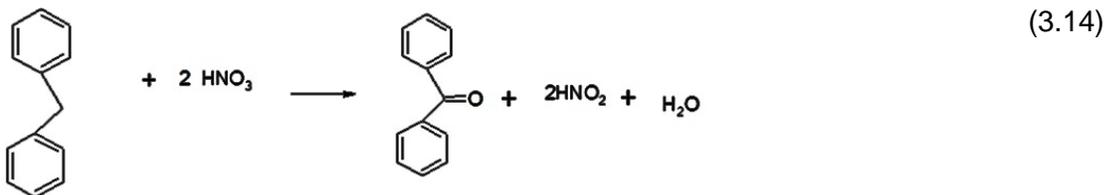
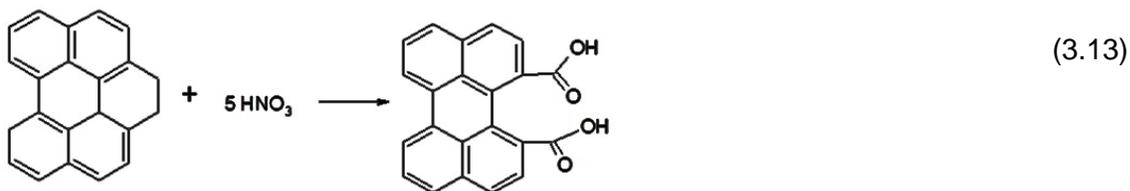
En contraste con el aumento de los grupos ácidos sobre la superficie del carbón se presenta una disminución en el carácter básico de la superficie, la disminución en este parámetro es producto de la neutralización de grupos básicos por el ácido nítrico disuelto en la solución del tratamiento [21], el cambio en la concentración de los grupos superficiales es evidenciado en la disminución del pH_{PCC} a 3,4.

La disminución en los parámetros texturales por la oxidación puede deberse a la formación de sustancias húmicas que son productos secundarios durante el proceso de oxidación para producción de grupos superficiales en la aperturas de los poros y el ahondamiento de estructuras porosas existente.

Las reacciones de oxidación que ocurren en la superficie de los carbones activados asemejan a las reacciones de oxidación de moléculas poliaromáticas, algunos de los mecanismos mediante los cuales se forman los grupos superficiales oxigenados con el tratamiento con ácido nítrico han sido reportados (Ecuaciones de 3.12 -3.14) [21].

La reacción de oxidación con ácido nítrico puede ocurrir mediante un mecanismo de radicales como se representa en las ecuaciones 3.12 (a-e) o mediante la ruptura de un enlace C-C, para formar el grupo cetona como se representa en las ecuaciones 3.12 (f) y 3.14

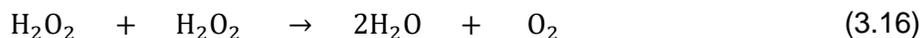




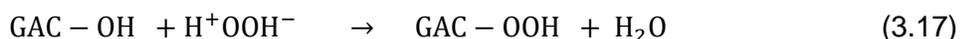
La ecuación de 3.12 representa la formación de grupos dicarboxílicos que puede ocurrir a partir de la ruptura de un enlace alifático de un sitio en un borde no aromático de los planos basales del carbón. La reacción se inicia con la ruptura del enlace C–C en la posición alfa de un átomo de carbono bencílico. La ecuación 3.13 representa la oxidación cuando se tiene presente un grupo metileno (-CH₂-) entre dos sistemas aromáticos la cual puede resultar en la formación de grupos tipo cetona. Además el nitrógeno puede adicionarse a la superficie del carbón por una reacción similar a la de nitración del benceno. El mecanismo involucra la formación del ion altamente reactivo, nitronium (NO₂⁺), el cual puede formar un producto nitrado (Ecuación 3.14).

Peróxido de Hidrógeno, GACoxP: Al igual que el ácido nítrico el peróxido de hidrógeno (H₂O₂), es un oxidante que se ha empleado para la modificación de sólidos carbonosos. El peróxido de hidrógeno es producto de la adición de H₂ y O₂, o un aducto de un átomo de O y una molécula de H₂O, tiene la capacidad de oxidar compuestos orgánicos con una eficiencia del 47% y con la generación de agua como el único producto de la reacción.

El peróxido de hidrógeno es termodinámicamente inestable y se descompone en O₂ y H₂O, de acuerdo con la ecuación 3.16:



El carbón activado puede actuar en la descomposición de peróxido de hidrógeno debido a su estructura gráfica y los grupos funcionales sobre su superficie. El carbón activado degrada el peróxido de hidrógeno a agua y oxígeno. La descomposición se favorece con la presencia de grupos fenólicos en superficie, los cuales interactúan con el anión de la disociación del peróxido. La especie formada en la superficie interactúa con otras moléculas de peróxido de hidrógeno las cual se descomponen y permiten la liberación de O_2 y la regeneración de la superficie del carbón como se describe en las siguientes ecuaciones [38,39]:

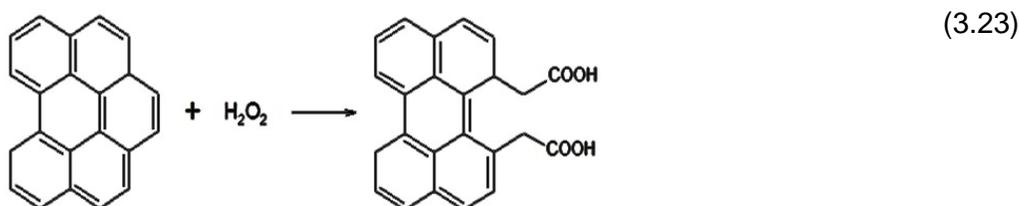
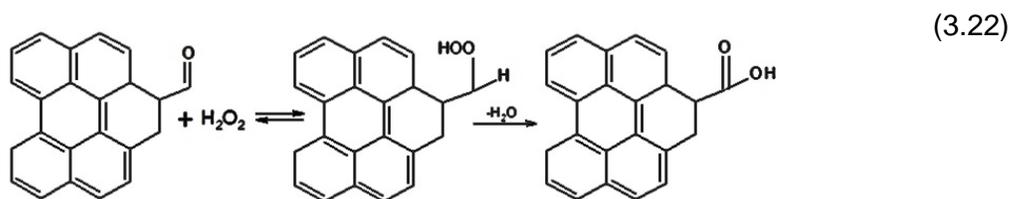


El camino que tome la descomposición del H_2O_2 implica una variedad de especies reactivas que pueden interactuar con la superficie, así en presencia de grupos ácidos electro-atrayentes en la superficie del carbón activado atraen los electrones deslocalizados en los planos basales de la superficie del sólido, lo cual restringe la disponibilidad de estos electrones para interacción con las moléculas de peróxido de hidrógeno.

Por otro lado las especies radicales del peróxido de hidrógeno se forman gradualmente por reacciones colaterales que incluyen reacciones de transferencia de electrones y la obtención de especies orgánicas producto de la ruptura de enlaces en la superficie del carbón, igualmente la presencia de grupos básicos tipo pironas, cromenos, éteres y carbonilos incrementan la descomposición del peróxido de hidrógeno a especies radicales mediante la aceptación de un electrón del carbón activado. Este radical descompone otras moléculas de peróxido de hidrógeno en agua y el radical peróxido. La disociación del radical peróxido se puede describir de la siguiente manera:



El carbón activado actuará como adsorbente de las distintas especies formadas en la descomposición de peróxido y por tanto se obtendrá la formación de distintos complejos oxigenados sobre la superficie del sólido. En el caso más simple el H_2O_2 oxida directamente los compuestos superficiales en una reacción sin la formación de O_2 , o por la adición de la especie HO_2^- o átomo de oxígeno a la superficie del carbón. Las siguientes reacciones representan algunas de las posibles reacciones que se pueden presentar en la oxidación del carbón activa con peróxido de hidrógeno [40,41].



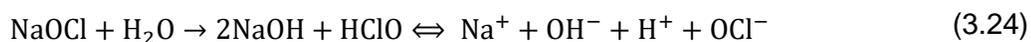
De acuerdo con el efecto del peróxido de hidrógeno sobre la superficie carbonosa se espera que el parámetro de acidez aumente, en el caso del sólido GACoxP el incremento en este parámetro es cercano al 44 % (Tabla 3.4), en donde se observa la mayor contribución de grupos tipo ácido carboxílico y grupos fenólicos, al correlacionar con los datos obtenidos en la titulación potenciométrica se observa la formación de especies con valores de pK_a centrados en 5,85 y entre 7,05 a 9,87 para los grupos fenólicos, este resultado concuerda con otros ya reportados en donde se obtiene un incremento de grupos tipo $-\text{OH}$ cuando el pH de la solución depende únicamente de la concentración inicial de la mezcla entre carbón activado y la solución de peróxido de hidrógeno, el carácter básico de la superficie aumenta levemente con respecto a GAC, esto lleva a un aumento en el pH_{PCC} , que para el sólido GACoxP es de 6,2 [42-44]

Hipoclorito de Sodio, GACoxCl: Al igual que las dos soluciones anteriores el Hipoclorito de sodio actúa como oxidante de la superficie carbonosa. De acuerdo con los datos de titulación Boehm, el tratamiento con NaOCl incrementó el parámetro de acidez al promover

la formación de grupos funcionales, especialmente grupos fenólicos, los cuales presentan un incremento de aproximadamente siete veces la concentración inicial del sólido original (Tabla 3.4). La titulación potenciométrica evidencia una distribución de pKa distinta al sólido de partida, en donde se observa una distribución de especies de ácidos carboxílicos con valores de pKa entre 3,25 y 5,56. Los grupos Lactona con valores de pKa cercanos 6,5 duplican su concentración con respecto al sólido GAC, mientras que las especies con valores de pKa de 8,2 se forman tras la modificación con hipoclorito de sodio, llama la atención la formación de especies con valores de pKa < 10, estas especies pueden ser atribuidas a ácidos muy débiles como los grupos fenoles y grupos carbonilo, así como a la presencia de grupos de carácter básico como la pirona. Por lo tanto el parámetro de basicidad aumentó con respecto a GAC [45], este cambio en la concentración de los grupos superficiales es evidenciado por el aumento del pH_{PCC} a 7,2

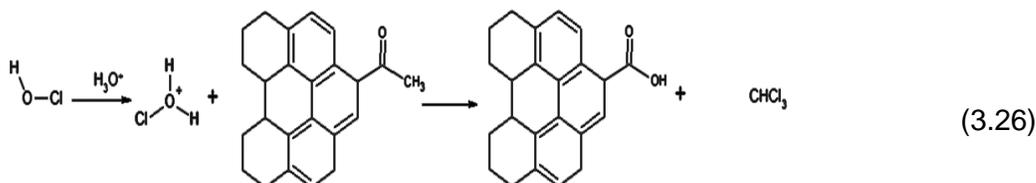
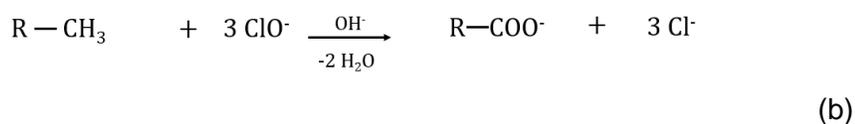
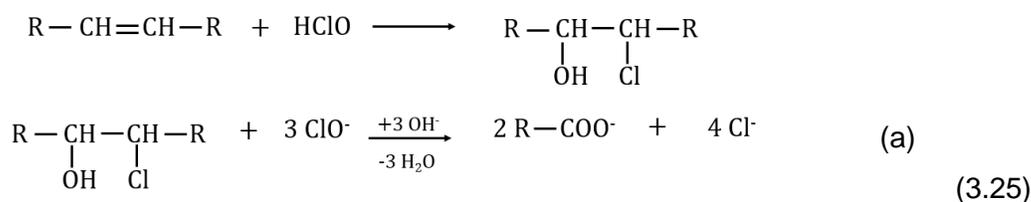
La disminución en los parámetros texturales por la oxidación con hipoclorito de sodio es mayor que el efecto obtenido con el ácido nítrico y el peróxido de hidrógeno, este comportamiento se debe a que el proceso de oxidación produce más grupos funcionales, y a nivel experimental se observó que la reacción entre la solución de hipoclorito de sodio y el carbón activado es exotérmica y produce la ruptura de los gránulos de carbón lo cual afecta la porosidad del sólido.

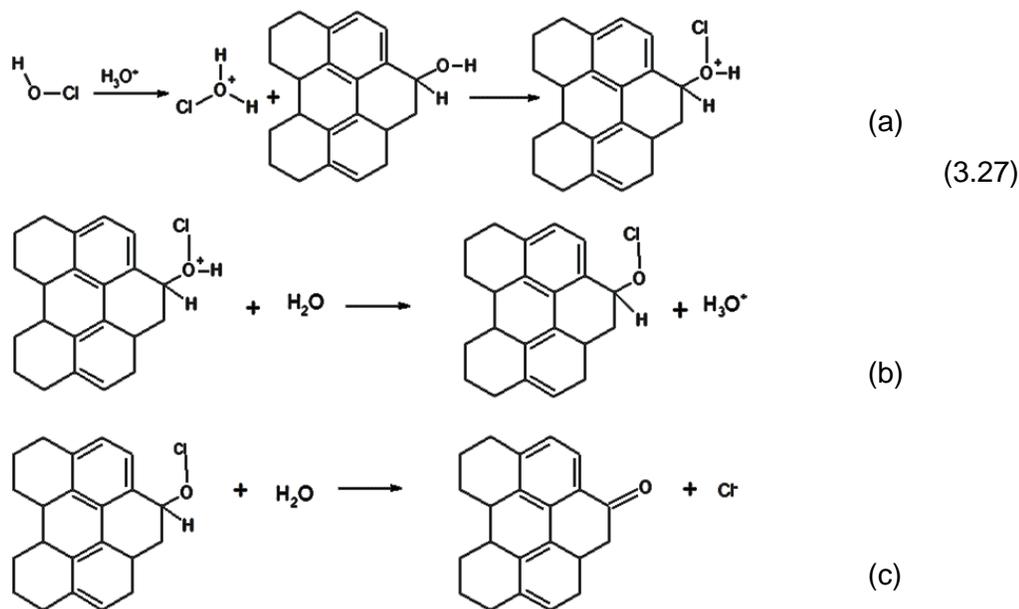
La reacción de oxidación de una superficie carbonosa se ha descrito ya en literatura, el pH de la solución que se pone en contacto con la superficie carbonosa determina la especie que actuará como agente oxidante. En medio ácido, el OCl⁻ se descompone con mayor facilidad que en medio básico, razón por la cual las soluciones de NaOCl se mantienen a pH básico. En las soluciones de NaOCl se da un balance dinámico, que se representa por la siguiente ecuación:



Mediante la oxidación con hipoclorito de sodio se obtiene diferentes especies sobre la superficie carbonosa, la reacción representada en la ecuación 3.15 para la formación de ácidos dicarboxílicos también procede en este caso, como se representa en las ecuaciones 3.20 (b) y 3.21. La ruptura de enlaces C=C y C-C puede ocurrir eventualmente, iniciando

por la adición del ácido hipocloroso a un enlace doble de carbonos como se presente en la ecuación 3.26, otro mecanismo es la oxidación de un grupo metilo o metileno hacia ácido carboxílico (Ecuación 3.27). Como se observa en las ecuaciones la cloración es un paso intermedio en el proceso de oxidación y la ruptura de enlace C–C ocurre por ataque del ion OCl^- . Adicionalmente se debe tener en cuenta que estas reacciones son más lentas que las ocurridas con ácido nítrico, debido a que el hipoclorito es menos reactivo que el ácido nítrico [46].





La formación de grupos fenólicos, carbonilo y quinonas ha sido reportada por este tipo de tratamientos, la ecuación 3.27 representa este tipo de mecanismo.

Ácido etilendiaminotetraacético, GAC-EDTA: Al igual que la modificación con agentes oxidantes, el proceso de funcionalización mediante el anclaje de agentes quelantes busca mejorar la capacidad y afinidad en la adsorción de iones de metales pesados. Dentro de las posibles moléculas quelantes los ácidos aminopolicarboxílicos han llamado la atención por la formación de complejos altamente estables con iones, estabilidad que es atribuida a la formación de enlaces multidentados con el centro metálico, sobre la superficie del sólido modificado, además se considera una alternativa al convencional método de secuestro de iones en donde se evita la liberación de moléculas quelantes al medio ambiente. El ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), es una molécula orgánica que contiene dos grupos amino y cuatro grupos carboxílicos, en la formación de los complejos (Figura 3.12) , tanto los grupos amino como los carboxílicos interactúan con el ion metálico, sin embargo los quelatos de EDTA con iones divalentes metálicos son reportados como quinquedentados, en donde uno de los grupos carboxílicos está libre y una molécula de agua se coordina, el quelante hexadentado se presenta cuando la concentración de los iones metálicos aumentan en la solución [47,48].

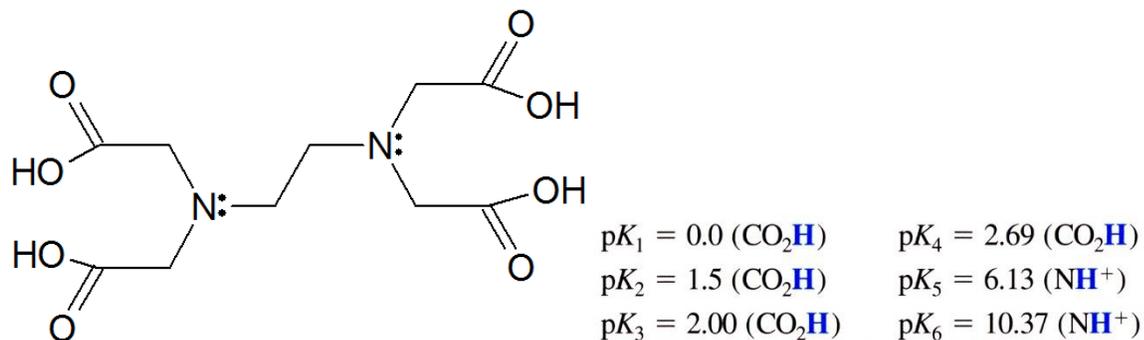


Figura 3.9. Estructura de la molécula de EDTA

Los valores de pKa para los grupos de EDTA los primeros 4 corresponden a la disociación de los grupos carboxílicos, y los últimos dos a los protones de los grupos amino.

La inmovilización de EDTA en diferentes materiales para la adsorción se ha estudiado anteriormente, el mecanismo mediante el cual la molécula de ácido se une a la superficie del sólido se ha relacionado con los cambios de pKa evidenciados en la superficie. En este caso, los grupos ácidos carboxílicos que presentan valores por debajo de 5 en el sólido GAC, disminuyen apreciablemente después de la modificación, lo cual indica que los grupos ácidos carboxílicos de la molécula de EDTA están involucrados en la inmovilización de la molécula en la superficie, este puede ser explicado teniendo en cuenta que en valores de pH por encima de los pKa de los grupos ácidos carboxílicos de la molécula de EDTA, la principal forma de la molécula es H_2Y_2^- , una molécula cargada negativamente, frente a una superficie del carbón activado una menor polaridad bajo las condiciones de pH, favoreciendo la interacción de las especies de EDTA en solución y los grupos superficiales. Los otros grupos ácidos afectado fue los grupos con pKa entre 10 y 11, atribuido a grupos amino, los cuales aumentan en relación al sólido GAC. En resumen el EDTA interactúa con la superficie del carbón activado mediante fuerzas electrostáticas [47,48]. Sin embargo algunos autores han atribuido la inmovilización de la molécula EDTA a la interacción entre grupos hidrofóbicos, los cuales son adsorbidos sobre la superficie del carbón mientras los grupos iónicos (N y COO^-) se ubican hacia la solución y actúan como grupos quelantes [49-52]. En general, el número total de sitios ácidos del sólido GAC aumenta

aproximadamente 30%, no obstante los resultados sugieren que el grupo EDTA anclado a la superficie incrementa el carácter básico de la superficie del carbón.

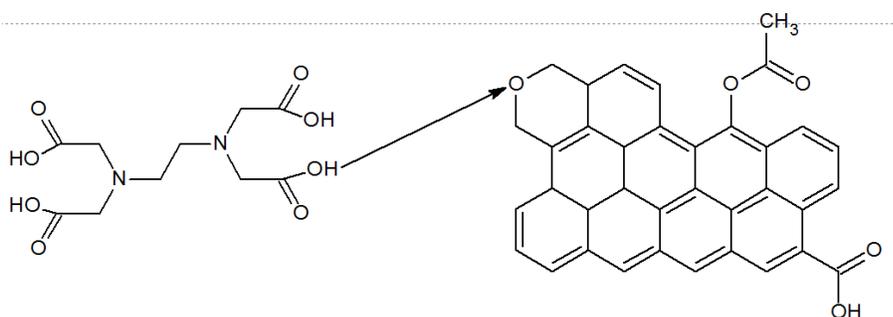


Figura 3.10. Interacción de la molécula de EDTA y la superficie de un sólido carbonoso

La modificación con EDTA reduce los parámetros texturales y el área superficial aparente cerca de 34% y el pH en el punto de carga cero disminuye a 5,2.

3.3.2.2. Sílice Mesoestructurada, SBA-15

La química superficial de las SBA-15 está determinada por la concentración y distribución de los grupos silanoles, de carácter hidrofílico y grupos los siloxano de carácter hidrofóbico. Específicamente los grupos silanoles son de gran importancia porque posibilitan el anclaje de diversas moléculas para la modificación de las características de la sílice y así usarlas en aplicaciones específicas. De acuerdo con lo anterior se han descrito tres tipos de grupos silanoles. Los grupos silanoles pueden ser subdivididos de acuerdo con el número de grupos hidroxilo unidos para cada átomo de silicio superficial, lo cual afecta la fuerza ácida del grupo. Los silanoles Q^3 son aquellos en los que el silicio está unido a dos átomos de oxígeno de la red silíceo, las especies Q^3 pueden ser de tipo aislado (libre) o vecinal, definido por la presencia o ausencia de un puente de hidrógeno entre los grupos hidroxilos adyacentes, respectivamente (Figura 3.11).

Los valores de pKa reportado para silanoles Q^3 están entre 2.0-4.5. Por otro lado los grupos silanol geminales o Q^2 , el valor de pKa reportado para la primera deprotonación es de 8.5. A menudo la distribución de estos tipos de silanoles es difícil de determinar debido a las moléculas de agua fisisorbidas en la superficie. Sin embargo, se ha determinado que para una sílice amorfa la proporción de $Q^2:Q^3$ es de 1/3, bajo esta condición el valor de pKa calculado es aproximadamente 6.8, mientras que para una sílice mesoporosa como SBA-

15 aproximadamente la mitad de los átomos de silicio superficiales son sitios Q³, y entre el 5-8% son sitios Q². No obstante se debe contemplar la habilidad de las superficies silíceas de rehidroxilarse, reordenarse en disolución y su solubilización en condiciones de pH alcalino [32,33]. Una consecuencia de la deprotonación de los grupos silanol es la generación de un gradiente de carga eléctrica debido a la producción de protones móviles que se asocian-disocian con la superficie y a su vez atrae una nube difusa de iones de carga opuesta para conservar la electroneutralidad, esta carga superficial es dependiente del pH y potencial.

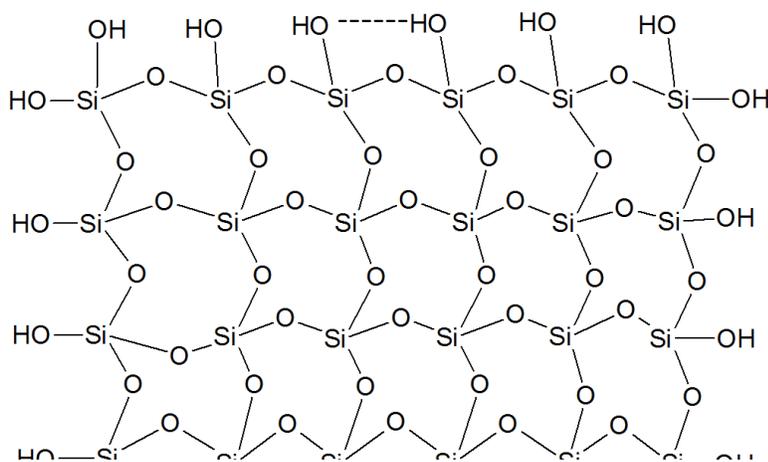


Figura 3.11. Representación de las especies de silanoles en la superficie de una SBA-15

Los valores para las constantes de acidez correspondientes a la deprotonación de grupos silanoles dadas por las siguientes reacciones:



La necesidad de caracterizar la naturaleza de los silanoles accesibles e incluso otras funciones ancladas a la superficie es crítica para optimizar las condiciones de pH para una interacción favorable entre el adsorbente y el adsorbato durante el proceso de adsorción. A continuación en la Tabla 3.6 y 3.7, se registran los datos obtenidos en la titulación ácido base y potenciométrica para la SBA-15 y sus modificaciones, así mismo en las Figuras 3.12 (a-c) se presentan las distribuciones de pKa obtenidas.

Tabla 3.6. . Densidad de grupos superficiales (moléculas.nm⁻²) determinados por titulación Boehm y pH en el punto de carga cero.

Muestra	SBA-15	SBA-15-NH ₂	SBA-15-EDTA
Grupo			
Carboxílico	0,000	0,000	0,199
Hidroxilo	0,177	0,032	0,025
Acidez Total	0,214	0,144	0,224
Basicidad Total	0,003	0,163	0,110
Grupos Totales	0,321	0,339	0,558
PHpcc	5,0	8,9	8,7

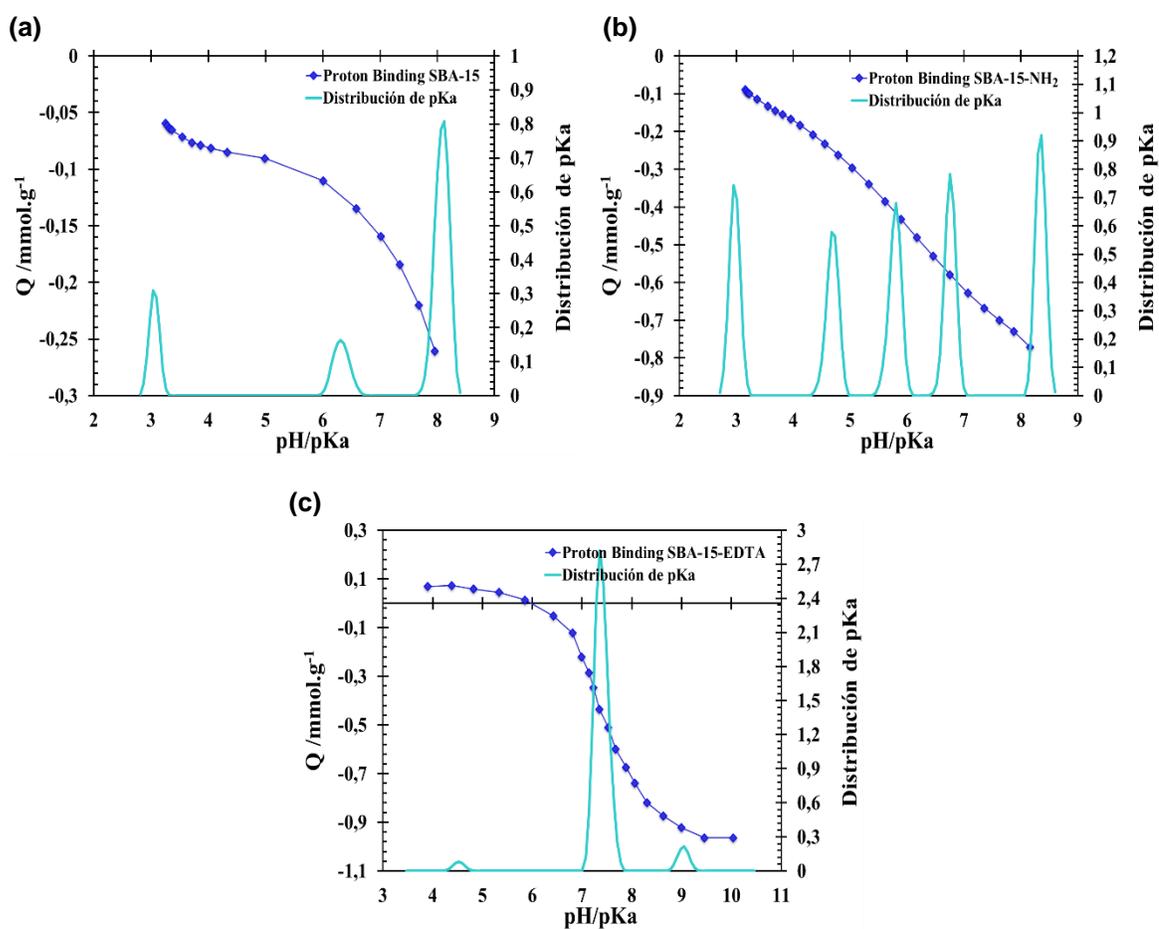


Figura 3.12. Isotherma de protones (línea azul) y distribución de pKa de los grupos superficiales para los carbonos activados, (a) SBA-15 (b) SBA-15-NH₂ y, (c) SBA-EDTA.

Tabla 3.7. Distribución de pKa y densidad de grupos superficiales por valor de pKa (moléculas.nm⁻²) determinados por titulación potenciométrica.

Muestra pH	SBA-15	SBA-15- NH ₂	SBA-15- EDTA
pH 3-4	3.05 (0.071)	3,00 (0,180)	----
pH 4-5	----	4,69 (0,158)	4,53 (0,023)
pH 5-6	----	5,79 (0,183)	----
pH 6-7	6.32 (0.060)	6,75 (0,192)	----
pH 7-8	----	----	7,39 (0,972)
pH 8-9	8,08 (0.264)	8,34 (0,222)	----
pH 9-10	----	----	9,03 (0,061)
pH 10- 11	----	----	----
Total	0,395	0,935	1,056

----: No se detectan mediante la técnica grupos superficiales con valores de pKa en este rango de pH

La SBA-15 preparada en este trabajo presenta una acidez total de 0,214 moléculas. nm⁻² y un pH en el punto de carga cero de 5,0, de acuerdo con la información anterior la acidez de la superficie está relacionada con la deprotonación de los silanoles, por otro lado la Figura 3.11 (a), evidencia que las especies de silanoles presentan valores de pKa de 3,05, 6,32 y 8,08, que de acuerdo con las ecuaciones 3.28 y 3.29 corresponde a la disociación de grupos silanoles tipo Q³, mientras que un pKa cercano a 8 corresponde a la primera deprotonación de grupos silanoles tipo Q². Además las paredes de la sílice son altamente desordenadas por lo que los grupos silanol y siloxanos no se encuentran distribuidos de manera uniforme lo cual modifica las propiedades químicas de la SBA-15 con respecto a una sílice cristalina en donde la superficie es totalmente hidroxilada y se esperaría tener un menor pH_{PCC}, lo que significa que la superficie de la sílice está cargada negativamente a un pH mayor a 6. Una característica importante para la remoción de especies catiónicas como en el caso de los iones Cd²⁺, Co²⁺ y Ni²⁺.

La modificación superficial de las sílices mesoestructuradas se llevó a cabo por métodos de post-síntesis, mediante el anclaje de moléculas orgánicas como trialcoxilano (APTES) y ácidos policarboxílicos como el EDTA.

Para la obtención del sólido SBA-15-NH₂, la molécula APTES se une a la SBA-15 mediante los grupos hidroxilo, como se ha representado en la Figura 3.13. La química superficial del sólido de partida ha sido modificada y se puede presentar la protonación o deprotonación

de los grupos hidroxilos, y de los grupos amino anclados que presenta cambios en la relación de los grupos $\text{RNH}_3^+/\text{RNH}_2$. El grupo amino anclado tiene un valor de pK_b cercano a 4. El pH en el punto de carga cero se ha desplazado a 8,9 y de acuerdo con las titulaciones ácido-base y potenciométrica tras el anclaje de las moléculas de APTES se obtiene especies con valores de pK_a de 3,05, 4,69, 5,79, 6,75, y 8,34. Este comportamiento se puede explicar teniendo en cuenta que el valor de pH_{PCC} corresponde a la carga neta de la superficie y que las moléculas de APTES actúan con un efecto amortiguador evidenciado por los valores de pK_a entre 4 y 8. Un valor de pH_{PCC} tan alto indica que en un amplio rango de pH las especies predominantes sobre la superficie son SiOH^+ y RNH_3^+ .

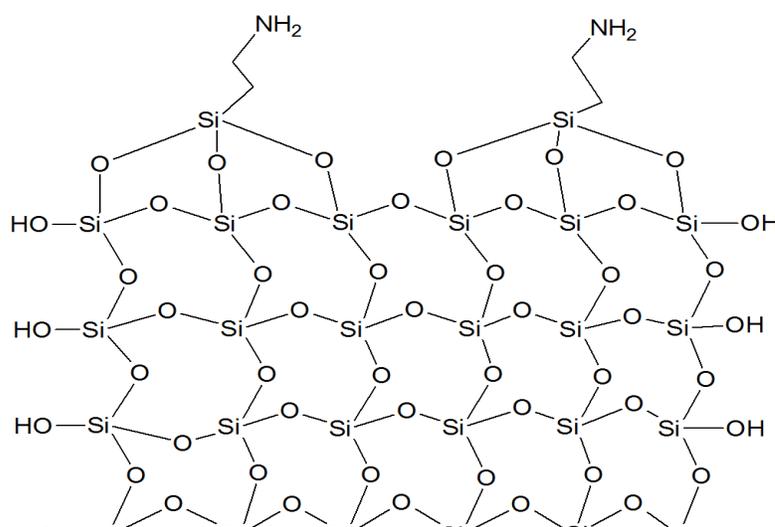


Figura 3.13. Representación del anclaje de APTES en la superficie de una SBA-15

En cuanto a la SBA-15-EDTA cuando se hace reaccionar con EDTA con los grupos silanoles, la hidrólisis de los grupos silanol y los radicales $-\text{COOH}$ de EDTA permite la vinculación del EDTA a la superficie de la SBA-15 a través de enlaces Si-O-C. Por lo tanto, se introducen los grupos quelantes sobre la superficie de la SBA-15, uno esperaría que la disociación de las funciones de ácido carboxílico a ser fuertemente retrasada, que no se observa. Por lo tanto, podemos concluir con seguridad que la mayoría de los silanoles superficiales son silanoles Q2, y una buena cantidad de silanoles libres todavía están presentes en la superficie de la SBA-15 e influyen en la química interfacial de sílice mesoporosa en solución acuosa de una manera dramática a $\text{pH} > 7$.

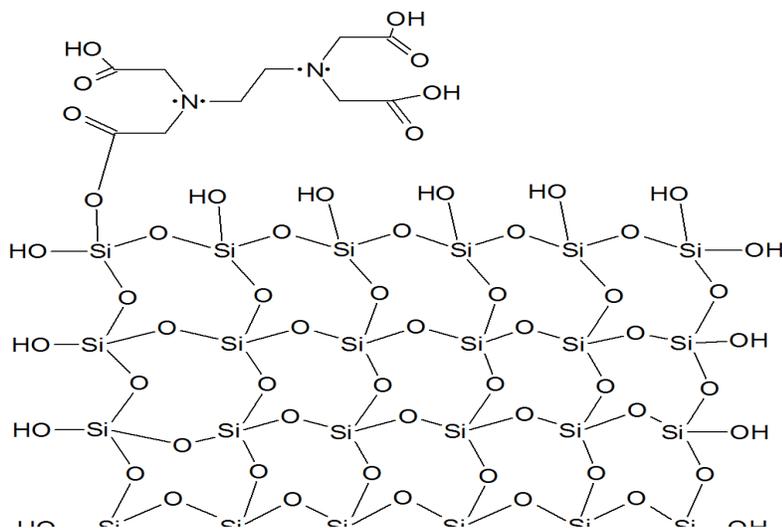


Figura 3.14. Representación del anclaje de EDTA en la superficie de una SBA-15

3.3.2.3. Carbones Mesoporosos Organizados.

Al igual que los carbones activados, la superficie carbonosa de los sólidos mesoporoso organizados tiene la capacidad de ser modificadas para ser más eficientes en aplicaciones específicas. Usualmente los sitios sp^2 y sp^3 de este tipo de materiales carbonosos están saturados con átomos de hidrógeno, por lo tanto suelen ser sólidos de carácter hidrofóbico. Con el objetivo de modificar la química superficial del sólido se emplearon método de funcionalización por oxidación y anclaje de la molécula APTES.

Tabla 3.5. Densidad de grupos superficiales (moléculas. nm^{-2}) determinados por titulación Boehm y punto de carga cero.

Muestra	OMC	OMCox	OMC-NH ₂
Grupo			
Carboxílico	0,0050	0,189	0,062
Lactónicos	0,029	0,009	0,039
Fenólicos	0,125	0,142	0,008
Acidez Total	0,159	0,340	0,109
Basicidad Total	0,065	0,010	0,136
Grupos Totales	0,224	0,350	0,245
pHpcc	6,7	3,6	5,8

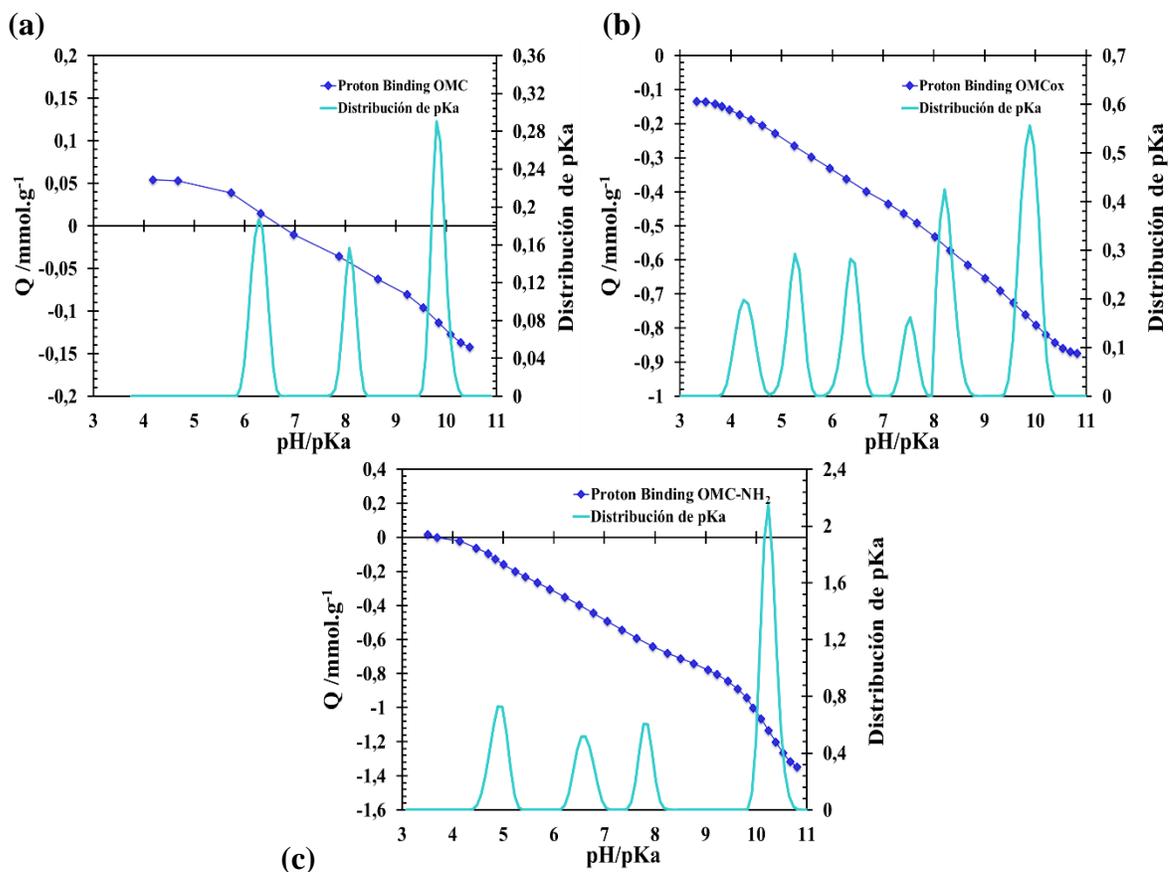


Figura 3.15. Isotherma de protones (línea azul) y distribución de pKa de los grupos superficiales para los carbonos activados, (a) OMC (b) OMCox y (c) OMC-NH₂ .

Tabla 3.9. Distribución de pKa y densidad de grupos superficiales por valor de pKa (moléculas.nm⁻²) determinados por titulación potenciométrica.

Muestra pH	OMC	OMCox	OMC-NH ₂
pH 3-4	----	----	----
pH 4-5	----	4,28 (0,093)	4,90 (0,313)
pH 5-6	----	5,26 (0,105)	----
pH 6-7	6,30 (0,075)	6,37 (0,108)	6,60 (0,238)
pH 7-8	----	7,51 (0,054)	7,82 (0,211)
pH 8-9	8,10 (0,046)	8,23 (0,167)	----
pH 9-10	9,85 (0,097)	9,87(0,257)	----
pH 10-11	----	----	10,25(0,799)
Total	0,218	0,784	1,056

----: No se detectan mediante la técnica grupos superficiales con valores de pKa en este rango de pH

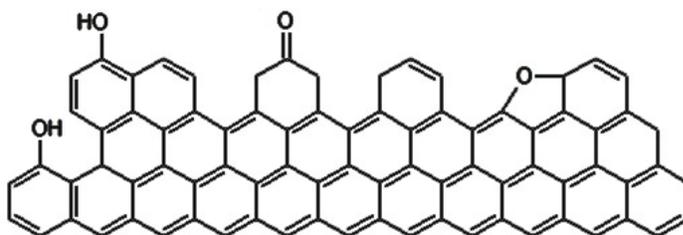
La oxidación de sólidos carbonosos tipo OMC al igual que para los carbones activados se emplea para introducir grupos hidrofílicos para la remoción de metales pesados, inherentemente en la superficie de este tipo de sólidos es posible encontrar grupos tipo fenol y metilo, debido a esto se encuentra una contribución a la química superficial de especies con valores de pKa mayores a 8 (ver tabla 3.6), correspondiente a grupos fenólicos, se obtiene una distribución de pKa más homogénea con respecto al sólido GAC, lo que indica que la superficie de OMC presenta una menor cantidad de grupos superficiales.

Al igual que los carbones activados la modificación con un agente oxidante como el ácido nítrico exhibe un incremento en la cantidad de grupos ácidos, de acuerdo con la Figura 3.15 se obtiene dos especies con valores de pKa por debajo de 5,2. Estos grupos pueden ser atribuidos a ácidos carboxílicos presentes en diferentes sitios, como: los bordes de los mesoporos, en la pared de los poros e incluso intra-pared. También se obtienen especies con valores de pKa cercanos a 7,5, que pueden ser asociadas con grupos tipo lactona y/o anhídridos carboxílicos. El parámetro de basicidad disminuye cerca de un 80% y el pH_{PCC} disminuye a 3.6.

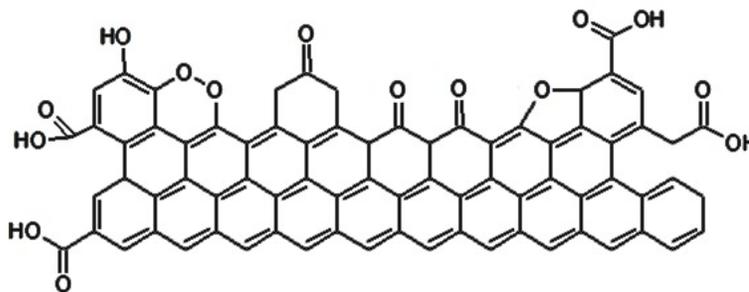
Por otro lado, el anclaje de moléculas tipo alcoxisilano ha demostrado ser un método eficiente para la introducción de grupos funcionales que afecta la distribución de pKa de la superficie y permite la introducción de especies que puedan interactuar específicamente con iones de metales disueltos en solución.

En las Figuras 3.16 (a-c) se representa la modificación de la superficie del sólido de partida (OMC).

a)



b)



c)

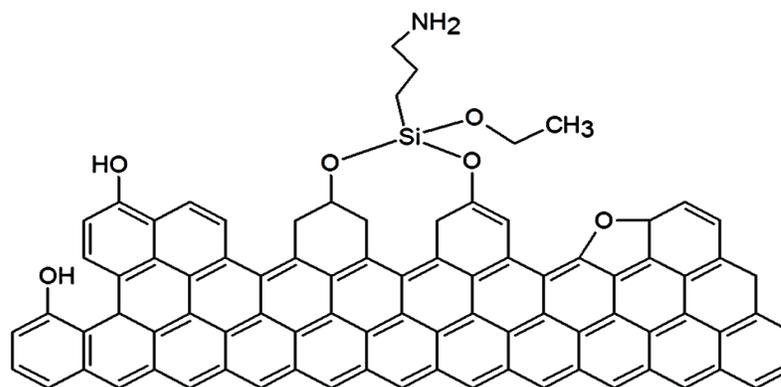


Figura 3.16. Modificación de los grupos superficiales de, (a) OMC (b) OMCox y (c) OMC-NH₂.

3.3.3. Espectroscopia FTIR

Los resultados obtenidos en la espectroscopia IR son consistentes con los grupos determinados mediante la titulaciones de Boehm, en los espectros que se presentan en la Figura 3.17 (a-c), se presentan las bandas obtenidas por el sólidos de partida GAC, SBA-15 y OMC, y sus respectivas modificaciones.

La espectroscopia infrarroja fue usada para evaluar los cambios en la composición química de la superficie de los sólidos, dado por los diferentes tratamientos a los que fueron sometidos. Los espectros IR (Figura 3.17) presentan picos característicos para sólidos carbonosos y silíceos: en el carbón activado oxidado se observa un incremento de la intensidad de las bandas obtenidas desde el sólido GAC; las bandas de interés que fueron encontradas en los espectros son, la primera está ubicada entre 3700 y 3100 cm⁻¹ asociada con vibraciones de estiramiento del grupo O-H en grupos funcionales como alcoholes y ácidos carboxílicos. La presencia de diferentes bandas de baja intensidad

alrededor de $2950\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ en ambos espectros sugiere la existencia de estructuras -CH_3 o $\text{-CH}_2\text{-}$ de especies alifáticas. La banda en $1300\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ es asignada a estructuras tipo éteres, epóxidos y fenoles. A 2908 cm^{-1} se presenta una banda asociada a grupos ácido carboxílico, carbonilos y agua quimisorbida. A 1527 cm^{-1} se presenta una banda asociada a grupos quinona y en 1709 cm^{-1} asociada a vibraciones de estiramiento del grupo C-OH de alcoholes [29].

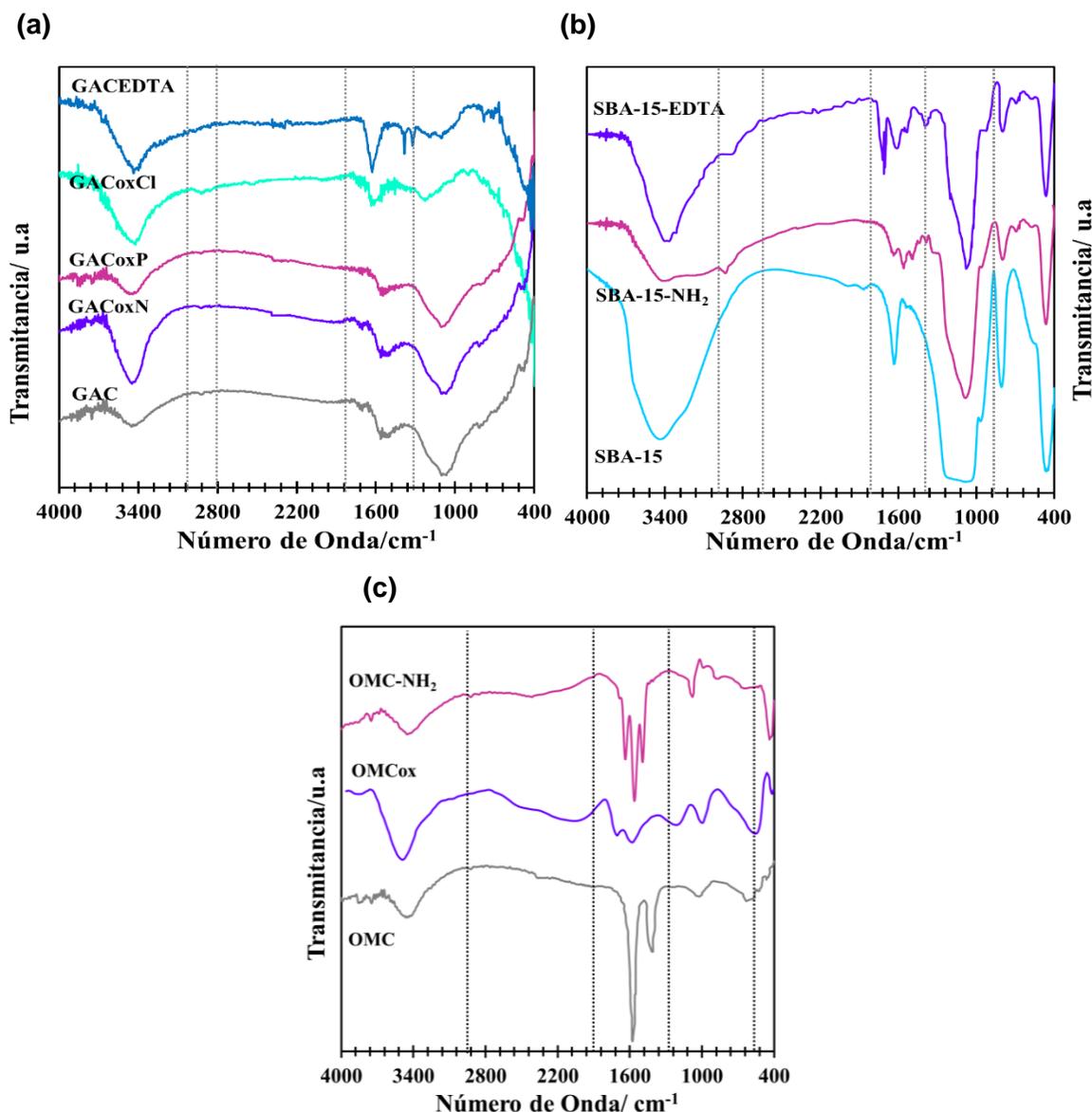


Figura 3.17 Espectro infrarrojo de los sólidos para (a) serie de carbones activados, (b) serie de sílices mesoestructuradas y (c) sólidos mesoporosos organizados.

En las sílices mesoestructuradas se evidencian ciertas bandas de interés. Por ejemplo la banda entre 460 y 1100cm^{-1} , está asociada a vibraciones de estiramiento de enlaces Si-O-Si, esta banda es típica de redes condensadas de silicio. Una segunda banda más ancha e intensa es observada entre 2800 a 3600cm^{-1} , esta banda es asociada con vibraciones de estiramientos del grupo OH de los grupos silanol de la SBA-15 mientras que en la SBA-15-NH₂ esta banda decrece debido a que el anclaje del 3-aminopropiltrióxido de silano se lleva a cabo mediante los grupos silanol. Este comportamiento es corroborado con la banda ubicada en 1600cm^{-1} , la cual es asociada a la vibración de flexión del grupo NH₂, lo cual indica la presencia de una amina primaria. Otra evidencia del anclaje de la molécula APTES sobre la superficie de la SBA-15 está dada por la banda ubicada entre 2870 y 2490cm^{-1} la cual es asociada a vibraciones de estiramiento simétricos y asimétricos de enlaces C-H de la cadena propil [32]. Para la SBA-15-EDTA es posible observar bandas ubicadas en 1620 cm^{-1} correspondiente a modos vibracionales de los grupos amino, así como la banda ubicada en 2930cm^{-1} correspondiente a modos vibracionales de estiramiento de los grupos -CH₂, al igual que para la SBA15-NH₂, las bandas correspondientes a Si-OH disminuyen su intensidad debido a la sustitución de los grupos silanol por la moléculas ancladas a la superficie [52].

Los espectros IR (Figura 3.17 (c)) presentan los picos característicos para sólidos mesoporosos carbonosos obtenido a partir de fenol y formaldehído: se observan cuatro regiones de interés, para el OMC de partida se observan dos bandas de interés ubicadas en 1605 y 1450 cm^{-1} son características de los materiales de carbono. La banda a 1605 cm^{-1} es asociada a vibraciones de estiramiento del enlace carbono-carbono en estructuras multisustituidas y estructuras de anillos aromáticos [33]. El espectro de FT-IR del OMC modificada con 3-aminopropiltrióxido de silano se observan claramente los picos debido a los enlaces Si-O- (1068 y 416 cm^{-1}) y enlaces CH (2964 cm^{-1}). Este espectro presenta picos cercanos a 1600cm^{-1} , la cual es asociada a la vibración de flexión del grupo NH₂ [53].

Conclusiones

- Se han caracterizado químicamente tres series de sólidos preparados a partir de carbones activados, SBA-15 y sólidos mesoporosos carbonosos y sus respectivas modificaciones, las cuales han alterado las características químicas de los sólidos

de partida, por ejemplo mediante el análisis de las curvas de TGA-MS del sólido de partida y sus modificaciones se puede observar que los sólidos oxidados del conjunto de muestras carbonosas evidencian una pérdida más pronunciada de masa a temperaturas por debajo de los 200°C, esta pérdida es atribuida a las propiedades higroscópicas de los sólidos, que aumenta con la inclusión de grupos hidrofílicos. Es decir, la presencia de grupos superficiales oxigenados puede ser relacionada con el contenido de humedad del sólido, incrementando el carácter hidrofílico de la superficie del carbón activado y OMC.

- La pérdida de masa por encima de 200 °C corresponde a la degradación de los grupos superficiales a temperaturas diferentes, evidenciando la distinta estabilidad para cada grupo. A bajas temperaturas la desorción de CO₂ y CO está asociada con la presencia de grupos ácidos carboxílicos, lactonas y anhídridos carboxílicos, mientras que a altas temperaturas indican la presencia de grupos tipo fenol y carbonilo.
- El análisis de los datos tanto de titulación Boehm como de la titulación potenciométrica permitió observar el cambio en la distribución de los grupos superficiales ácidos y básicos debido a las modificaciones realizadas a los sólidos. La oxidación con las diferentes soluciones empleadas da como resultado el aumento del número de grupos ácidos para los tres sólidos (GACoxN, GACoxP y GACoxCl). Por otra parte, se evidencia la reducción en los sitios básicos, eso puede ser justificado debido a que el incremento del contenido de grupos oxigenados disminuye la densidad electrónica de los planos basales y por lo tanto reduce la basicidad de la superficie del carbón. Las reacciones de oxidación que ocurren en la superficie de los carbones activados asemejan a las reacciones de oxidación de moléculas poliaromáticas. El punto de carga cero de los sólidos se modifica con el cambio en la concentración de los grupos superficiales promovida por cada tratamiento, es decir una mayor cantidad de grupos ácidos como en el caso de los sólidos GACoxN y OMCox dará paso a un pH_{PCC} ácido, en este caso 3,4. y 3.6 respectivamente

- En cuanto a la SBA-15 se observa que el anclaje de las moléculas APTES y EDTA modificaron las propiedades químicas del sólido de partida, obteniendo sólidos con distribuciones de pKa mas heterogéneas.

Bibliografía

1. Silvestre-Albero, A.; Gonçalves, M.; Itoh, T.; Kaneko, K.; Endo, M.; Thommes, M. Rodríguez-Reinoso, F.; Silvestre-Albero, J. Well-defined mesoporosity on lignocellulosic-derived activated carbons. *Carbon*. **2012**. 50: 66–72.
2. Saini, V.K.; Andrade, M.; Pinto, M.L.; Carvalho, A.P.; Pires, J. How the adsorption properties get changed when going from SBA-15 to its CMK-3 carbon replica. *Sep. Purif. Tech.* **2010**. 75: 366–376.
3. Treviño-Cordero, H.; Juárez, L.; Mendoza, D.; Hernández, V.; Bonilla, A; Montes-Morán, M. Synthesis and adsorption properties of activated carbons from biomass of *Prunus domestica* and *Jacaranda mimosifolia* for the removal of heavy metals and dyes from water. *Ind Crop Prods.* **2013**. 42: 315-323.
4. Ashish, S.; Aniruddha, M.; Prathmesh, S.; Dattatraya, P.; Prakash, R.; Mansing, A.; Sanjay, K. Removal of Bi (III) with Adsorption Technique Using Coconut Shell Activated Carbon. *Chinese J Chem Eng.* **2012**. 20:768-775.
5. Lebeau, B.; Gaslain, F.; Fernandez-Martin, C.; Babonneau F. Chapter 11: Organically Modified Ordered Mesoporous Siliceous Solids. In: *Ordered Porous Solids* Elsevier. **2009**.
6. Onida, B.; Fiorilli, S.; Camarota, B.; Perrachon, D.; Bruzzoniti, M.C. Acidic functional groups incorporated in ordered mesoporous materials: a comparison among different host matrices Zeolites and Related Materials: Trends, Targets and Challenges Proceedings of 4th International FEZA Conference A. Gédéon, P. Massiani and F. Babonneau (Editors) © Elsevier. **2008**.
7. Smith, J.L.; Herman, R.G.; Klier, K. Ion exchange, core-level shifts, and bond strengths in mesoporous solid acid SBA-15 *Studies in Surface Science and Catalysis*. 158J. P. Nachtigall (Editors) Elsevier. **2005**.
8. Yang, Y.; Sayari, A. SBA-15 templated-ordered mesoporous carbon: effect of SBA-15 Microporosity *Studies in Surface Science and Catalysis*. 156. Jaroniec and A. Sayari (Editors) Elsevier. **2005**.
9. Goertzen, S.; Thériault, K.; Oickle, A.; Tarasuk, A.; Andreas, H. Standardization of the Boehm titration. Part I. CO₂ expulsion and end point determination. *Carbon*. **2010**. 48: 1252–1261.
10. Kim, Y.; Yang, S.; Lim, H.; Kim, T.; Park, C. A simple method for determining the neutralization point in Boehm titration regardless of the CO₂ effect. *Carbon*. **2012**. 50:3315-3323.
11. Radovic, L.; Moreno-Castilla, C.; Rivera-Utrilla, J. Carbon Materials as Adsorbents in Aqueous Solutions. In *Chemistry and Physics of Carbon. A Series of Advances*. New York: Ed Marcel Dekker. **2001**. pp. 293-297

12. Bandosz T.; Ania C. Surface chemistry of activated carbons and its characterization. En: Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation. New York. Elsevier. **2006**. pp 160-229.
13. Jagiello J.; Bandosz T.; Putyera K.; Schwarz J.; Determination of proton affinity distribution for chemical systems in aqueous environments using a stable numerical solution of the adsorption integral equation. J.Col.Interface Sci. **1995**. 172: 341-346.
14. Jagiello J. Stable Numerical Solution of the Adsorption Integral Equation usisng Splines. Langmuir.**1994**. 10: 2778-2785.
15. Contescu A.; Contescu C.; Putyera K.; Schwarz J. Surface Acidity of Carbons characterized by their continuous pK distribution and Boehm titration. Carbon. **1997**. 35(1): 83-94.
16. Bandosz T.; Jagiello J.; Contescu, C.; Schwarz, J. [Characterization of the surfaces of activated carbons in terms of their acidity constant distributions](#). Carbon. **1993**. 31(7): 1193-1202
17. Contescu C.; Jagiello J.; Schwarz J. Heterogeneity of Proton Binding Sites at the Oxide/Solution Interface. Langmuir. **1993**. 9:1754-1765.
18. Contescu, C.; Popa, V.; Miller, J.; Ko E.; Schwarz J. Proton Affinity distribution of TiO₂-SiO₂ and ZrO₂-SiO₂ mixed oxides and their relationship to catalyst activities for 1-butene isomerization. J.Catal. **1995**, 157(1): 244-258.
19. Contescu, C.; Popa, V.; Schwarz J. Heterogeneity of Hydroxyl and Deuteroyl Groups on the Surface of TiO₂ Polymorphs. J.Coll..Interface Sci. **1996**. 180, 149-161.
20. Noh, J.S.; Schwarz, J.A. Effect of HNO₃ treatment on the surface acidity of activated carbons. Carbon. **1990**. 28(5): 675-682.
21. Figueiredo, J.; Pereira, M.F.R.; Freitas, M.M.A.; Orfao, J.J.M. Modification of the surface chemistry of activated carbons. Carbon. **1999**. 37:1379–1389.
22. Figueiredo, J.; Pereira, M.F.R. The role of surface chemistry in catalysis with carbons. Catalysis Today. **2010**. 150:2-10.
23. Haydar, S.; Moreno-Castilla, C.; Ferro-Garcia, M.A.; Carrasco-Marin, F.; Rivera-Utrilla, J.; Perrard, A.; Joly, J.P. Regularities in the temperature-programmed desorption spectra of CO and CO₂ from activated carbons. Carbon, **2000**. 38: 1297-1308.
24. Salame, I.; Bandosz, T. Surface Chemistry of Activated Carbons: Combining the Results of Temperature-Programmed Desorption, Boehm, and Potentiometric Titrations. J.Coll..Interface Sci. **2001**. 240:252–258.
25. Schmidt, W.; Schüth, F.; Weidenthaler, C. Diffraction and Spectroscopy of Porous Solids. En Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition) From Elements to Applications Volume 5: Porous Materials and Nanomaterials. Elsevier. **2013**. pp. 1-24.
26. Tansel B.; Nagarajan P. SEM study of phenolphthalein adsorption on granular activated Carbon Advances in Environmental Research. **2004**. 8: 411–415.
27. Burg P.; Cagniant D. Characterization of Carbon Surface Chemistry En:Chemistry and Physiscs of carbon. New York: Taylor & Francis Group. **2008**. pp 29-172

28. H.P. Boehm. Chemical Identification of Surface Groups. *Adv Catal.* **1966**. 16: 179–274.
29. Kohl, S.; Drochner, A.; Vogel, H. Quantification of oxygen surface groups on carbon materials via diffuse reflectance FT-IR spectroscopy and temperature programmed desorption. *Catal Today.* **2010**. 150(1-2): 67-70.
30. Abdullah, N.; Osman, N.; Hasan, R.M. Chelating Agents Role on Thermal Characteristics and Phase Formation of Modified Cerate-Zirconate via Sol-gel Synthesis Route. *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2012**,7: 9401 – 9409.
31. Nielsen, L.; Bandosz, T. Analysis of the Competitive Adsorption of Pharmaceuticals on Waste Derived Materials. *Chemical Engineering Journal.* **2015**,287:139-147.
32. Ojeda-López, R.; Pérez-Hermosillo, I.; Esparza-Schulz, M. Cervantes-Urbe, A.; Domínguez-Ortiz, A. SBA-15 materials: calcination temperature influence on textural properties and total silanol ratio. *Adsorption.* **2015**, 21(8): 659–669.
33. Kozlova, S.; Kirik, S. Post-synthetic activation of silanol covering in the mesostructured silicate materials MCM-41 and SBA-15. *Microporous and Mesoporous Materials.* **2010**.133:124–133.
34. Gorgulho, H.; Mesquita, J.; Goncalves, F.; Pereira, M.; Figueiredo, J. Characterization of the surface chemistry of carbon materials by potentiometric titrations and temperature-programmed desorption. *Carbon.* 46(12):1544-1555.
35. Almeida, L.; Castro, A.; Mendonca, J. Characterization of acid functional groups of carbon dots by nonlinear regression data fitting of potentiometric titration curves. *Applied Surface Science.* **2016**.370: 486–495.
36. Domínguez, C.; Ocón, P.; Quintanilla, A.; Casas, J.; Rodríguez, J. Highly efficient application of activated carbon as catalyst for wet peroxide oxidation, *Applied Catalysis B: Environmental.* **2013**, 140: 663– 670
37. Pinho, M.; Silva, A.; Fathy, N.; Attia, A.; Gomes, J. Activated carbon xerogel–chitosan composite materials for catalytic wet peroxide oxidation under intensified process conditions, *Journal of Environmental Chemical Engineering* . **2015**. 3: 1243-1251.
38. Long, X.; Cheng, H.; Xin, Z.; Xiao, W.; Li, W.; Yuan W. Adsorption of Ammonia on Activated Carbon from Aqueous Solutions, *Environmental progress.* **2008**, 27: 225-233
39. Chena, C.; Li, X.; Tonga, Z.; Li, Y.; Li, M. Modification process optimization, characterization and adsorption property of granular fir-based activated carbon, *Applied Surface Science.* **2014**, 315: 203–211.
40. Bach, A.; Semiat, R. The role of activated carbon as a catalyst in GAC/iron oxide/H₂O₂ oxidation process. *Desalination.* **2011**.273:57-63
41. Ailing, R.; Peng H.; Bin G.; Jing H.; Bei L. Surface oxidation of activated carbon pellets by hydrogen peroxide for preparation of CO₂ adsorbent, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry.* **2014**, 20: 2130–2137.
42. Gómez-Serrano, V.; Acedo-Ramos, M.; López-Peinado, A.; Valenzuela-Calahorra, C. Oxidation of activated carbon by hydrogen peroxide; Study of surface functional groups by FTIR. *Fuel.* **1994**, 73: 387-395.

43. Adedeji A.; Yun Hui L.; Young Min J. Surface oxidation of activated carbon pellets by hydrogen peroxide for preparation of CO₂ adsorbent, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. **2014**, 20: 2130–2137.
44. Vasu, E. Surface Modification of Activated Carbon for Enhancement of Nickel(II) Adsorption, *E-Journal of Chemistry*. **2008**, 5: 814-819.
45. Almeida L. A.; Castro, A.; Mendoça, F.; Mesquita, J. Characterization of acid functional groups of carbon dots by nonlinear regression data fitting of potentiometric titration curves, *Applied Surface Science*. **2016**, 370: 486–495.
46. Van Der Elik, M.; Verbree, M.; Voskamp, A. F.; Van Bekkum, H.; Vinke, P. Modification of the surfaces of a gas activated carbon and a chemically activated carbon with nitric acid, hypochlorite, and ammonia, *Carbon*. **1994**, 32: 675-686.
47. Izquierdo, M.; Gabaldón, C; Marzal, P. Modeling of the effect of EDTA on copper(II) biosorption onto *Posidonia oceanica* waste in batch and fixed-bed systems, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. **2014**, 45: 665–673.
48. Repo, E.; Koivula, R.; Harjula, R.; Mika, S. Effect of EDTA and some other interfering species on the adsorption of Co(II) by EDTA-modified chitosan, *Desalination* **2013**, 321: 93–102.
49. Chena, W.; Pana, L.; Chenb, L.; Yua, Z.; Wanga, Q.; Yana,; C. Comparison of EDTA and SDS as potential surface impregnation agents for lead adsorption by activated carbon, *Applied Surface Science*. **2014**, 309: 38–45.
50. Zhu, H.; Yang, X.; Mao, Y.; Chen, Y.; Long, X.; Yuan, W. Adsorption of EDTA on activated carbon from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*. **2011**, 185: 951–957.
51. Afkhami, A.; Madrakian, T.; Amini, A.; Karimi, Z. Effect of the impregnation of carbon cloth with ethylenediaminetetraacetic acid on its adsorption capacity for the adsorption of several metal ions, *Journal of Hazardous Materials*. **2008**, 150: 408–412.
52. Kim, S.; Park, S.; Han, Y.; Choi, J.; Park J. Adsorption of Co(II) and Mn(II) Ions on Mesoporous Silica SBA15 Functionalized with Amine Groups, *Materials Transactions*. **2014**, 55: 1494 to 1499.
53. Chena, C.; Li, X.; Tonga, Z.; Li, Y.; Li, M. Modification process optimization, characterization and adsorption property of granular fir-based activated carbon, *Applied Surface Science*. **2014**, 315: 203–211

Capítulo 4 Calorimetría de Inmersión en la Caracterización energética de Sólidos Porosos

4.1. Caracterización Calorimétrica.

Para estudio y comprensión del proceso de adsorción en una interfase líquido-sólido se debe conocer las propiedades texturales (área superficial y porosidad) y químicas del adsorbente (tipo y densidad de grupos superficiales, pH_{PCC} , entre otras) [1], igualmente es necesario conocer cómo se comporta el sólido en un medio líquido, considerando que algunos cambios en la textura pueden ocurrir cuando el adsorbente se sumerge en un líquido puro o una solución. Por esta razón, es necesario utilizar métodos especiales que proporcionen información directa sobre las interacciones particulares líquido-sólido. La microcalorimetría de inmersión se ha empleado con este propósito. La información energética que ofrece la técnica está basada en el trabajo de Pouillet (1822), en donde se encuentra que la inmersión de un sólido insoluble (arena) en un líquido como el agua es un proceso exotérmico medible [2].

El parámetro que se evalúa mediante la microcalorimetría de inmersión es la entalpía de inmersión, ΔH_{inm} . [1,3-5]. La entalpía de inmersión es definida como el cambio de energía, a temperatura y presión constante, cuando la superficie del sólido es completamente inmerso en un líquido de mojado en el cual el sólido es insoluble y no reacciona. Si la técnica se utiliza correctamente, la calorimetría de inmersión puede ser una técnica versátil, sensible y precisa que tiene muchas ventajas para la caracterización de sólidos porosos.

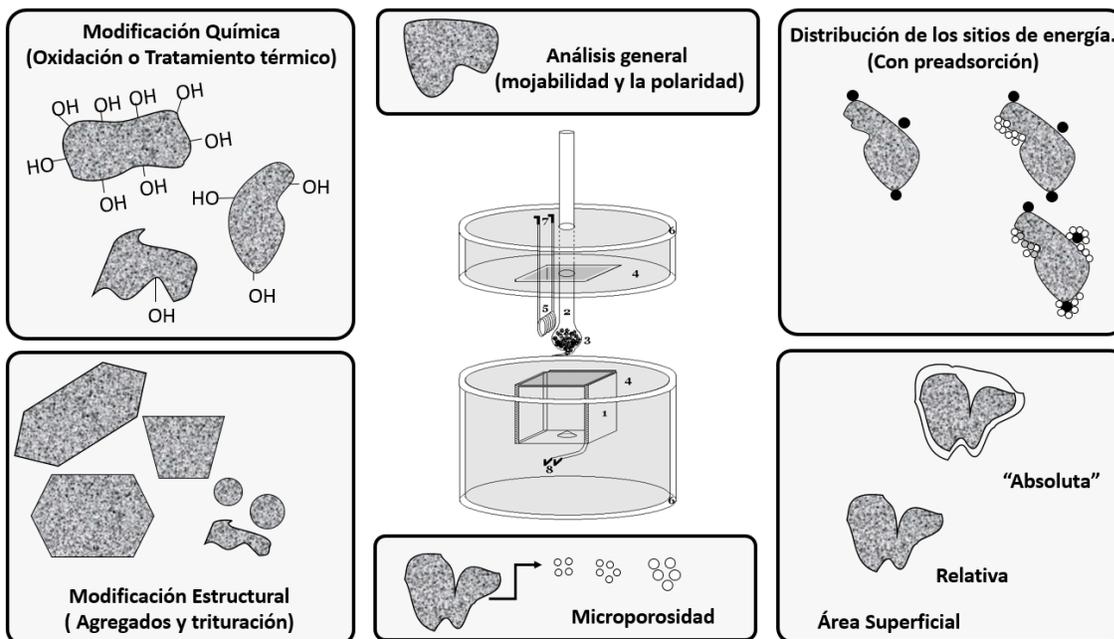


Figura 4.1. Aplicaciones de la Microcalorimetría de Inmersión. Tomado y Modificado de [2]

La versatilidad de la calorimetría de inmersión se debe a que cambios en el área superficial, la química superficial, o microporosidad dará lugar a un cambio en la energía de la inmersión.

Las interacciones entre las moléculas del líquido de mojado y el sólido pueden ser de tipo físico o químico, para las físicas se obtiene una cantidad de energía menor a la que se genera cuando se involucran reacciones químicas con el líquido de mojado. Las posibles utilidades de la técnica se representa en la Figura 4.1, y a continuación se comentan con mayor detalle algunas de estas:

- Comparación de áreas superficiales: La información energética obtenida de la microcalorimetría de inmersión es proporcional a la magnitud de área superficial disponible. La elección del líquido de inmersión es importante ya que se debe evitar la interacción específica entre los grupos superficiales y las moléculas del líquido, así como un tamaño molecular adecuado para el ingreso a los microporos. Por ejemplo, para carbones activados, el benceno es una buena opción. Así la energía de inmersión del sólido en estudio se compara con la de un sólido no poroso de

composición química similar y de área superficial conocida (normalmente determinada por sortometría), que se utiliza como referencia.

Como se mencionó anteriormente, los efectos térmicos resultantes de sumergir un sólido en un solvente apolar como el benceno, están relacionados únicamente con la formación de una capa de moléculas sobre el sólido y por tanto los con parámetros superficiales [6]. A partir del modelo desarrollado por Dubinin y Stoeckli, se demostró que en un sólido microporoso, la entalpía de inmersión se define como [6-9]:

$$\Delta H_i(T) = \int_0^1 q^{\text{net}}(T, \theta) d\theta \quad (4.1)$$

Donde q^{net} es el calor de adsorción.

Por otro lado, Stoeckli estableció la relación entre la entalpía de inmersión de carbones activados en diversos líquidos orgánicos y los parámetros obtenidos por la adsorción de vapores de los mismos líquidos sobre el sólido. Esta relación es descrita por la ecuación de Stoeckli y Krahenbühl [10]:

$$-\Delta H_i = \frac{\beta E_0 W_0 \sqrt{\pi} (1 + \alpha T)}{2V_m} \quad (4.2)$$

Donde β es el coeficiente de afinidad del adsorbato, E_0 , es la energía libre característica de la adsorción del vapor de referencia, W_0 , es el volumen total de microporos del sólido, α es el coeficiente de expansión térmica a temperatura T y V_m es el volumen molar del líquido [10]. Cuando la ecuación anterior se aplica directamente a sólidos que tienen una pequeña superficie externa, la entalpía experimental (ΔH_{exp}) contiene una contribución debida a la superficie externa (S_{ext}) [10-14].

$$\Delta H_{i \text{ exp}} = \Delta H_i + h_i S_{\text{ext}} \quad (4.3)$$

Donde h_i , es entalpía de inmersión específica de una superficie abierta no porosa.

- La microporosidad: La microcalorimetría de inmersión permite caracterizar la microporosidad de tres formas distintas, al ajustar el estado inicial de la muestra y el tamaño molecular del líquido de inmersión, así: (i) Cuando se utiliza un sólido con una pre-cobertura progresiva de las moléculas de interés, es posible obtener

una curva que revelan el llenado de microporos, incluso a muy bajas presiones relativas; (ii) cuando el tamaño molecular del líquido de inmersión está cerca de las dimensiones de los microporos, se detecta una difusión retardada del líquido, y por lo tanto una respuesta más lenta del microcalorímetro; (iii) Cuando se utiliza un conjunto de líquidos de inmersión, con un rango apropiado de tamaños moleculares y formas (moléculas aromáticas planas o voluminosas) la energía de la inmersión depende directamente de la extensión de la difusión de la molécula en la red porosa [2].

- La modificación Química (Polaridad e hidrofobicidad): La microcalorimetría de inmersión permite obtener una primera aproximación de la química superficial del sólido, por ejemplo en términos de su afinidad a solventes polares o no polares. La polaridad del sólido se considera como la fuerza del campo electrostático, F , de la superficie. Este campo interactúa con dipolos permanentes o inducidos de moléculas adsorbidas, mientras que su gradiente interactúa con cuadrupolos permanentes o inducidos. Por lo tanto, la selección de los sistemas de inmersión, difieren principalmente del momento dipolar de las moléculas del líquido de inmersión [2].

La energía de inmersión incrementa con la polaridad de las funciones químicas sobre la superficie del sólido, esta información es útil para evaluar la influencia de tratamientos de modificación de la química superficial (oxidación y tratamientos térmicos), la polaridad de la superficie, y carácter hidrofóbico de la superficie. Por ejemplo, la calorimetría de inmersión en agua permite evaluar la polaridad de la superficie de un sólido, bajo el supuesto que las moléculas de agua interactúan principalmente con los grupos superficiales oxigenados localizados en los sitios polares en los bordes de las capas gráficas [7, 8,15], incluso se ha encontrado que la entalpía aumenta linealmente con la concentración de los sitios ácidos presentes en la superficie del sólido [11,16].

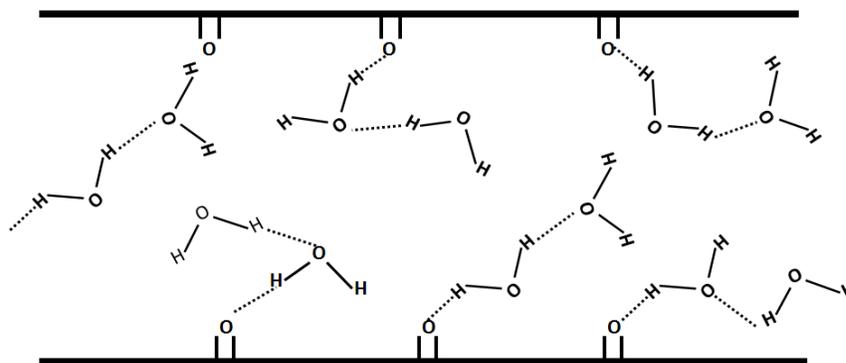
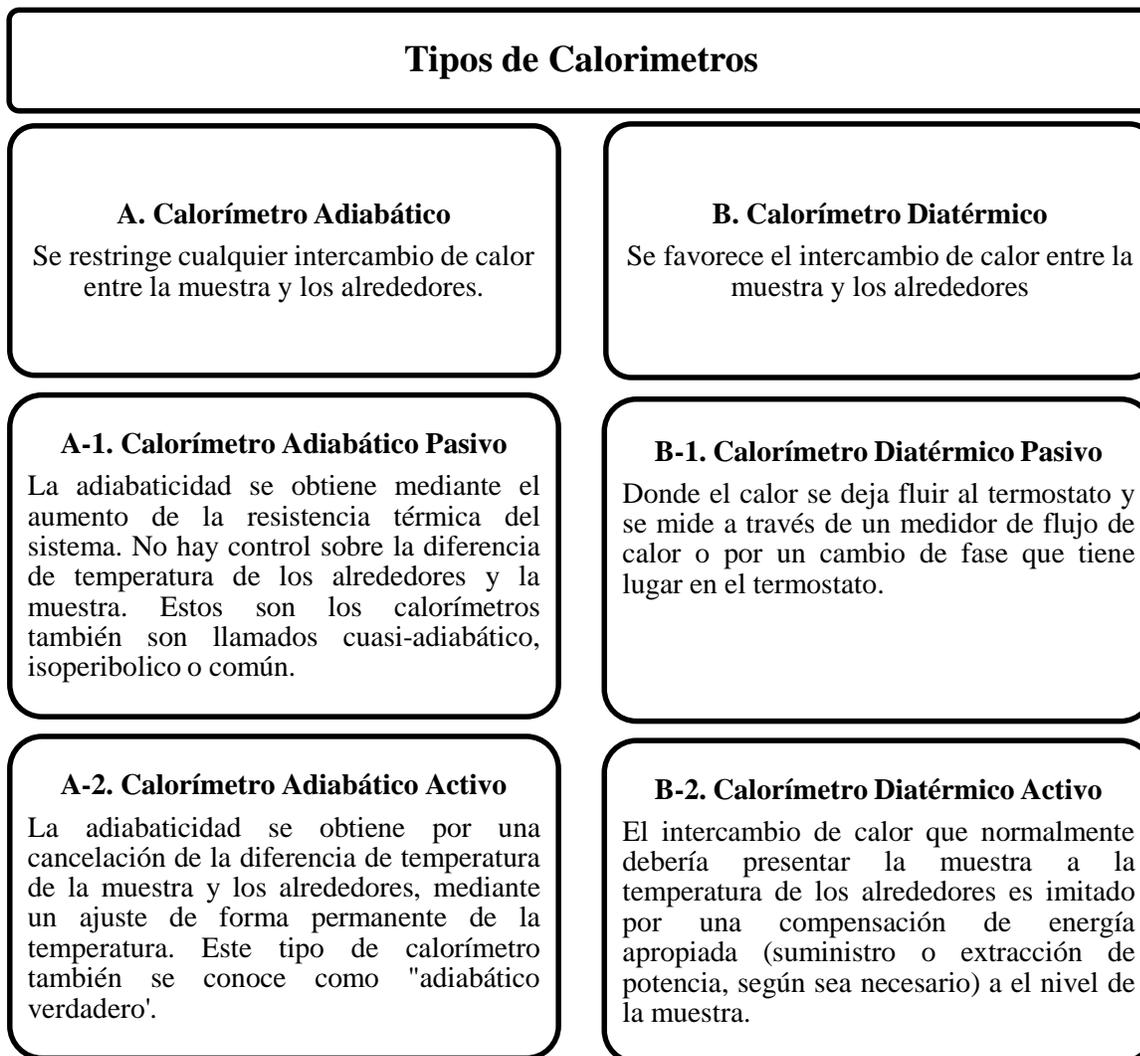


Figura 4.2. Representación de las interacciones de moléculas de agua con grupos funcionales oxigenados sobre la superficie de un carbón activado [17]

Otra modificación que puede ser evaluada por microcalorimetría de inmersión es un cambio en la hidrofobicidad de la superficie, por ejemplo, por oxidación del sólido. La energía de la inmersión en agua aumenta con el grado de oxidación. Así, si la entalpía es mayor, la superficie se considera hidrofílica y si es inferior, la superficie se define como hidrófoba. La proporción de hidrofobicidad/hidrofiliidad de una superficie se puede estimar a partir de la relación de las entalpías de inmersión en un líquido no polar y uno polar, como el CCl₄ y H₂O [15].

4.1.2. Instrumentación Calorimétrica.

Existen cuatro tipos generales de calorímetros de acuerdo con las condiciones de medida, los cuales se resumen en el siguiente esquema [18,19]:



Como se presenta en el esquema anterior dos grandes familias de calorímetros se pueden distinguir: adiabáticos y diatérmicos, que a su vez se dividen en "pasivos" y "activos". Los calorímetros pasivos se basan en la conductividad o el aislamiento de sus materiales, mientras que los calorímetros activos hacen uso del control electrónico de temperatura o de la compensación de potencia para lograr su carácter adiabático o diatérmico [19].

El calorímetro empleado en este trabajo se clasifica como un calorímetro diatérmico pasivo, tipo microcalorímetro de flujo de calor, en cual se favorece la conducción térmica mediante una resistencia térmica pequeña la cual permite el flujo de calor entre la celda y los alrededores, este flujo se detecta mediante sensores. El sistema sensor consiste de termopila. Este tipo de sensores se rigen por el Efecto Seebeck, una propiedad

termoeléctrica descubierta en 1821 por el físico alemán Thomas Johann Seebeck. En este efecto la diferencia de temperatura entre dos materiales metálicos o semiconductores induce un potencial eléctrico [18,19].

En un calorímetro de inmersión el flujo de calor se presenta por una pequeña diferencia de temperatura entre los alrededores y la celda, producto de la inmersión del sólido. La magnitud de la diferencia de temperatura depende de la cantidad de calor liberada por unidad de tiempo, de la conductividad térmica, de la geometría de la celda, del tipo de sensores y los aislantes térmicos del calorímetro.

4.1.3. Tratamiento de datos

El tipo de señal obtenida mediante las termopilas se presenta en la Figura 4.3; en este termograma o potenciograma se evidencia la conducción de calor a los alrededores se observa por el descenso de la señal de potencial después del proceso.

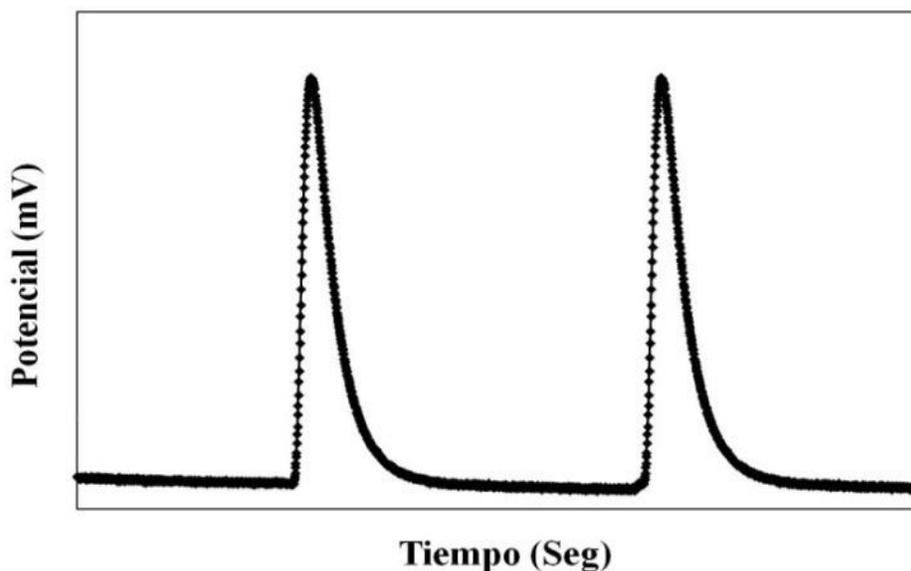


Figura 4.3 Señales típicas obtenidas mediante un calorímetro isotérmico de conducción (Termograma)

La determinación de calor experimental de inmersión se determina mediante la integración de la señal microcalorimétrica, el primer pico corresponde al proceso de inmersión - ruptura de la celda y mojado del sólido y el segundo corresponde al proceso de calibración eléctrica del calorímetro. La calibración eléctrica del equipo se realiza mediante la disipación de un

trabajo eléctrico a través de una resistencia de 100Ω , esta calibración permite calcular dicho trabajo eléctrico, teniendo en cuenta que:

$$W_{\text{Elec}} = \text{Potencial (V)} * \text{Corriente (A)} * \text{Tiempo (s)} \quad (4.4)$$

Al obtener el $W_{\text{Eléctrico}}$ se calcula la constante del calorímetro, la cual corresponde a:

$$\varepsilon = \frac{W_{\text{Eléctrico}}}{\text{Área bajo la curva del pico de calibración}} \quad (4.5)$$

Una vez obtenida la constante del calorímetro se determina la energía de inmersión (j)

$$E_{\text{Inm}} = \varepsilon * \text{Área bajo la curva de Inmersión} \quad (4.6)$$

Y por último se obtiene la entalpía de inmersión (J/g)

$$-\Delta H_{\text{Inm}} = \frac{E_{\text{Inm}}(\text{J})}{\text{peso de la muestra (g)}} \quad (4.7)$$

4.2. Metodología

Los experimentos calorimétricos se realizaron utilizando un calorímetro de conducción de calor tipo Calvet de construcción local, el equipo usa como sensores térmicos termopilas de materiales semiconductores y como depósito de calor un bloque de aluminio en el que se inserta una celda en acero inoxidable de 10 mL de capacidad en la que se colocan 10 mL del solvente (Figura 4.3.) [20,22].

Las condiciones experimentales fueron: la temperatura se fijó en $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. La estabilidad en la señal de la línea base está entre $\pm 2,0\ \mu\text{V}$ durante un periodo aproximado de 2 horas previas a la inmersión. Posteriormente, se realiza el proceso de inmersión y calibración, hasta llegar a la línea de base de nuevo. La constante de calorímetro es $196,6\ \text{W}\cdot\text{V}^{-1}$, para un trabajo eléctrico disipado de aproximadamente $6,0\ \text{J}$, con una sensibilidad de $5,0 \times 10^{-3}\ \text{V}\cdot\text{W}^{-1}$ y una desviación inferior al 2%.

Los líquidos de inmersión utilizados para las caracterizaciones calorimétricas fueron: benceno, agua, etanol y soluciones de HCl, NaOH (0.1 M), NiCl₂, CdSO₄, CoCl₂ de 50 a 500 mg/L.

Para determinar las entalpías de inmersión, 0.100 g del sólido se pesaron en una ampollita de vidrio, entonces la ampollita se introdujo en la celda calorimétrica de acero inoxidable, donde ya se tiene 10ml del líquido de inmersión seleccionado. Y posteriormente se ensambla en el calorímetro dentro del depósito principal de calor. En estas condiciones se captura el potencial eléctrico hasta obtener una línea base (esto puede requerir hasta 2h). La ruptura de la punta frágil de la ampollita se realiza presionando lenta y suavemente la ampollita hacia abajo. Esta ruptura produce un efecto calorimétrico de aproximadamente 5 μ V, lo cual no es significativo en calculo posterior de la entalpía. El cambio en la señal de potencial, producto de la inmersión se captura, hasta que se vuelve a obtener la línea base (esto normalmente requiere aproximadamente 30 minutos), finalmente se realiza la calibración eléctrica del calorímetro. Los experimentos se repitieron cuatro veces para cada solvente mencionado anteriormente [15,20-22].

4.3. Resultados y Análisis de Datos

Las propiedades y aplicaciones de los sólidos adsorbentes en general dependen de su porosidad y de la naturaleza química de la superficie. En los carbones activados es posible encontrar zonas hidrófobas como las capas grafénicas e hidrofílica como los grupos funcionales. Las interacciones no específicas entre una partícula en la fase fluida y los átomos componentes de la superficie de los sólidos están dadas por las fuerzas de London y son altamente dependientes de las propiedades texturales del sólido. De esta manera las capas grafénicas serán responsables por la adsorción de especies no polares. En cuanto al establecimiento de interacciones específicas, estas ocurren por interacciones polares con los grupos superficiales, usualmente de oxígeno en el caso de los carbones activados, actuando como centro de adsorción primaria. Los grupos superficiales son responsables de propiedades como la mojabilidad, el desempeño en la adsorción de diferentes partículas, propiedades catalíticas y eléctricas.

En la actualidad, la investigación en sólidos adsorbentes no está únicamente enfocada hacia la modificación de la química superficial de los sólidos, sino también hacia la

caracterización de estas modificaciones, para obtener un mejor entendimiento de los grupos superficiales presentes en el sólido con el objetivo de optimizar las aplicaciones existentes y ampliar a otras aplicaciones prácticas.

La interacción de iones inorgánicos y moléculas orgánicas con la superficie de carbones activados y sílices mesoestructuradas ha sido estudiada por calorimetría de inmersión con diferencias significantes en los valores de las entalpías de inmersión cuando los materiales son modificados térmica y/o químicamente. En la Tabla 2 se resumen los datos entálpicos obtenidos de inmersión en benceno, agua, etanol, solución de HCl (0.1M), solución de NaOH (0.1M), para todos los sólidos

El benceno como sonda se considerada una molécula orgánica con poca posibilidad de producir interacciones específicas, así como puentes de hidrógeno y uniones polares. En lugar de esto produce interacciones donador-aceptor con electrones π deslocalizados, por esta razón puede ser usado como referencia. De acuerdo con lo anterior, las entalpías de inmersión en los otros líquidos de mojado pueden ser divididas por la del benceno con el objetivo de obtener valores específicos que pueden ser comparados. El objetivo de este estudio es elucidar algunos de los factores que determinan la selectividad y eficiencia de tres tipos de sólidos diferentes como lo son los carbones activados, las sílices mesoestructuradas tipo SBA-15 y carbones mesoporosos organizados, y evaluar los cambios en la superficie por los diferentes tratamientos seguidos.

Tabla 4.1. Entalpías de inmersión de los sólidos en $J.g^{-1}$

Muestra	$\Delta H_{Inm} C_6H_6$	$\frac{\Delta H_{Inm} H_2O}{\Delta H_{Inm} C_6H_6}$	$\frac{\Delta H_{Inm} CH_3CH_2OH}{\Delta H_{Inm} C_6H_6}$	$\frac{\Delta H_{Inm} NaOH}{\Delta H_{Inm} C_6H_6}$	$\frac{\Delta H_{Inm} HCl}{\Delta H_{Inm} C_6H_6}$
	GAC	-106,1	0,469	1,368	0,541
GAC 900	-145,5	0,223	1,021	0,243	0,401
GACoxN	-94,98	0,701	1,523	0,654	0,325
GACoxP	-117,8	0,4789	1,458	0,589	0,387
GACoxCl	-125,3	0,513	1,296	0,759	0,361
GAC-EDTA	-95,30	0,298	1,156	0,823	0,517
SBA-15	-53,36	1,630	2,396	0,694	0,691
SBA-15-NH₂	-19,92	2,503	1,261	1,910	2,714
SBA-15-EDTA	-30,51	2,456	1,542	2,089	1,682
OMC	-72,13	0,269	1,062	0,302	0,691
OMCox	-32,74	2,133	2,278	1,789	1,214
OMC-NH₂	-52,50	0,858	0,938	0,897	1,468

La entalpía de inmersión para ciertas moléculas puede cambiar debido al establecimiento de interacciones específicas entre la superficie del sólido y el líquido de inmersión, de este modo la entalpía de inmersión puede ser usada para evaluar el grado y la naturaleza de la interacción en la interfase sólido-líquido, esta información es útil porque permite establecer la magnitud de la interacción en procesos como la adsorción.

Cuando el sólido es inmerso en agua una cantidad de calor es liberada debido a la interacciones de las moléculas de agua y la superficie del carbón activado, esta liberación de energía es originada por dos procesos distintos, el primero la creación de agregados de moléculas de agua unidos mediante puentes de hidrógeno sobre los sitios primarios de adsorción, y segundo por la dispersión de la moléculas de agua sobre sitios de adsorción sin oxígeno sobre la superficie carbonosa. Los dos procesos tienen contribuciones energéticas significativamente diferentes porque su naturaleza no es la misma. La modificación con soluciones de agentes oxidantes y el anclaje de moléculas son procedimientos efectivos y viables para diseñar las propiedades químicas de los sólidos para aplicaciones específicas. Mediante la comparación de las entalpías de inmersión en benceno y los otros solventes y soluciones se busca estudiar las características obtenidas tras los procesos de modificación de los diferentes sólidos obtenidos y se encuentra que:

- i) Para todos los sólidos, la entalpía de inmersión en benceno varía linealmente con el área superficial, dados los efectos de restricción a la difusión por la inclusión de grupos superficiales mediante los distintos tratamientos (ver Figura 4.4). La misma tendencia es observada en carbones activados y sílices; los valores para la inmersión en benceno son menores para los sólidos funcionalizados. El menor valor de entalpía de inmersión del conjunto de sólidos es de $-19,9 \text{ Jg}^{-1}$ para el sólido con menor área superficial que es la SBA-15- NH_2 , lo cual evidencia el bloqueo de la porosidad por la inclusión de los grupos funcionales en la superficie, y posible destrucción de la porosidad [19,22]. Además se observa un máximo valor de entalpía de inmersión para el sólido GAC900, donde se han retirado la mayoría de grupos superficiales, obteniéndose un valor de la interacción entre la superficie carbonosa y la molécula benceno, la cual estará dominada por fuerzas de dispersión las cuales son consideradas como interacciones no específicas [23].

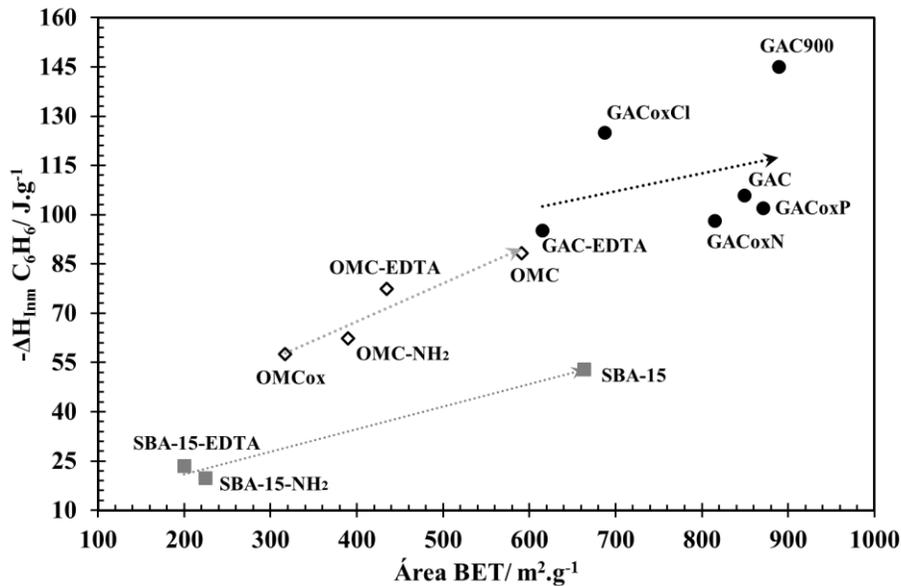


Figura.4. 4. Correlación entre el área superficial B.E.T y la entalpía de inmersión en benceno

- ii) Por otro lado las contribuciones entálpicas de los sitios de mayor energía en la superficie darán lugar a interacciones específicas si la molécula sonda tiene un alto momento dipolar y/o grupos funcionales susceptibles de interactuar con la superficie y por lo tanto la energía liberada puede relacionarse con establecimiento de dichas interacciones específicas tales como puentes de hidrógeno (o intercambio iónico) entre los sitios y las partículas polares adsorbidas sobre la superficie del sólido [24]

Los sitios específicos suelen ser grupos superficiales que contienen oxígeno (o nitrógeno como en el caso de la SBA-15), los cuales se ubican en los bordes de las aperturas de los poros o en defectos de la capas grafénicas en la estructura del carbón. Por lo tanto la diferencia de la entalpía de inmersión en una molécula polar como el agua es un indicativo del cambio en la química superficial de los sólidos, producto de los tratamientos a los que es sometido el sólido original, es decir, al desarrollo (oxidación y anclaje de EDTA y APTES) o desorción de los grupos superficiales presentes en el sólido, los cual se puede relacionar con el pH en el punto de carga cero como se observa en la Figura 4.5 [25].

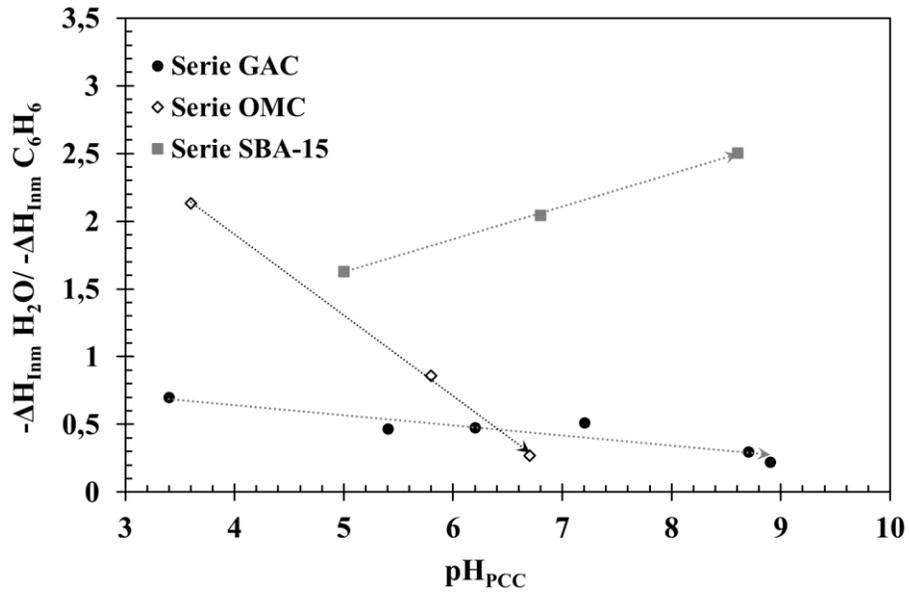


Figura.4.5. Correlación entre el pH_{PCC} y el cociente entre las entalpías de inmersión de agua y benceno

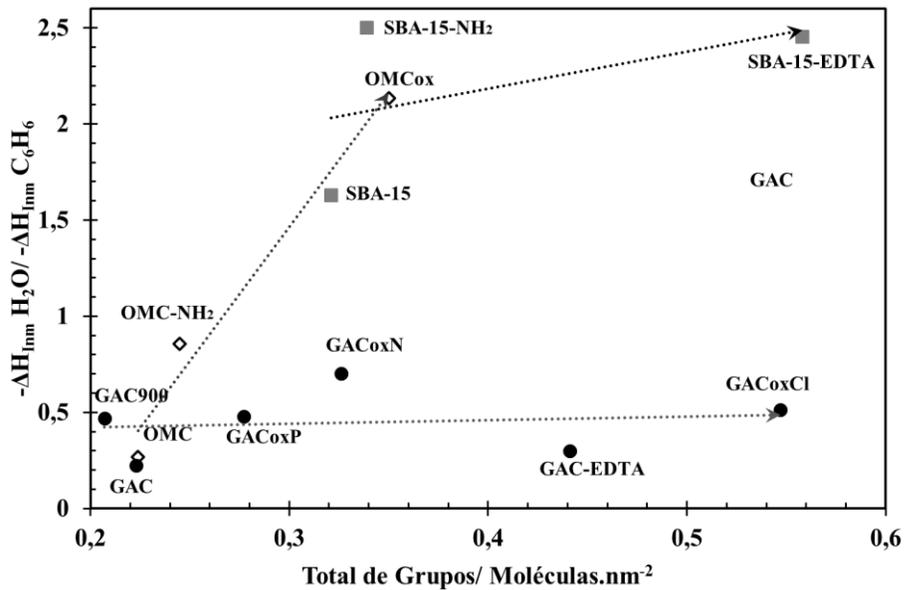


Figura.4.6. Correlación entre el total de grupos superficiales y el cociente entre las entalpías de inmersión de agua y benceno

La Figura 4.6 presenta la correlación entre el factor hidrofílico de los sólidos y la densidad total de grupos evaluados por titulación Boehm, se observa que para los carbones activados, el sólido GAC900 presenta un menor grado de interacción con el agua (relación de comparación 0,223) de acuerdo con su carácter hidrofóbico y la menor cantidad de grupos superficiales. Por otro lado,

la incorporación de grupos funcionales superficiales oxigenados aumenta el carácter hidrofílico de la superficie del sólido, por tanto se observa un marcado aumento en la entalpía de inmersión en agua (GACoxCl con una relación de comparación de 0,513), un comportamiento similar se observa para la serie OMC. En el caso de la SBA-15 se evidencia un mayor efecto, debido a la presencia de grupos silanol capaces de interactuar con las moléculas de agua. Tanto en los sólidos carbonosos como en las sílices los sitios primarios de adsorción del agua sobre la superficie del sólido pueden actuar como sitios secundarios para la adsorción mediante puentes de hidrógeno [26].

En el caso de la SBA-15, el efecto entálpico proviene de la formación de puentes de hidrógeno entre las moléculas de agua y los grupos silanoles, sin embargo la entalpía de inmersión en agua disminuye en la SBA-15-NH₂ por la reducción de grupos silanol accesibles para las interacciones polares debido a un efecto de apantallamiento por las moléculas de APTES ancladas a la superficie de la SBA-15 presencia de cadenas carbonadas y el efecto hidrófobo que esto implica [27].

- iii) La entalpía de inmersión de los sólidos en etanol es mayor que la de agua (excepto para el sólido SBA-15-NH₂) a pesar que el momento dipolar del etanol es menor que el del agua. Para los sólidos carbonosos, la incorporación de grupos superficiales oxigenados por el tratamiento con las soluciones oxidantes produce un incremento en la entalpía de inmersión en agua y etanol esto se debe a la suma de varios efectos. Primero, se debe considerar que el etanol se usa como una molécula sonda de carácter anfifílicos, con la capacidad de interactuar con la superficie hidrofóbica e hidrofílica de los sólidos. De acuerdo con esto, es posible observar como la interacción entre el etanol y la superficie de los carbones activados aumenta levemente de GAC900 (1,021) hasta GACoxN (1,523) lo que sugiere que el calor de interacción entre las dos fases (carbón activado-alcohol), debe ser definida por las interacciones de la superficie netamente carbonosa y el alcohol, es decir mediante interacciones de dispersión dadas por la cadenas del hidrocarburo, mientras que la interacción entre los grupos superficiales oxigenados y el alcohol tiene un

menor efecto sobre la entalpía global. En la Figura 4.7 se observa como el comportamiento de las sílices se diferencia de los sólidos de matriz carbonosa, debido al estableciendo interacciones más fuertes que aquellas que son establecidas con agua o benceno, por tanto se obtiene un valor de entalpía mayor para la SBA-15. La menor entalpía para el sólido SBA-15-NH₂ es debida a las restricciones de difusión debido a la inclusión de grupos aminos y disminución en el área accesible para las moléculas de etanol [28].

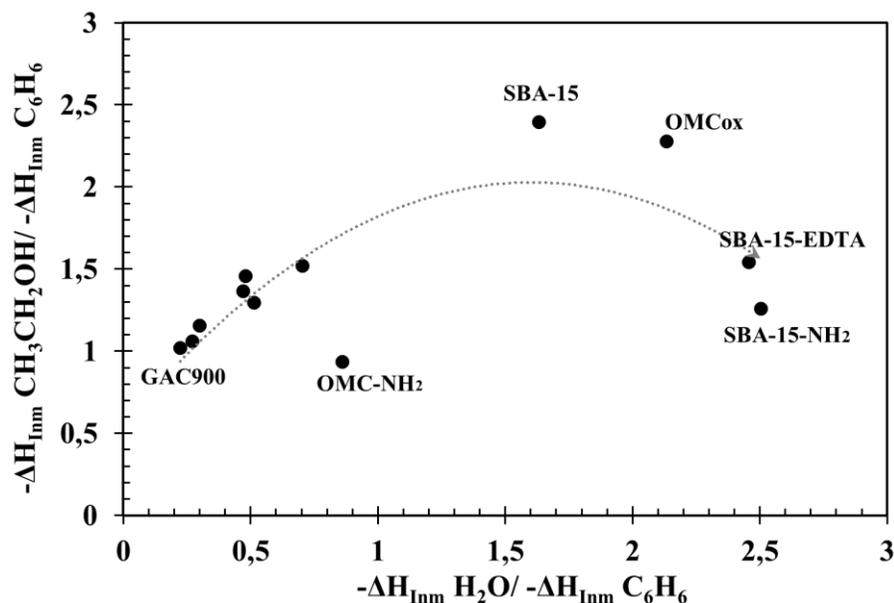


Figura.4.7. Correlación entre los cociente entre las entalpías de inmersión de agua y etanol sobre el benceno

- iv) Por último, las entalpías de inmersión en soluciones de HCl y NaOH pueden ser correlacionadas con los cambios en el carácter ácido o básico de la superficie como se observa en las Figuras 4.8, en donde se correlaciona los parámetros de acidez y basicidad total con los cocientes de las entalpías de NaOH y HCl, respectivamente. Los cambios en las entalpías están relacionada con el efecto del pH sobre la distribución de carga del adsorbente, por ejemplo en el carbón activado dependiendo del pKa de los grupos oxigenados, tales como los ácidos carboxílicos, estos se pueden protonar y deprotonar de acuerdo con el valor de pH de la solución de contacto, en este caso, básico. Es por esto que se evidencia una mayor entalpía de inmersión en NaOH 0.1M para los sólidos oxidados GACoxCl y OMCox, estos sólidos presentan una mayor concentración de grupos oxigenados, susceptibles de realizar el intercambio

protónico. En contraste el sólido GAC900 presenta un decrecimiento de la entalpía en ambas soluciones, NaOH y HCl esto es debido a la baja concentración de grupos funcionales superficiales.

Para la SBA-15 se presenta la protonación o deprotonación de los grupos hidroxilos, mientras que los grupos amino de la SBA-15-NH₂ se presenta cambios en la relación de los grupos RNH₃⁺/RNH₂. En este caso una mayor entalpía de inmersión en la solución de HCl 0.1M del sólido SBA-15-NH₂ demuestra la interacción de los iones protón con los grupos amino anclados a la superficie de la SBA-15.

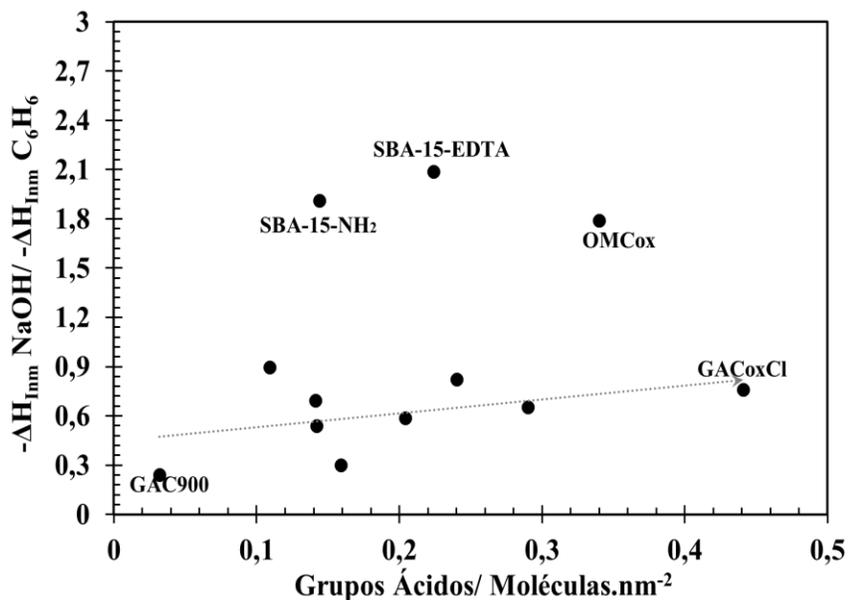


Figura 4.8. . Relación entalpía de inmersión en soluciones de NaOH y el contenido de grupos ácido totales

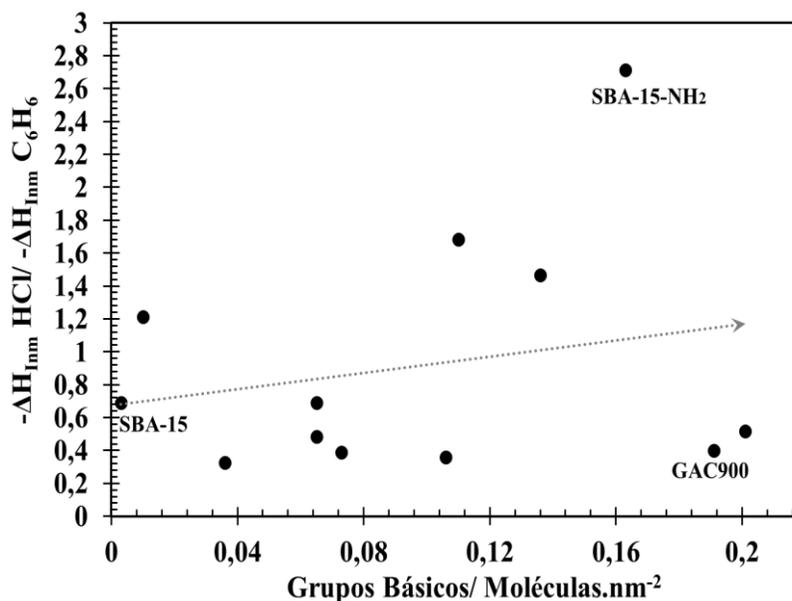


Figura 4.9. . Relación entalpía de inmersión en soluciones de HCl y el contenido de grupos básicos totales

Conclusiones

- Las modificaciones fisicoquímicas de en los diferentes sólidos producto de los tratamientos empleados fueron evaluadas mediante la técnica de calorimetría de inmersión en solventes como el benceno, agua, etanol y soluciones 0.1M de ácido y base, de lo cual se puede concluir que:
- El efecto entálpico de la inmersión en benceno varía de acuerdo con la superficie del sólido disponible a la molécula, por lo tanto se encontró una correlación lineal entre los datos de áreas BET y las entalpías de inmersión en benceno. El menor valor se obtiene para el sólido SBA-15-NH₂ que también es el sólido con menor área superficial aparente debido al anclaje de la molécula APTES. Además se observa una máximo valor de entalpía de inmersión para el sólido GAC900, donde se han retirado la mayoría de grupos superficiales, obteniéndose un valor de la interacción entre la superficie carbonosa y la molécula benceno, la cual estará

dominada por fuerzas de dispersión la cuales son consideradas como interacciones no específicas.

- En contraste las entalpías de inmersión en agua están estrechamente relacionadas con los cambios en la química superficial de los sólidos y el tipo de grupos presentes, debido al establecimiento de interacciones específicas fuertes entre los grupos superficiales y las moléculas de agua. En este estudio las entalpías de inmersión en agua aumentaron conforme se incrementan los grupos oxigenados en la superficie del carbón activado ya que actúan como centros primarios de interacción con el agua.
- El carácter anfífilico de la molécula de etanol le confiere la capacidad de interactuar con la superficie hidrofóbica e hidrofílica de los sólidos, por lo tanto la entalpía global será mayor que para una molécula de carácter polar como el agua.
- La inmersión en soluciones de ácido y base permitió establecer correlaciones lineales con los parámetros de acidez y basicidad total determinados por titulación Boehm. Se evidencia una mayor entalpía en la solución básica para los sólidos oxidados GACoxCl y OMCox. Para la SBA-15, el efecto entálpico en estas soluciones esta relacionado con la capacidad de intercambio protónico de los grupos amino y ácido carboxílico.
- El uso de la técnica calorimétrica permite hacer correlaciones entre los datos entálpicos de los sólidos y los parámetros texturales y químicos evaluados por otras técnicas, convirtiéndose en una técnica apropiada que complementa la caracterización de sólidos porosos.

Bibliografía

1. Mezohegyi, G.; Van der Zee, F.; Font, J.; Fortuny, A.; Fabregat, A. Towards advanced aqueous dye removal process: A short review on the versatile role of activated carbón. *J Environ Manage.* **2012**.102:148-164.
2. Rouquerol, J.; Rouquerol, F. 4 Adsorption at the Liquid–Solid Interface: Thermodynamics and Methodology. En *Adsorption by Powders and Porous Solids Principles, Methodology and Applications*. Second edition. Elsevier Ltd. Oxford. Academic Press. **2014**. pp.106-132

3. Rodríguez Reinoso F.; Molina-Sabio M. Textural and chemical characterization of microporous carbons. *Advances in Colloid and Interface Science*. **1998**.76: 271-294.
4. Tansel B.; Nagarajan P. SEM study of phenolphthalein adsorption on granular activated Carbon *Advances in Environmental Research*. **2004**.8: 411–415.
5. Burg P.; Cagniant D. *Characterization of Carbon Surface Chemistry En: Chemistry and Physics of carbon*. New York: Taylor & Francis Group. **2008**. pp 29-172
6. Sun Ch.; Berg J. A review of different techniques for solid surface acid-base characterization. *Adv Collid Interfac*. **2010**.105:151-175.
7. Stoeckli, F.; Moreno-Castilla, C.; Carrasco-Marín, F.; Lopez-Ramón, M. V. Distribution of surface oxygen complexes on activated carbons from immersion calorimetry, titration and temperature programmed desorption techniques. *Carbon*. **2001**. 39(14): 2235-2237.
8. Moreno-Pirajan J.C.; Giraldo L. Determination of the Immersion Enthalpy of activated carbon by Microcalorimetry of the Heat Conduction. *Ins. Sci. Tech*. **2000**. 28:171-178.
9. Silvestre-Albero J.; Gómez C.; Sepúlveda-Escribano A.; Rodríguez-Reinoso F. Characterization of microporous solids by Immersion calorimetry. *Coll. Surf. A*. **2001**.187:151-165.
10. Stoeckli, F.; Centeno, T.A.; Donnet, JB.; Pusset, N.; Papirer, E. (1995). Characterization of industrial activated carbons by adsorption and immersion techniques and by STM. *Fuel*. **1995**. 74(11): 1582-1588.
11. Menendez, J. A. On the use of calorimetric techniques for the characterization of carbons: A brief review. *Thermochim Acta*. **1998**. 312(1): 79-86.
12. Giraldo, L.; Moreno, J.C. Determination of the Immersion Enthalpy of activated carbon by Microcalorimetry of the Heat Conduction. *Instrum Sci Technol*. **2000**. 28(2): 171-178.
13. Stoeckli, F.; Centeno, T.A. On the characterization of microporous carbons by immersion calorimetry alone. *Carbon*. **1997**. 35(8): 1097-1100.
14. Silvestre-Albeiro, J.; Gómez, C.; Sepúlveda-Escribano, A.; Rodríguez-Reinoso, F. Characterization of microporous solids by Immersion calorimetry. *Colloid Surface A*. **2001**. 187-188: 151-165.
15. Giraldo, L., Moreno-Pirajan, J.C. Calorimetric determination of activated carbons in aqueous solutions. *Therm. Anal. Calorim*. **2007**.89, 589-594.
16. Denoyel R; Rouquerol F; Rouquerol J. Chapter Twelve: Porous texture and surface characterization from liquid-solid interactions: Immersion calorimetry and adsorption from solution. En: *Adsorption by Carbons*. San Diego: Elsevier. **2008**. pp 273-297.

17. Badosz T.; Ania C. Surface chemistry of activated carbons and its characterization. En: *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation* Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation. New York. Elsevier. **2006**. pp 160-229.
18. Rouquerol, J.; Wadso, I.; Lever, T.J.; Haines, P.J. Chapter 2. En: *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry. Further Advances, Techniques and Applications*. Amsterdam, Elsevier. **2007**. pp. 13–54
19. Rouquerol, J.; Rouquerol, F. 3 Methodology of Gas Adsorption. En *Adsorption by Powders and Porous Solids Principles, Methodology and Applications*. Second edition. Elsevier Ltd. Oxford. Academic Press. **2014**. pp.58-87.
20. Moreno-Piraján J.; Giraldo L.; García-Cuello V.; Vargas-Delgadillo D.; Rodríguez-Estupiñán P; Murillo-Acevedo Y., Cantillo M. Interaction Thermodynamics Between Gas-Solid and Solid-Liquid on Carbon Materials .En *Thermodynamics /Book 1*. Rijeka, Croatia: INTECH. **2011**. pp 164-195.
21. Blanco D.; Giraldo L.; Moreno J.C. Immersion enthalpy of carbonaceous samples in aqueous solutions of monohydroxylated phenols. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. **2009**. 96: 853-857.
22. Vargas, D.P.; Giraldo L.; Moreno J.C. Calorimetric study of activated carbons impregnated with CaCl₂. *Open Chem*. **2015**. 13: 683–688.
23. Madani, H.; Silvestre-Albero, A.; Biggs, J.M.; Rodríguez-Reinoso, F.; Pendleton, P. Immersion Calorimetry: Molecular Packing Effects in Micropores. *ChemPhysChem*. **2015**, 16: 3984 – 3991
24. Madani, S.H.; Hu, Ch.; Silvestre-Albero, A.; Biggs, M.; Rodríguez-Reinoso, F.; Pendleton, P. Pore size distributions derived from adsorption isotherms, immersion calorimetry, and isosteric heats: A comparative study. *Carbon*. **2016**, 96: 1106-1113.
25. Silvestre-Albero, A.; Jardim, E.O.; Bruijn, E.; Meynen, V.; Cool, P.; Sepúlveda-Escribano, A.; Silvestre-Albero, J.; Rodríguez-Reinoso. Is There Any Microporosity in Ordered Mesoporous Silicas?. *Langmuir*. **2009**. 25:939-943.
26. Barroso-Bogeat, M.; Alexandre-Franco, C.; Fernández-González, A.; Gómez-Serrano. V. Physico-chemical characterization of activated carbon–metal oxide photocatalysts by immersion calorimetry in benzene and water. *J Therm Anal Calorim*.2016. 125:65-74.
27. Bocian, S.; Rychlicki, G.; Matyska, M.; Pesek, J.; Buszewski, B: Study of hydration process on silica hydride surfaces by microcalorimetry and water adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*.**2014** 416 (2014) 161–166.
28. Giraldo, L.; Bastidas-Barranco, M.; Moreno-Piraján J.C. Calorimetric study of adsorption of alcohols on silicas. *Adsorption*. **2016**. 22:813–824

Capítulo 5. Adsorción de Iones Metálicos desde Solución Acuosa sobre Carbones activados modificados, SBA-15 y sólidos carbonosos mesoporosos

La tecnificación de distintos procesos industriales, frecuentemente ha ocasionado alteraciones al entorno natural, llegando incluso a afectar la salud y calidad de vida de los seres humanos. En este sentido la creciente conciencia de la sociedad con respecto a los efectos de los contaminantes producidos por las industrias conduce a la búsqueda de soluciones que permitan atenuar estos efectos, específicamente la contaminación con metales tóxicos de fuentes hídricas por efluentes de diferentes industrias se ha convertido en una problemática ambiental de alto impacto [1-14]. La importancia que se concede al tratamiento de este tipo de residuos radica en la capacidad que tienen los metales de acumularse en sedimentos y tejidos de organismos y consecuentemente incorporarse en cadenas alimenticias, lo cual puede causar riesgos a la salud de los seres humanos [15].

Son varias las técnicas que se usan para el tratamiento de aguas, pero algunas de estas pueden ser menos efectivas de lo que se espera y generan nuevos contaminantes [2]. La adsorción ha ganado interés entre los investigadores debido a sus bajos requerimientos de energía y eficiencia, incluso en bajas concentraciones.

El uso de varios adsorbentes como el carbón activado [13-19], zeolitas [20], residuos agrícolas [21,22] y minerales naturales [23,24] ha sido extensamente reportado debido a su bajo costo, disponibilidad y preparación simple. Sin embargo, se identifican algunas desventajas con respecto al uso de estos adsorbentes incluyendo: su amplia distribución de tamaño de poro, cinética lenta, una baja estabilidad, baja capacidad de adsorción debido a la incapacidad de establecer interacciones fuertes con los iones y baja selectividad [25]. La falta de selectividad se atribuye a que los adsorbentes utilizados convencionalmente, como el carbono activado, tienen composiciones químicas

superficiales complejas, lo que genera varios tipos de sitios de unión disponibles para los solutos, los cuales se pueden unir indistintamente a los adsorbentes a través de una amplia variedad de mecanismos.

Un adsorbente ideal debería tener características tales como: una gran área superficial, una distribución uniforme de los sitios de adsorción con estructura de poros abierta para favorecer la cinética del proceso; accesibilidad a los sitios de adsorción; preparación simple y estabilidad; y por supuesto capacidad de regeneración [25,26]. Además de los requisitos antes mencionados un adsorbente ideal, para aplicaciones ambientales requiere que el material presente sitios de unión específicos para los iones metálicos, afinidad y selectividad por los iones a remover.

La selectividad de un adsorbente para una separación particular se determina por las diferencias en la energía del proceso mono-componente, producto de las interacciones energéticas adsorbato – adsorbente, las cuales están asociadas con la heterogeneidad de la superficie del sólido. El estudio del tipo de interacciones que se presenten aportará al entendimiento del equilibrio de adsorción como una función de la temperatura y la composición del sistema de adsorción (adsorbato y adsorbente). Es decir, al limitar el número de mecanismo de adsorción incluyendo grupos funcionales superficiales es posible desarrollar adsorbentes altamente selectivos.

De acuerdo con lo anterior, la modificación de carbones activados, CA, de materiales mesoestructurados como la SBA-15 y carbones mesoporosos ordenados, OMC, debido a su alta superficie específica, tamaños de poro controlados y estrechas distribuciones de tamaño de poro, generan interés por la posibilidad de introducir diferentes grupos funcionales sobre la superficie, con el objetivo de incrementar la afinidad hacia el metal que se desea remover [5-10,26]. Estos se desarrollan actualmente tanto por el interés básico de comprender sus propiedades, como por sus posibles aplicaciones en procesos de descontaminación.

Por otro lado, la importancia de estudiar sistemas multicomponentes se fundamenta en la necesidad de acercarse experimentalmente al tratamiento de aguas residuales reales, además de poder estudiar para un conjunto de iones metálicos los factores que afectan la

adsorción de éstos (pH de la solución, concentración de los metales en solución, así como la presencia de iones competitivos); y la influencia de las propiedades químicas de los materiales adsorbentes. La funcionalización de los materiales y la caracterización de las modificaciones proporcionan resultados interesantes en el estudio de las interacciones presentes en la adsorción de iones lo que permite conocer condiciones de la selectividad de los grupos funcionales superficiales y los mecanismos por los cuales se lleva a cabo la remoción del ion individual y de los iones en conjunto [26-28].

A continuación se presenta algunas propiedades fisicoquímicas, así como los efectos sobre la salud de los iones de interés.

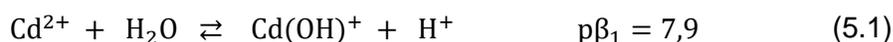
5.1. Contaminación con Metales: Cadmio, Cobalto y Níquel

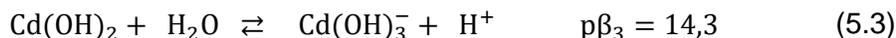
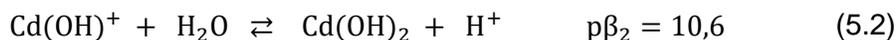
La contaminación de fuentes hídricas con metales se considera una problemática ambiental de alto impacto ya que metales como el cadmio, níquel y cobalto actúan como inhibidores en la reparación de daños en el ADN. Los iones de los mismos metales son inductores activos de genes que juegan un papel importante en el control de proliferación de células. Tanto la inhibición de la reparación de ADN como la estimulación de la proliferación celular de forma sinérgica puede favorecer el crecimiento de un tumor. De acuerdo con lo anterior surge el interés de estudiar en este trabajo de investigación el proceso de adsorción sobre diferentes sólidos porosos en sistema simple y competitivo de los iones Ni (II), Co (II) y Cd (II), por lo que es importante conocer algunas características fisicoquímicas de estos metales [2].

5.1.1. Cadmio

El cadmio es un metal de transición muy tóxico y cancerígeno. Una exposición prolongada al cadmio puede producir daños en los riñones, anemia, enfermedades cardiovasculares, problemas de crecimiento y pérdida de los sentidos del gusto y olor [2].

En solución acuosa son varios los hidrocomplejos de Cadmio que se forman por reacciones de disociaciones ácidas sucesivas conforme las siguientes reacciones:





Con los valores de estas constantes de equilibrio se realiza el diagrama de especies, que se ilustra en la Figura 5.1 y en el que se observan las diferentes especies que pueden formar el cadmio en solución acuosa así como su distribución porcentual [29,30]

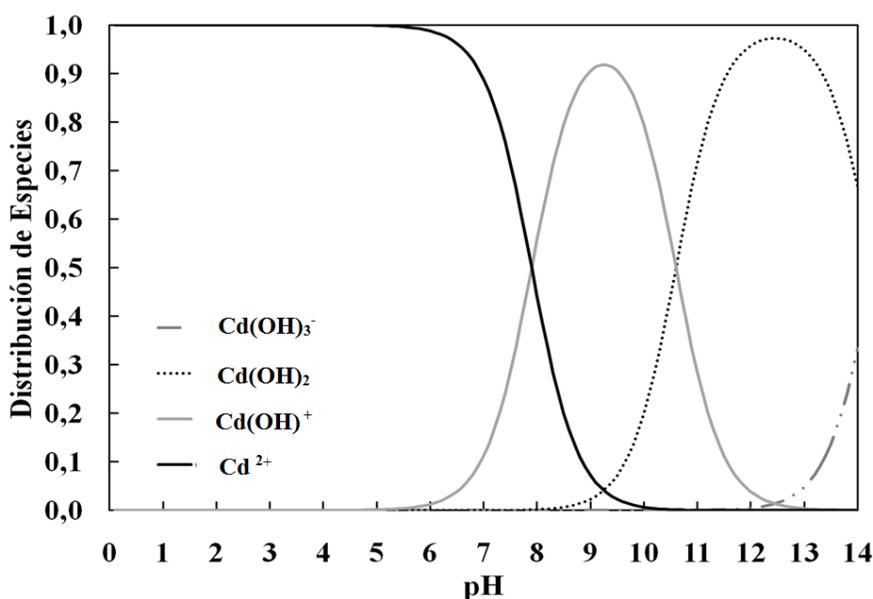


Figura 5.1... Diagrama de distribución de especies del Cadmio

Efectos toxicológicos

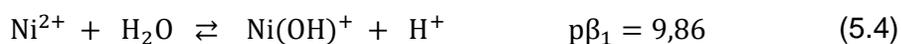
El cadmio entra al torrente sanguíneo por absorción en el estómago o en los intestinos, luego de la ingesta de comida o agua contaminada, o por absorción en los pulmones después de la inhalación. Los efectos tóxicos del cadmio se manifiestan en los huesos y los riñones. Afecta principalmente enzimas e interactúa con grupos -SH de las proteínas, generando radicales libres e inhibiendo los procesos enzimáticos del organismo. Entre los daños que se producen en estos órganos se pueden mencionar osteomalacia y necrosis del epitelio pulmonar [29].

5.1.2 Níquel.

Es uno de los elementos de transición del sistema periódico. Durante miles de años el níquel se ha utilizado en la acuñación de monedas en aleaciones de níquel y cobre. El níquel metálico presenta actividad química baja.

Es soluble en ácido nítrico diluido y reacciona con los álcalis.

En solución acuosa se forman varios hidrocomplejos del níquel, por reacciones de disociación ácidas sucesivas. El níquel en solución puede formar diferentes especies conforme las siguientes reacciones:



Utilizando los valores de estas constantes de equilibrio se realiza el diagrama de especies que se ilustra en la Figura 5.2, en el que se observan las diferentes especies que forma el níquel en solución acuosa así como su distribución porcentual.

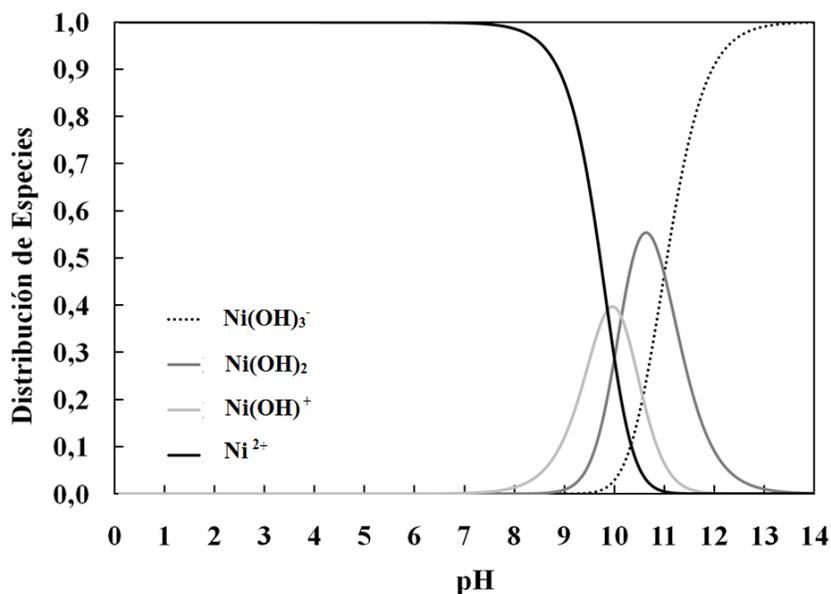


Figura 5.2. Diagrama de distribución de especies del Níquel

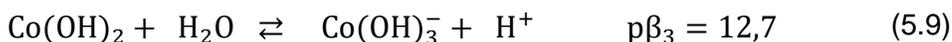
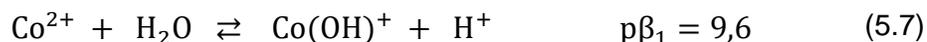
Efectos toxicológicos

La absorción de níquel mediante ingesta provoca gastroenteritis severa y parálisis. El contacto continuo sobre la piel o inhalación de vapores del carbonilo provoca irritación local, asma, neumoconiosis. Además provoca afección sistémica, induce eritrocitosis, retraso del crecimiento, hiperglicemia y alteraciones degenerativas del corazón, cerebro, pulmones, hígado y riñón. El níquel se encuentra entre los metales que bloquean la entrada de calcio [29,30].

5.1.3. Cobalto

El cobalto es un metal duro, de carácter ferromagnético, de color azulado, que se encuentra naturalmente en rocas, suelo, agua, plantas y animales, por ser un elemento esencial, en pequeñas cantidades, para los organismos vivos. Es el metal número 31 más abundante en la corteza terrestre. Sin embargo se introduce en procesos naturales a través de numerosas actividades humanas, por ejemplo: La quema de carbón o petróleo y la producción de aleaciones de cobalto [31].

En solución acuosa se forman varios hidrocomplejos del cobalto por reacciones de disociación ácidas sucesivas. El cobalto en solución puede formar diferentes especies conforme las siguientes reacciones:



Utilizando los valores de estas constantes de equilibrio se realiza el diagrama de especies, que se ilustra en la Figura 5.3 en el que se observan las diferentes especies que forma el cobalto en solución acuosa así como su distribución porcentual

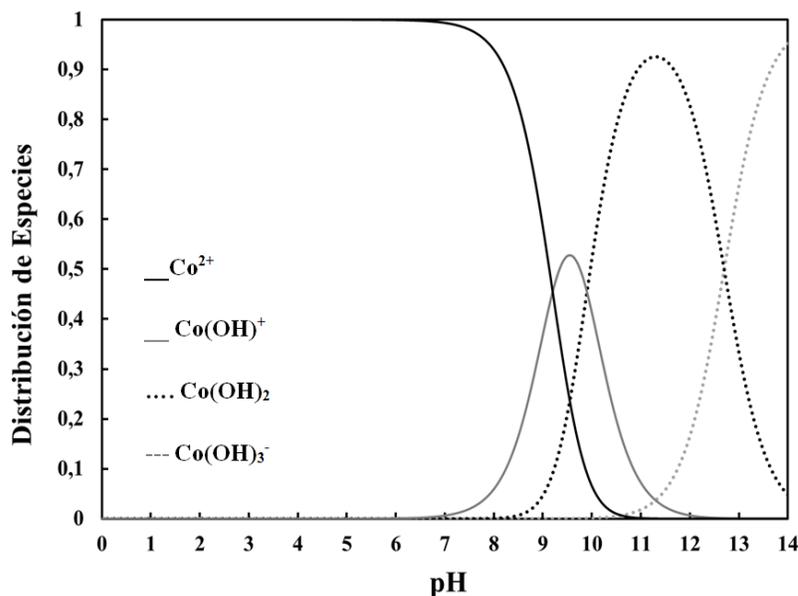


Figura 5.3. Diagrama de distribución de especies del Cobalto

Efectos toxicológicos

El cobalto en los organismos vivos afecta un mecanismo de detección de oxígeno, influyendo en procesos como la eritropoyesis (producción de eritrocitos) y la angiogénesis (formación de vasos sanguíneos). Por otro lado, las especies generadas a partir de la reacción con el peróxido de hidrógeno pueden provocar daños en el ADN [32].

5.1.4. Estado del arte del uso de sólidos en la adsorción de iones metálicos Cd (II), Co (II) y Ni (II)

En el marco de desarrollo de tecnologías que promuevan la depuración de sistemas contaminados, la línea de desarrollo de materiales avanzados para dicho propósito ha tomado una gran importancia, de manera particular la modificación de la química superficial que permite la obtención de sólidos adsorbentes más específicos eficaces en aplicaciones en fase líquida o en fase gas. Teniendo en cuenta que lo anterior se ha desarrollado a nivel mundial una gran variedad de trabajos experimentales de los que se

ha logrado establecer algunas condiciones de optimización del proceso de adsorción de iones metálicos (Cd (II), Ni (II) y Co) en diferentes sólidos, tales como:

Acerca de los carbones activados:

- El carbón activado es probablemente uno de los sólidos más versátiles debido a que es posible controlar sus parámetros texturales y química superficial, los cuales juegan un rol importante en el establecimiento de interacciones específicas. La modificación de un carbón activado puede llevar a cabo por procesos de oxidación y anclaje de grupos funcionales [33-37], de esta manera los tratamientos ácidos incrementan las propiedades ácidas, remueve cenizas y modifica la naturaleza hidrofóbica de la superficie [38], estas propiedades han sido evaluadas en la adsorción de iones de metales desde solución acuosa y se encontró que la adsorción se favorece debido a que los iones forman complejos metálicos con los grupos ácidos que al pH adecuado estarán cargados negativamente.

Dentro de estos trabajos el desarrollado por Gabaldon et al [31] y Srivastava et al [30] acerca de la adsorción en sistemas binarios como el Cd (II) y Zn (II) mediante carbón activado granular y de Ni(II) y Cd (II) sobre cenizas de cáscara de arroz y bagazo de caña, en estas investigaciones se ha encontrado que en el proceso de adsorción de iones es fundamental estudiar la influencia del pH debido a la alta dependencia de la capacidad de adsorción de dichos materiales. Así para los estudios de los sistemas cadmio y níquel la capacidad de adsorción siempre aumenta en un rango de pH 2 a 10. Por otro lado se analiza el efecto de los iones competitivos sobre dicha capacidad, evidenciando siempre una disminución en la capacidad de adsorción en sistemas binarios. Este comportamiento se debe a que los iones metálicos pueden evidentemente entrar a competir por los mismos sitios activos. Sin embargo en sistemas reales la situación será todavía más compleja porque, muy posiblemente se encontraran presentes una gran cantidad de iones que pueden llegar a competir por los mismos sitios activos.

En el grupo de investigación de calorimetría se han realizado estudios de adsorción de iones Ni(II) y Cd(II) sobre carbones activados modificados en su química superficial con dos distintos agentes de oxidación, en este trabajo se encontró que los grupos funcionales sobre la superficie de los sólidos juegan un papel importante en la remoción de iones

metálicos, creando un efecto sinérgico en términos de mecanismo entre la adsorción y el intercambio iónico, de acuerdo con los resultados obtenidos se logró establecer que los iones níquel interactúan en mayor medida con los grupos ácido carboxílico, evidenciado por la disminución drástica de la capacidad de adsorción de los sólidos tratadas térmicamente posterior al tratamiento de oxidación con ácido nítrico, mientras que los iones cadmio interactúan con grupos superficiales oxigenados que presentan una mayor estabilidad térmica [18].

Como se mencionó anteriormente la química superficial del carbón activado puede ser modificada por procesos diferentes a la oxidación que permiten la inclusión de grupos funcionales de nitrógeno, azufre y fósforo. Este tipo de modificaciones han sido abordadas mediante distintos métodos y precursores para la preparación de carbones activados a partir de bagazo de caña y posteriormente el carbón activado fue tratado térmicamente en presencia de H_2S y SO_2 , el sólido obtenido fue evaluado en el proceso de adsorción de iones $Co(II)$ en donde se evidenció aumento en la capacidad de adsorción tras el proceso modificación por el tratamiento c, los autores además exponen algunas de las posibles reacciones que se pueden llevar entre los iones y los grupos funcionales de azufre, responsable del aumento de dicha capacidad.

Acerca de los sólidos mesoestructurados:

Tras los primeros trabajos realizados para la síntesis de carbones activados altamente específicos al adsorbato que se desea remover se ha sumado el desarrollo de materiales con matriz silíceo tipo SBA-15, los cuales presenta distribuciones de tamaño de poro más estrecha y tamaños de poros mayores lo que representa una ventaja pues permite el anclaje y alojamiento de moléculas y grupos funcionales que presentan diferente afinidad por los iones metálicos en solución acuosa, uno de los autores que ha evaluado la inclusión de distintos grupos funcionales sobre la superficie de SBA-15 es Arencibia et al [28, 34-36], en estos trabajos y de otros autores de manera general se ha encontrado que los iones $Ni(II)$ presentan una mayor estabilidad con grupos superficiales de nitrógeno, el $Cd(II)$ con grupos oxigenados y el $Co(II)$ con grupos que contengan fósforo.

Por otro lado, el campo de investigación en la modificación y funcionalización de la superficie de sólidos tipo OMC específico CMK-5 ha sido menos explorado [38-40], lo cual

constituye un campo fructífero en cuanto a los efectos de tratamientos químicos de oxidación e inclusión de grupos funcionales sobre las propiedades de estos sólidos y la capacidad de adsorción de los iones de níquel, cadmio y cobalto.

5.1.5. Modelos de adsorción

Se han propuesto diferentes modelos para dar explicación al proceso de adsorción ajustando los datos experimentales de las isotermas a dichos modelos, permitiendo determinar la cantidad adsorbida correspondiente a la monocapa y la determinación de parámetros como el área superficial y el volumen de poros de un adsorbente aunque cabe anotar que no existe un modelo que logre explicar completamente la adsorción.

Tabla 5.1 Modelos de Adsorción

Modelos de Adsorción	Descripción
Langmuir	$q_e = q_{\max} * \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} C_e + \frac{1}{K_L q_{\max}} \quad (5.10)$ <p>Esta isoterma basa en tres supuestos: la adsorción se limita a la cobertura de la monocapa, todos los sitios de superficie son iguales y la capacidad de una molécula para ser adsorbido en un sitio dado es independiente de su ocupación de los sitios vecinos. [41]</p>
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (5.11)$ <p>La Isoterma de Freundlich es una ecuación empírica ampliamente utilizada para la descripción del equilibrio de adsorción. La representación gráfica de $\log Q_e$ frente a $\log C_e$ tiene una pendiente con el valor de $1/n$ y el intercepto es K_F. $\log K_F$ es equivalente a $\log Q_e$ cuando $C_e = 1$. Sin embargo, en otro caso cuando $1/n \neq 1$, el valor K_F depende de las unidades en que Q_e y C_e se expresan. En promedio, una adsorción favorable la constante de Freundlich, n, esta entre 1 y 10. Al aumentar n implica una mayor interacción entre el adsorbato y el adsorbente, mientras que $1/n = 1$ indica una adsorción lineal que conduce a energías de adsorción idénticas para todos los sitios [41]</p>

Toth	$q_e = q_{\max} * \frac{K_T C_e}{(1+(a_T C_e)^T)^{1/T}} \quad (5.12)$ <p>Esta isoterma se deriva de la teoría de potencial. La ecuación Toth ha demostrado ser modelo aplicable en la descripción de la adsorción para sistemas heterogéneos. Se asume una distribución de energía asimétrica cuasi-gaussiana con el lado izquierdo ensanchado, es decir, la mayoría de los sitios de adsorción tienen una energía menor que el valor medio [36]</p>
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1+a_{RP} C_e^\beta} \quad (5.13)$ <p>Redlich-Paterson es una ecuación empírica, designada como la "ecuación de tres parámetros," que es capaz de representar la adsorción en equilibrios sobre un rango amplio de concentración. Redlich y Paterson incorporan las características de las isotermas de Langmuir y Freundlich en una sola ecuación. Existen dos comportamientos limitantes, es decir, la forma de Langmuir $\beta = 1$ y la forma de la ley de Henry, $\beta = 0$. [46]</p>

5.1.7. Adsorción en fase acuosa de iones

Generalmente en la adsorción de iones metálicos sobre sólidos porosos se involucran distintos procesos, tales como: adsorción física y/o química, precipitación en la superficie, formación de complejos e intercambio iónico [37,38]. Algunas de las evidencias de estos diferentes mecanismos son [37]:

- Al finalizar el proceso de adsorción de iones metálicos se presenta una disminución en el pH, este aumento en la concentración de los iones hidronio indica un mecanismo de intercambio iónico.
 - $M^{m+} + C - OH \rightarrow C - OM^{(m-1)} + H^+$ ▪ (5.14)
- La formación de complejos sobre la superficie puede ocurrir, asumiendo el carácter anfotérico de la superficie del sólido, de acuerdo con las siguientes reacciones:
- Para complejos Monodentados
 - $\equiv C - OH + M^{2+} \rightarrow \equiv C - OM^+ + H^+$ ▪ (5.15)
- Para complejos bidentados
 - $2 \rightarrow (\equiv C \equiv C - OH + M^{2+} - O_2M + 2H^+)$ ▪ (5.16)
- Si en el sistema se presenta una alta concentración del ion, los sitios activos sobre la superficie pueden saturarse y la superficie acomplejada puede ser reemplazada

por la precipitación superficial, la cual involucra la formación de un nuevo sólido o la gelificación del hidróxido del metal sobre la superficie.

- El proceso de adsorción también puede ocurrir por la reacción de la superficie cargada negativamente y el catión sin que implique el intercambio de iones o electrones, en este proceso pueden intervenir grupos de tipo neutro.

La variedad de mecanismos que pueden ocurrir durante el proceso de adsorción de iones metálicos sobre un adsorbente induce al control de factores que los pueden afectar: la concentración de grupos superficiales, el pH en el punto de carga cero, parámetros texturales del sólido, el pH y fuerza iónica de la solución, la temperatura, la naturaleza del ion metálico considerando su diagrama de especiación, su solubilidad y su tamaño [37,39].

5.1.8. Adsorción competitiva

La adsorción competitiva de iones metálicos en solución está determinada por la presencia de varios iones y la naturaleza fisicoquímica del sólido, por lo tanto la eficacia del proceso se relaciona con el mecanismo de adsorción de cada uno de ellos [41]. En el caso de la competencia de dos iones metálicos por los mismos sitios de adsorción se observa que se favorece la adsorción de aquel ion que presente una mayor capacidad por el mismo sólido en una adsorción simple [33,44]. En el caso que los dos iones no interactúen con los mismos sitios de adsorción es posible que la capacidad de remoción no se vea afectada con respecto a los sistemas simples de cada ion.

Algunas de las principales explicaciones al proceso de adsorción establecen la química superficial como un parámetro determinante en la capacidad de adsorción de los sólidos, sin embargo, aún permanece poco claro por qué algunos iones interactúan con un tipo de sitios en vez de otros y por qué estas interacciones dependen de si los iones se encuentran coordinados o no. Para dar explicación a este tipo de comportamientos se ha aplicado el concepto ácido y base dura y blanda (ABBD) desarrollado por Pearson, como lo expone Alfara y Frankowiak [45].

Por otro lado, al modificar la superficie del sólido o la coordinación del ion metálico hará que la distinta dureza de los dos interactúen y se puede tener un mejor control de la

adsorción, de acuerdo con el principio de Pearson es posible predecir el potencial de los sitios de adsorción sobre la superficie del carbón como una función de la dureza de cada ion, así, cambiando las condiciones experimentales los iones metálicos pueden ser adsorbidos por un sitio duro y/o blando del sólido [45].

En el marco descrito anteriormente, surge el interés por estudiar sistemas de adsorción en solución acuosa sobre un conjunto de materiales preparados y modificados, con el objetivo de establecer la importancia de la química superficial en procesos de descontaminación de aguas residuales, y realizar una comparación entre las interacciones energéticas de los diferentes sólidos (CA, SBA-15 y OMC) y sus modificaciones en los sistemas de adsorción. Como la adsorción es un proceso que permite retirar del agua sustancias que se encuentran disueltas en ésta, el propósito de este proyecto de investigación se relaciona con el estudio de la adsorción de iones metálicos de níquel, Ni (II), cadmio, Cd(II), y cobalto, Co(II) seleccionados a partir de sus características toxicológicas e incidencias sobre la salud de los seres vivos; ya que según la EPA (Environmental Protection Agency) estas especies iónicas se clasifican como contaminantes prioritarios [15].

5.2. Metodología

5.2.1. Ensayos de Adsorción en Fase Acuosa

5.2.1.1. Soluciones de trabajo

Las soluciones de los iones Ni (II), Cd (II) y Co (II) se preparan con reactivos grado analítico marca Merck® y Sigma Aldrich, para el cadmio a partir de $\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, para el níquel con $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y para cobalto $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ utilizando agua doblemente destilada. El rango de concentraciones que se empleará para el estudio es de 50 y 500 mg/L. La lectura de las curvas de adsorción, calibración y soluciones de las isothermas se realiza en un espectrofotómetro de absorción atómica "Perkin Elmer, ANALYST 300".

5.2.1.2. Efecto del pH sobre la cantidad adsorbida de los iones.

Para estudiar el efecto del pH sobre la cantidad adsorbida de los iones, se colocan 50 mL de las respectivas soluciones a una concentración de 500 mg/L de cada metal en contacto con

0,5 g del sólido escogido, y se realizan los ensayos en un rango de pH 2 a 12 con un ajuste inicial de pH (pH₀), permitiendo una variación espontánea del mismo.

5.2.1.3. Isotermas desde solución simple y competitiva

Se preparan 6 soluciones de concentración conocida (50 a 500 mg/L), 50 mL de las soluciones del ion respectivo se ponen en un frasco de 100 mL. Para el caso del sistema de la adsorción competitiva, se prepararon 5 soluciones de cada metal (50 a 500 mg/L) frente a (100, 300 y 500 mg/L del otro metal. Luego se agregan 0,5 g del sólido a la solución y se deja en agitación y temperatura constante, 25 °C, por el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio, Se filtra la solución para remover el sólido y se determina la concentración de los metales por absorción atómica.

5.2.1.4. Estudios de Regeneración

Un adsorbente económicamente competitivo debe ser reusado “n” número de ciclos de adsorción-desorción. Los experimentos de desorción se llevaron a cabo en soluciones diluidas del agente de lixiviación, ácido nítrico 0.5M. La suspensión fue agitada por 3 h, filtrada y el sólido fue secado a 90°C por 12h. Posteriormente el sólido se lava con agua y se somete de nuevo al proceso de adsorción. El porcentaje de recuperación del sólido fue calculado siguiendo la ecuación:

$$\text{Recuperación del Sólido} = \frac{Q_0 \text{ Segundo ciclo de adsorción}}{Q_0 \text{ Primer ciclo de adsorción}} * 100 \quad (5.17)$$

5.3. Resultados y Análisis de Datos.

5.3.1. Efecto del pH sobre la capacidad de adsorción

Uno de los factores que afectan la capacidad de adsorción desde solución acuosa sobre un sólido poroso es el pH, esto es debido a que los protones pueden competir con adsorbatos disueltos por sitios activos [36]. De esta manera, una concentración alta de protones que se adsorban sobre la superficie del sólido ocasiona un cambio en la carga superficial del sólido. Además, según el pH de la solución, se producen cambios en la especiación química de los iones Cd (II), Co (II) y Ni (II). Se conoce que las especies de metal tipo M (II), como los metales de estudio, pueden estar presentes en el agua desionizada son M^{2+} , $M(OH)^+$, $M(OH)_2$ y $M(OH)_{2(s)}$. A pH 6, la solubilidad, del $M(OH)_{2(s)}$ es alta, y la especie M^{2+} es la principal. A pH 10 la solubilidad del $M(OH)_{2(s)}$ es muy baja, es decir con el aumento en el pH la solubilidad de $M(OH)_{2(s)}$ disminuye [32].

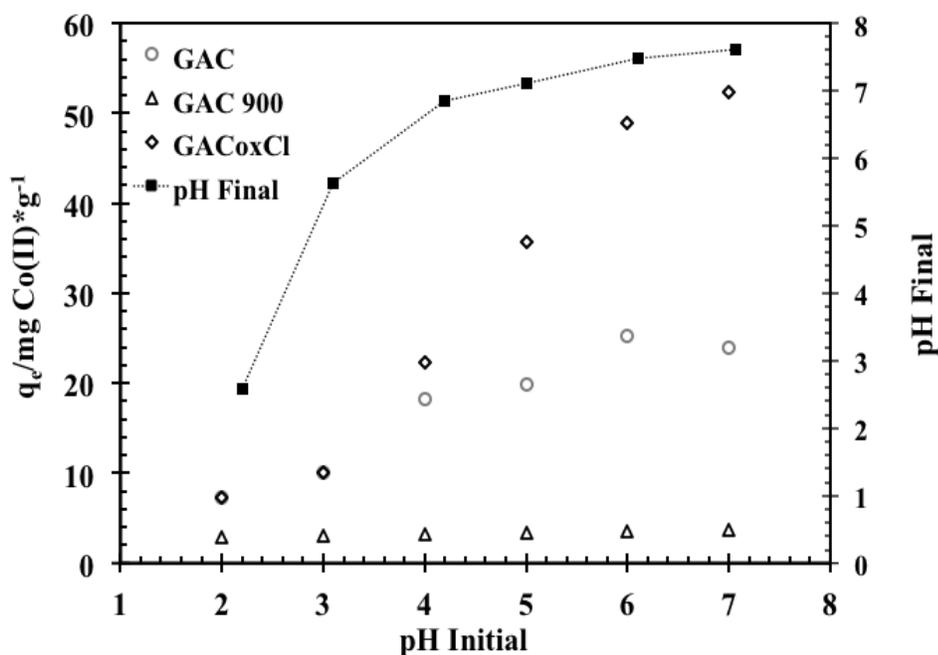


Figura 5.4. Efecto del pH inicial en la adsorción de Co^{2+} sobre GAC, para una solución de 500 mg/L

Los datos de equilibrio de adsorción se obtuvieron ajustando el pH inicial, no obstante el pH de la solución varía durante la adsorción como se observa en la Figura 5 (línea punteada). En estos experimentos se evidenció que para pH iniciales de la solución menores a 7, el pH final de la solución siempre aumento durante la adsorción. Esto se atribuye a que existe un intercambio de los protones entre la superficie del carbón y la solución. Si el protón de la solución se adsorbe sobre el sólido, entonces su concentración en la solución disminuye y por tanto el pH aumenta.

Por otro lado en la Figura 5 se presenta el efecto del pH inicial sobre el equilibrio en la adsorción del cobalto en el sólido de carbón activado de partida, GAC.

Los datos de equilibrio de adsorción fueron obtenidos ajustando el pH inicial, pero el pH de la solución varió durante la adsorción. En estos experimentos, se evidenció que para un pH inicial de la solución menor a 8, el pH final de la solución siempre incremento durante la adsorción [31, 33, 46,47]. Esto se atribuye a que existe un intercambio de los protones entre la superficie del carbón y la solución. Este comportamiento es muy similar en los sólidos de carbones activados oxidados (GACoxP, GACoxCl y GACoxN) y para OMCox [41]. Los resultados evidencian que a pH iniciales menores a 5, en este caso el ion cobalto se adsorbe en una menor cantidad y que a pH 6 la remoción de los iones metálicos aumenta. La cantidad adsorbida a pH 6 es 3.59 mgg^{-1} para el sólido GAC900, 25.22 mgg^{-1} para los sólidos GAC y 48.90 mgg^{-1} para el sólido GACoxCl, todos los valores para una concentración inicial de 500 mgL^{-1} . Si bien al aumentar el pH la cantidad adsorbida aumenta también, es importante tener en cuenta la formación de hidroxocomplejos por las reacciones de hidrólisis de los metales; y a pH mayor a diez la formación de los precipitados de los hidróxidos.

La diferencia en las capacidades de adsorción pueden ser relacionados con la distribución de pKa de los sólidos, así para pH=6 todos los grupos con valores de pKa < 6 estarán deprotonados y son aptos para interactuar con los iones en solución. De acuerdo con lo anterior se establece que la adsorción de los iones metálicos aumentó con el incremento de pH, hasta pH=7, sin embargo, de acuerdo con el diagrama de especies para estos iones metálicos a este pH, las especies que se pueden encontrar son: Co(II) y Co(OH)⁺; esta última especie se empieza a encontrar a partir de pH 7, razón por la cual es pertinente evaluar el comportamiento del sistema a pH= 6, para el cual el Co(II) se encuentra totalmente ionizado y no existen especies hidroxiladas como ocurre a pH mayores.

En cuanto a las sílices mesoestructuradas (Figura 5.5), estas tienen la capacidad de interactuar con partículas cargadas positiva y negativamente de acuerdo con el pH de la solución, así: el grupo amino neutral con el par de electrones libres son eficientes para la remoción de iones de metales pesados, mientras que los grupos protonados pueden adsorber partículas aniónicas mediante atracción electrostática.

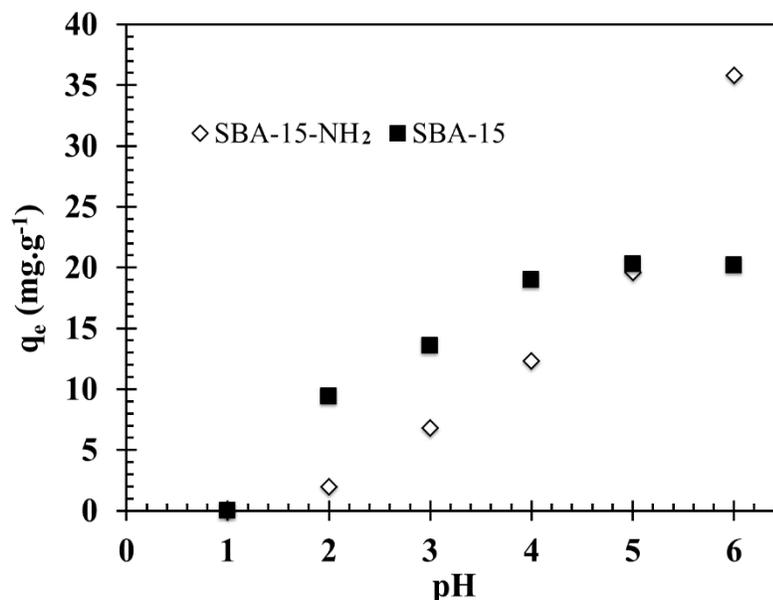


Figura 5.5. Efecto del pH sobre la capacidad de adsorción de la SBA-15 y SBA-15-NH₂.

Una solución de pH por debajo del pK_b del grupo amino anclado (El pK_b corresponde a RNH₃⁺/RNH₂ es cercano a 4), tiene la especie protonada de la amina (NH₃⁺-SBA-15) y por tanto pierde la habilidad de complejar iones metálicos. Por otro lado como se mencionó anteriormente el pH de la solución afecta la distribución de carga del adsorbente. Por tanto la carga superficial de la sílice funcionalizada es un resultado de la protonación y deprotonación de los grupos hidroxilos como de los grupos funcionales anclados a la superficie, esto afecta el punto de carga cero pH_{PZC}, el cual es el valor de pH de la solución correspondiente a la carga superficial neta de cero en el sólido. Este valor determina la capacidad de adsorción del sólido así: un pH_{PZC} bajo permite tener un amplio rango de pH en donde se favorece la adsorción de iones catiónicos, es decir cuando el pH > pH_{PCC} y la carga superficial neta será negativa, evidentemente el pH debe mantenerse bajo el pH de precipitación del ion metálico como hidróxido. En estas condiciones la máxima capacidad de la SBA-15-NH₂ fue de 51,36 g.mg⁻¹ a pH 6.

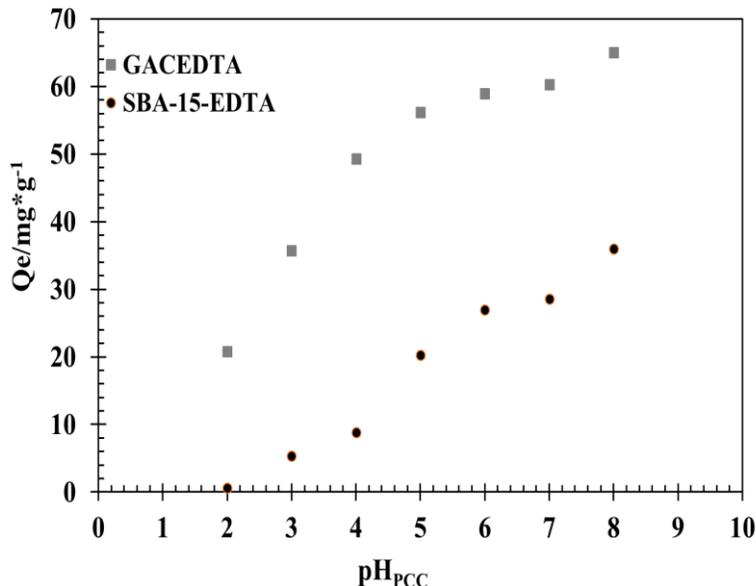


Figura 5.6. Efecto del pH sobre la capacidad de adsorción de la GAC-EDTA y SBA-15-EDTA.

Los sólidos a los cuales se ha anclado la molécula EDTA, GAC-EDTA y SBA-15-EDTA, también cambian su capacidad de adsorción, la Figura 5.5 se presenta el efecto del pH sobre la capacidad de adsorción, la cual aumentó con el pH para los dos adsorbentes, y al igual que en los sólidos oxidados los menores valores de adsorción a pH bajos puede ser atribuido a la competencia entre los protones y los iones del metal por los sitios de adsorción disponibles, en este caso $-\text{COOH}$, OH . La comparación entre los materiales sugiere una mayor capacidad de adsorción para el sólido SBA-15-EDTA, a pesar que la matriz carbonosa, la cual es más electronegativa que la de sílice (2,5:1,7) incrementaría la acidez de los grupos carboxílicos de EDTA, generando una mayor disponibilidad de estos grupos para la adsorción de los iones, sin embargo se debe considerar el número de moléculas EDTA que se han logrado anclar a la superficie de los sólidos y su ubicación dentro de la red porosa.

5.3.2. Capacidad de adsorción: Datos experimentales y modelos teóricos.

Las isotermas de adsorción fueron medidas variando la concentración inicial de cada uno de los iones en un rango de entre 50 y 500 mg/L, el pH inicial fue ajustado a 6. Posteriormente para optimizar la caracterización de los sistemas de adsorción, se estableció la correlación apropiada de los puntos de equilibrio experimentales. Por esta razón, se utilizaron los modelos para describir la naturaleza del equilibrio de adsorción. Los modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson y Toth. En las Tablas 5.2 a 5.4 se encuentran resumidos los parámetros resultantes de la linealización de los datos de adsorción aplicando los modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson y Toth. Los parámetros de ajuste de los modelos se calculan por el método de optimización Rosenbrock cuasi-Newton, incluido en el software STATISTICA®.

Tabla 5.2. Resumen de ajuste a modelos de dos parámetros para los sistemas de adsorción simple de cadmio

Modelos de Dos Parámetros de Ajuste								
Muestra	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich				
	Q_o	K_L	R²	K_F	N	R²		
GAC	23,3	0,010	0,991	0,12	1,71	0,819		
GAC 900	2,62	0,017	0,983	0,09	14,9	0,553		
GACoxN	41,6	0,005	0,999	0,09	0,873	0,937		
GACoxP	40,6	0,020	0,938	1,35	5,802	0,846		
GACoxCl	55,2	0,015	0,993	0,16	1,125	0,988		
GAC-EDTA	45,5	0,001	0,993	0,17	1,12	0,988		
SBA-15	31,7	0,003	0,995	0,51	1,68	0,987		
SBA-15-NH₂	46,1	0,080	0,999	21,1	7,73	0,990		
SBA-15-EDTA	72,0	0,008	0,996	4,22	2,31	0,995		
OMC	22,5	0,006	0,995	1,07	2,20	0,982		
OMCox	29,3	0,023	0,994	5,66	3,83	0,993		
OMC-NH₂	20,9	0,017	0,998	3,39	3,523	0,996		
Modelos de Tres Parámetros de ajuste								
Muestra	Modelo Redlich-Peterson				Modelo de Toth			
	K_{RP}	a_{RP}	B	R²	K_T	a_T	t	R²
GAC	0,098	0,029	4,00E-6	0,815	29,5	393	1,23	0,994
GAC 900	0,026	0,008	0,968	0,992	5,01	203	1,03	0,992
GACoxN	1,26E05	2,93E05	0,267	0,982	43,1	8,76	0,899	0,999
GACoxP	0,181	0,001	1,11	0,982	27,7	1,12E4	3,43	0,991
GACoxCl	0,042	0,0004	1,43	0,923	35,6	1,97E10	3,97	0,989
GAC-EDTA	0,257	0,001	1,21	0,991	31,6	4,58E8	4,01	0,994
SBA-15	0,104	0,002	1,05	0,996	45,7	55,0	0,68	0,994
SBA-15-NH₂	3,302	0,064	1,02	0,999	45,6	19,2	1,10	0,995
SBA-15-EDTA	0,667	0,015	0,93	0,995	53,4	294	1,73	0,995
OMC	0,134	0,003	1,13	0,997	46,8	7,29	0,426	0,989
OMCox	1,010	0,070	0,89	0,996	36,3	5,64	0,565	0,996
OMC-NH₂	0,512	0,048	0,89	0,996	25,6	8,38	0,607	0,999

Tabla 5.3. Resumen de ajuste a modelos de dos parámetros para los sistemas de adsorción simple de Cobalto

Modelo de Dos Parámetros de Ajuste								
Muestra	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich				
	Q _o	K _L	R ²	K _F	N	R ²		
GAC	29,7	0,012	0,9934	0,111	1,15	0,815		
GAC 900	2,99	0,006	0,9921	0,116	15,1	0,850		
GACoxN	52,7	0,075	0,9990	0,108	0,60	0,937		
GACoxP	19,2	0,006	0,9738	0,098	2,62	0,789		
GACoxCl	47,3	0,008	0,9877	0,104	6,94	0,644		
GAC-EDTA	36,5	0,420	0,715	0,001	0,43	0,979		
SBA-15	27,4	0,002	0,989	0,154	3,58	0,964		
SBA-15-NH ₂	59,7	0,026	0,995	12,0	3,90	0,982		
SBA-15-EDTA	67,7	0,022	0,999	11,8	3,58	0,985		
OMC	18,6	0,0023	0,967	0,065	1,20	0,986		
OMCox	40,8	0,018	0,999	6,034	3,31	0,993		
OMC-NH ₂	35,8	0,012	0,999	3,045	2,59	0,989		
Modelo de Tres Parámetros de ajuste								
Muestra	Modelo Redlich-Peterson				Modelo de Toth			
	K _{RP}	a _{RP}	b	R ²	K _T	a _T	t	R ²
GAC	3,05E04	1,33E05	0,18	0,988	29,6	0,915	0,06	0,988
GAC 900	0,028	0,00259	1,24	0,989	3,64	1,15E04	1,70	0,994
GACoxN	1,26E05	2,93E05	0,27	0,982	48,8	43,1	0,78	0,990
GACoxP	0,114	0,003	1,03	0,990	21,3	1,87E03	1,30	0,991
GACoxCl	0,062	0,002	1,13	0,966	47,1	3,23E04	1,78	0,970
GAC EDTA	0,066	0,192	0,33	0,962	2,69E6	3,03E6	1,23	0,735
SBA-15	0,131	0,001	1,15	0,969	21,7	5,21E09	4,16	0,984
SBA-15-NH ₂	1,361	0,017	1,05	0,995	56,3	172	1,33	0,985
SBA-15EDTA	1,327	0,014	1,06	0,999	64,2	148	1,26	0,999
OMC	0,163	3,170	0,10	0,985	20,3	7,17	0,45	0,985
OMCox	0,882	0,033	0,93	0,999	28,8	0,751	11,2	0,995
OMC-NH ₂	0,385	0,008	1,04	0,999	34,7	133	1,09	0,999

Tabla 5.4. Resumen de ajuste a modelos de dos parámetros para los sistemas de adsorción simple de Níquel

Modelos de Dos Parámetros de Ajuste						
Muestra	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich		
	Q _o	K _L	R ²	K _F	n	R ²
GAC	29,8	0,012	0,993	0,111	1,15	0,815
GAC 900	3,99	0,006	0,992	0,116	15,1	0,850
GACoxN	50,8	0,075	0,999	0,108	0,60	0,937
GACoxP	32,8	0,011	0,998	0,098	0,853	0,857
GACoxCl	64,9	0,015	0,993	0,159	0,368	0,943
GAC-EDTA	51,8	0,006	0,964	0,806	1,46	0,954
SBA-15	47,7	0,003	0,993	0,367	1,36	0,986
SBA-15-NH ₂	62,9	0,036	0,997	16,2	4,51	0,988
SBA-15-EDTA	74,0	0,046	0,998	21,6	4,92	0,982
OMC	28,6	0,003	0,996	0,276	1,52	0,991
OMCox	50,0	0,020	0,995	7,79	3,37	0,977
OMC-NH ₂	28,0	0,012	0,994	2,85	2,82	0,989
Modelo de Tres Parámetros de ajuste						

Muestra	Modelo Redlich-Peterson				Modelo de Toth			
	K_{RP}	a_{RP}	b	R^2	K_T	a_T	T	R^2
GAC	0,098	0,029	0,68	0,815	27,6	39,3	1,23	0,994
GAC 900	0,026	0,008	0,97	0,992	5,01	203	1,03	0,992
GACoxN	0,417	0,016	0,89	0,999	45,7	69,2	0,89	0,999
GACoxP	0,350	0,061	1,06	0,998	48,5	131	1,06	0,998
GACoxCl	0,525	0,001	1,07	0,942	70,1	451E7	3,59	0,957
GAC EDTA	0,271	0,001	1,29	0,969	48,1	362E7	4,48	0,978
SBA-15	0,126	0,002	1,02	0,990	33,0	573E7	3,86	0,996
SBA-15-NH₂	2,031	0,027	1,02	0,997	64,9	16,0	0,87	0,989
SBA-15-EDTA	3,383	0,043	1,00	0,998	69,8	480	1,70	0,993
OMC	0,073	0,003	0,99	0,996	19,5	224	1,73	0,997
OMCox	0,788	0,006	1,14	0,998	44,3	217	1,81	0,998
OMC-NH₂	0,348	0,013	0,99	0,994	29,8	40,9	0,86	0,994

En cuanto al análisis de las isothermas con modelos que de dos parámetros se observa que el modelo de Langmuir ajusta mejor a los datos experimentales, además la máxima capacidad de adsorción, representada en el modelo por Q_0 , es útil para comparar el potencial de la capacidad de adsorción de cada sólido

Entre todos los ensayos realizados se observa una mayor capacidad de adsorción de los iones cadmio, dentro de la serie carbonosa es para el sólido GACoxCl, dentro de la serie de la sílices, SBA-15-EDTA y en los mesoporosos organizados OMCox, en este mismo sentido para los iones cobalto se encuentra que los sólidos GACoxN, SBA-15-EDTA y OMCox, mientras que para el níquel los sólidos GACoxCl, SBA-15-EDTA y OMCox, presentan las mayores capacidades de adsorción. Estas mayores capacidades están relacionadas con la inclusión de grupos superficiales como $-\text{COOH}$, NH_2 , que se reflejan en el cambio de distribución de pKa de cada una de las superficies, en la Figura 5.7 se correlaciona la capacidad máxima de adsorción del modelo de Langmuir y la densidad de grupos superficiales con valores de pKa cercano a 8, que de acuerdo con los ensayos de adsorción a diferente pH, es el pH final que se obtiene tras el proceso de adsorción, este resultado permite concluir que los grupos superficiales que se desarrollan en los sólidos son principalmente quienes interactúan con los iones en solución.

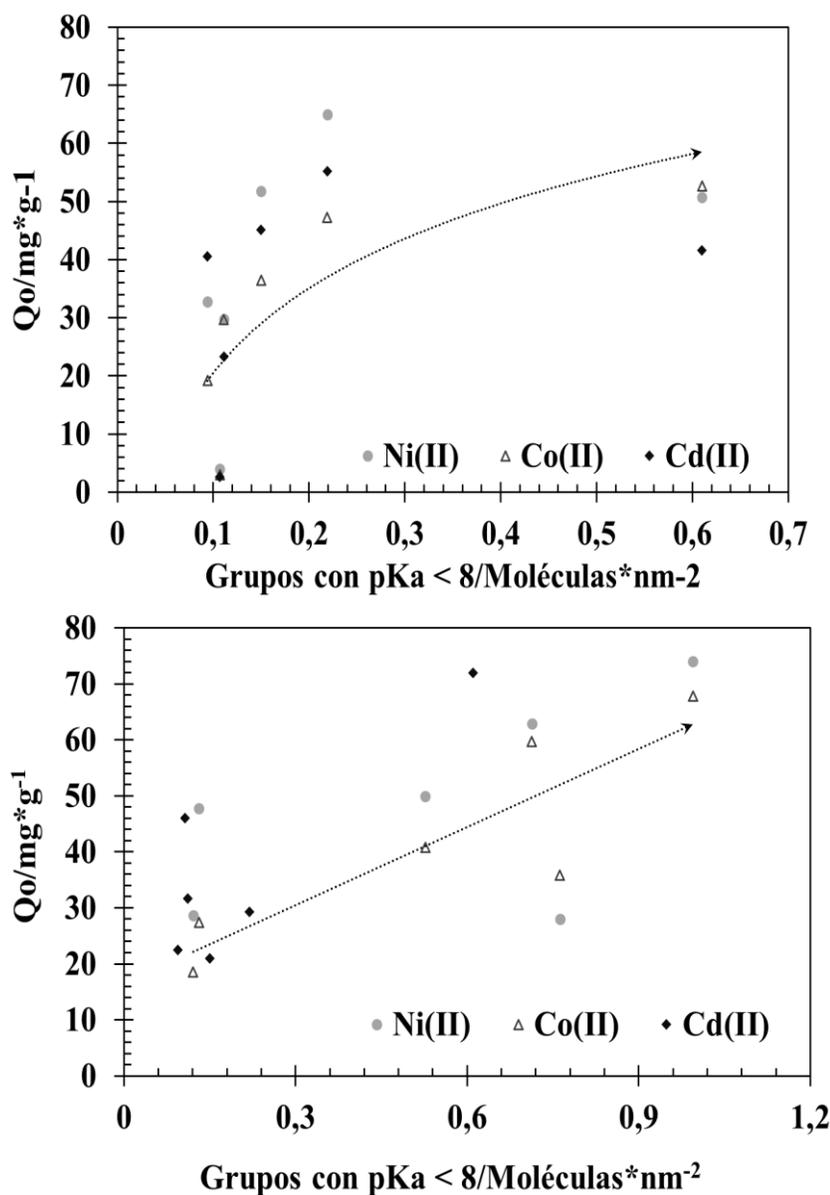


Figura 5.7. Correlación entre las capacidades de adsorción y Grupos superficiales con $pK_a < 8$

Por otro lado, los datos de las isotermas pueden ser descritos adecuadamente por el modelo de Toth, como se presenta en las Figuras 5.8 a 5.10 por las líneas trazadas sobre los datos experimentales de adsorción. Otros modelos de isotermas, tales como el modelo de Redlich-Peterson han sido considerados. El modelo Redlich-Peterson describe una isoterma empírica que incorpora tres parámetros, además combina elementos de las ecuaciones de Langmuir y de Freundlich, y el mecanismo de adsorción es un híbrido y no sigue la adsorción ideal en monocapa.

El modelo de Toth es aplicado a sistemas heterogéneos y se deriva de la teoría de potencial, además asume una distribución energética cuasi-gaussiana, es decir que la mayoría de los sitios presentan una menor energía con respecto a la energía máxima de adsorción [15], esto es coherente teniendo en cuenta que la superficie de un sólido poroso carbonoso y/o modificado es de tipo heterogéneo debido a la naturaleza química de la superficie expuesta a las moléculas de adsorbato. En el modelo de Toth aT está relacionada con un constante de potencial de adsorción y T es un a factor relacionado con la heterogeneidad de la superficies siendo mayor para los sólidos que han sido modificados.

En las Figura 5.8 a 5.10 se presentan las isothermas de adsorción para níquel, cobalto y cadmio para las series de sólidos de los carbones activados, sílices y carbones mesoporosos organizados, respectivamente. Las isothermas presentan una pendiente inicial pronunciada que indica una alta eficiencia del material a baja concentración, no es el comportamiento evidenciado en los sólidos GAC900, GAC EDTA y SBA-15.

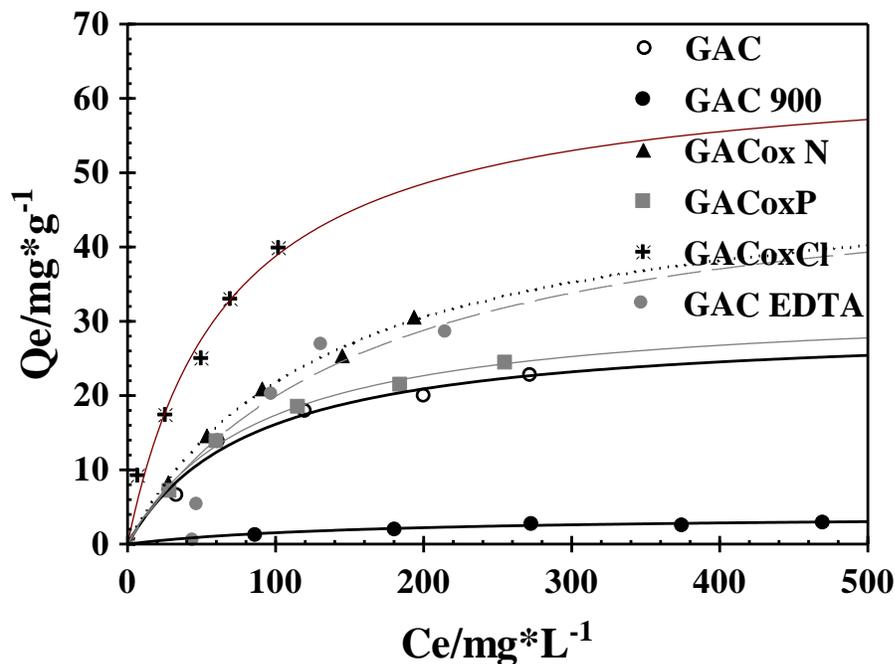


Figura 5.8. Isothermas de adsorción de Níquel desde solución acuosa sobre GAC, GAC900, GACoxP, GACoxCl y GACEDTA, las líneas corresponden a los modelos de mejor ajuste a los datos experimentales.

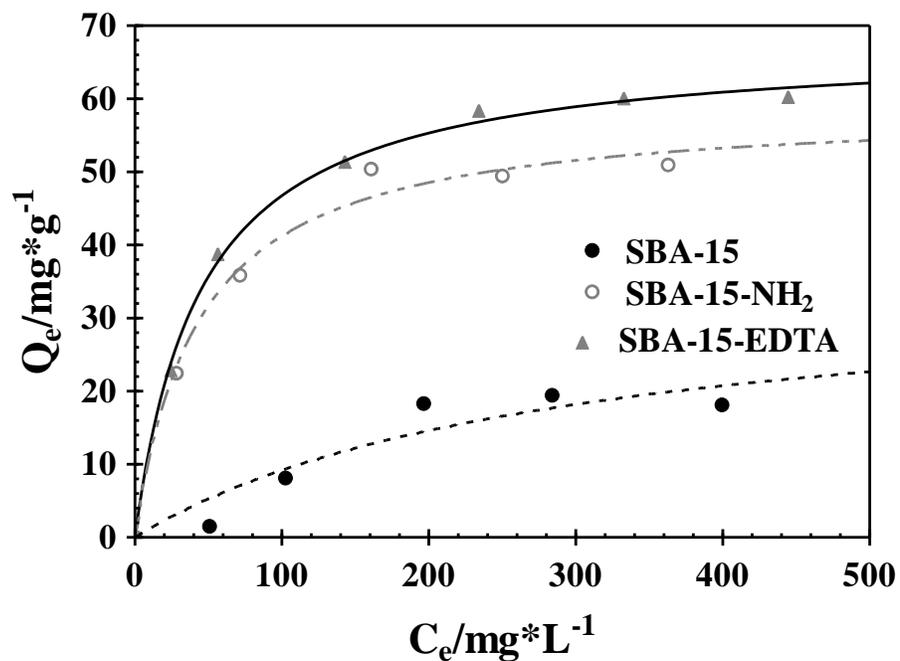


Figura 5.9. Isotermas de adsorción de Cobalto desde solución acuosa sobre SBA-15, SBA-15-NH₂ y SBA-15-EDTA, las líneas corresponden a los modelos de mejor ajuste a los datos experimentales.

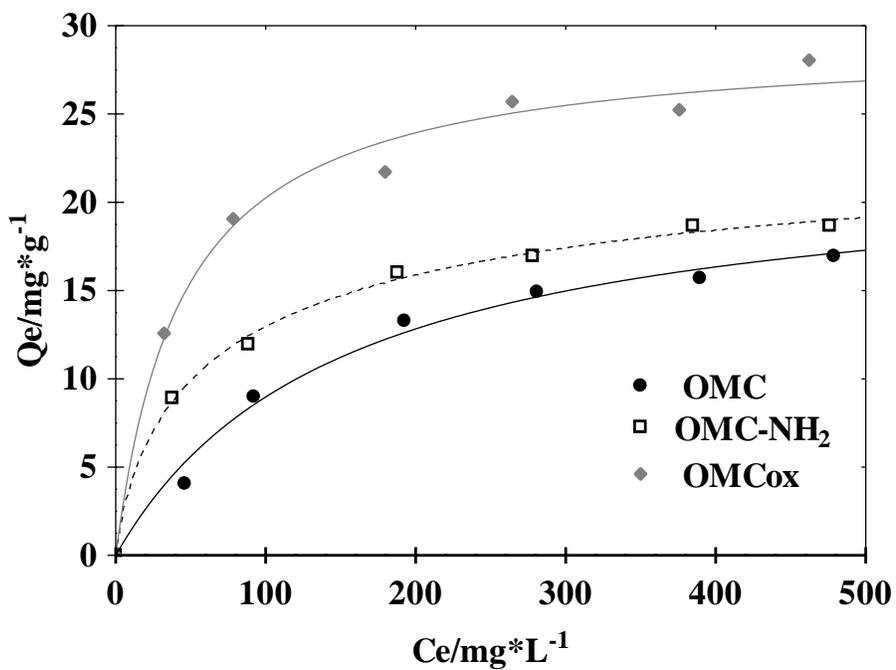


Figura 5.10. Isotermas de adsorción de Cadmio desde solución acuosa sobre OMC, OMCox y OMC-NH₂, las líneas corresponden a los modelos de mejor ajuste a los datos experimentales.

Para todas las isotermas se observa que cuando la concentración inicial del ion aumenta, entre 50 y 500 mg.L⁻¹ la capacidad de adsorción aumenta, debido a la ocupación progresiva de los sitios de adsorción hasta la saturación completa del adsorbente. De acuerdo con lo anterior se puede concluir que los equilibrios dinámicos son influenciados por la concentración inicial. Este comportamiento se explica por el aumento en la fuerza motriz del gradiente de concentración [30].

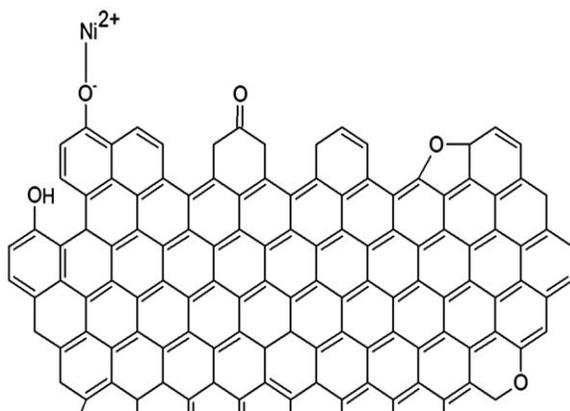
5.3.3. Mecanismos de adsorción

La importancia de los grupos funcionales oxigenados y aminos en la superficie de diferentes sólidos en la adsorción de iones metálicos desde solución acuosa ha sido destacada por varios autores. La adsorción de los iones disueltos en solución acuosa se establece principalmente por interacciones específicas entre los grupos funcionales y los iones a través de diferentes mecanismos, incluyendo la formación de complejos metálicos, tales como COOH-M y M-(NH₂)₆, y las reacciones aceptor de donantes de electrones.

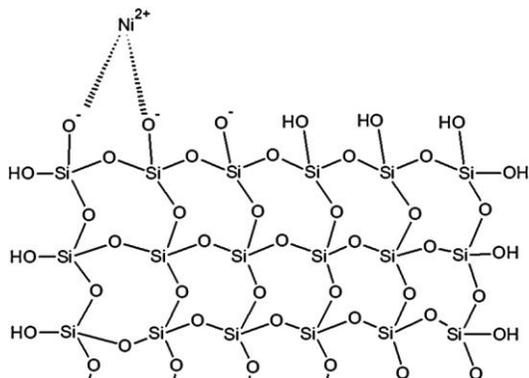
Los mecanismos nombrados anteriormente son favorecidos en el proceso de oxidación de los sólidos GAC y OMC y la funcionalización de la SBA-15, lo cual se pone en evidencia por la mayor capacidad de adsorción para los sólidos GACoxCl y SBA-15-NH₂. El aumento de la remoción de los es atribuido al incremento de sitios superficiales disponibles para la adsorción, mediante distintos mecanismos de interacción

En la Figura 5.11 se esquematiza los posibles mecanismos presentes en el proceso de adsorción de los iones sobre diferentes superficies.

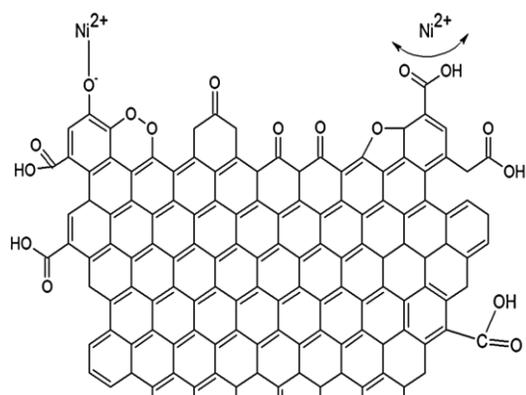
a)



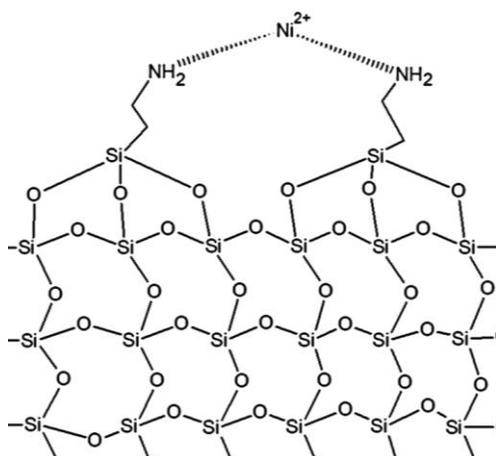
b)



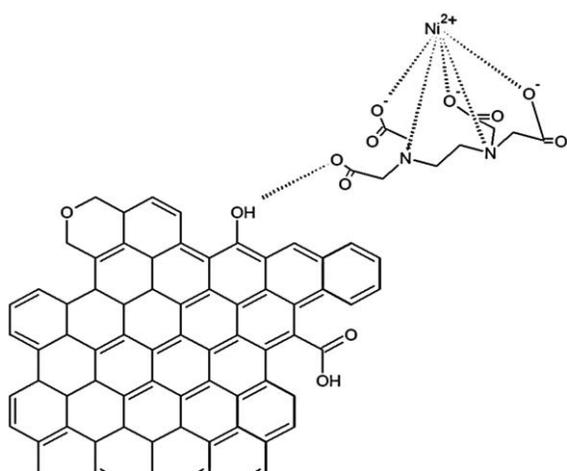
c)



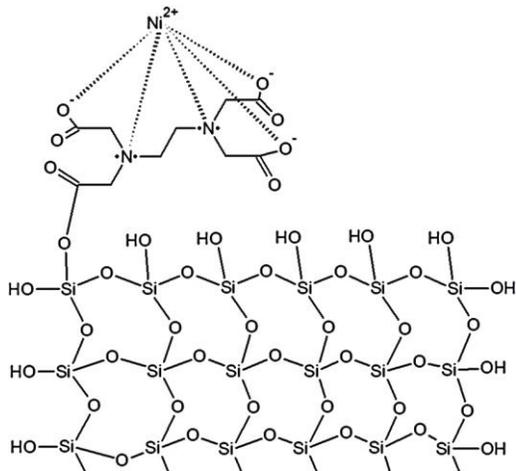
d)



e)



f)



g)

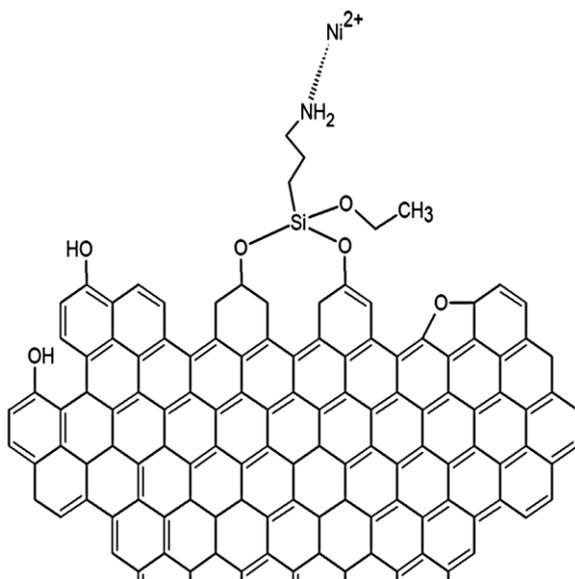


Figura 5.11. Posibles mecanismos de adsorción

- i) Para los carbonos activados actúan tanto procesos de intercambio iónico e interacciones electrostáticas (Figura 5.11 (a)). La intervención de los grupos superficiales oxigenados en el mecanismo de adsorción por intercambio iónico puede confirmarse por un incremento en la remoción sobre los sólidos modificados mediante tratamientos de oxidación, como GACoxN, GACoxP y GACoxCl. Este comportamiento sugiere que la adsorción de los iones metálicos es atribuida a fuerzas coulombicas entre los iones de carga positiva y la carga superficial negativa del adsorbente. Basado en las interacciones atractivas electrostáticas entre los grupos oxigenados de naturaleza donora (Bases de Lewis) sobre la superficie de sólidos como los carbonos activados y los OMC, y la naturaleza electrón-aceptora de los iones de metales pesados (Ácidos de Lewis).

Adicionalmente la formación de complejos superficiales y la interacción de los iones con los electrones π deslocalizados de las capas grafénicas para los carbonos activados y los anillos bencénicos para los OMC (Figura 5.11 (c)). Las isothermas de adsorción de Cd (II) sobre OMC, OMCox y OMC-NH₂ a partir de concentraciones iniciales de los iones metálicos entre 50 y 500 mg*L⁻¹ son presentadas en la figura 5.10. La capacidad de adsorción de Cd (II) sobre

OMCox, es de 29,27 mg/g, a una concentración de equilibrio de 500 mg^{*l}-1, mientras que la capacidad de adsorción para OMC, OMC-NH₂ es de 22,51 mg/g y 20 mg/g respectivamente. Se observa que la capacidad de adsorción es mayor para OMCox. Evidentemente la inclusión de grupos funcionales sobre la superficie del sólido permite la introducción de una alta concentración de grupos tipo -OH, -COOH y C=O sobre la superficie del sólido.

- ii) Una coloración azul fue evidenciada en el sólido SBA-15-NH₂ cuando adsorbe iones cobalto, resultado del establecimiento de complejos amino y grupos hidroxilo adyacente sobre la superficie del sólido SBA-15-NH₂, (Figura 5.11 (b y d)), este proceso se da mediante el intercambio de iones protón y los iones cobalto. La formación de complejos amino-cobalto es una reacción exotérmica, no obstante la disminución en la entalpía de inmersión evidencia una contribución endotérmica de las etapas del proceso de adsorción, sin embargo es posible establecer que este comportamiento no está relacionado únicamente con la formación del complejo con el ion cobalto, sino además con la ubicación de los sitios de adsorción los cuales se encuentran dentro de los poros. El comportamiento endotérmico evaluado es probablemente asociado con procesos endotérmicos como la resistencia a la difusión [36] y el proceso de adsorción se lleva a cabo a un pH de 6.0, en esta condición la superficie puede tener grupos amino cargados positivamente, lo cual lleva a una energía adicional para superar las interacciones electrostáticas. No obstante en la adsorción sobre sólidos de partida como la SBA-15 participan reacciones de intercambio iónico de los grupos hidroxilo con el establecimiento de enlaces Si-O-M (II) -O-Si.
- iii) Otro posible mecanismo de interacción puede contemplarse entre los iones metálicos en solución y los sólidos GAC-EDTA y SBA-15-EDTA. La introducción de la molécula de EDTA, está relacionado con la capacidad de la molécula de actuar como un agente quelante. Uno de los mecanismos para explicar este proceso es la formación de complejos de EDTA con Ni (II), la alta eficiencia en la remoción es probablemente debido a la alta constante de formación del complejo Ni (II)-EDTA. (Log K= 18.0). De esta manera el ion

puede interactuar con tres de los grupos carboxílicos disponibles, los grupos amino y completar los sitios de coordinación con moléculas de agua (Figura 5.11 (e,f)) [4].

5.3.4. Adsorción competitiva

La adsorción competitiva de iones metálicos en solución está determinada por la presencia de otros iones y la naturaleza fisicoquímica del sólido adsorbente, por lo tanto la eficacia del proceso está relacionada con el mecanismo de adsorción de cada uno de ellos [4]. En el caso de la competencia de dos iones metálicos por los mismos sitios de adsorción se observa que suele favorecerse la adsorción de aquel ion que presente una mayor capacidad por el mismo sólido en una adsorción simple [3,7]. En el caso que los dos iones que no interactúen con los mismos sitios de adsorción es posible que la capacidad de remoción no se vea afectada con respecto a los sistemas simples de cada ion. [32]

A continuación se evalúa el efecto de un ion competitivo, para ello se seleccionaron los sólidos GACoxN, GACoxCl, SBA-15NH₂, SBA-15-EDTA, OMCox y OMC-NH₂ y se determinó la capacidad de adsorción en sistemas Ni/Cd, Ni/Co, Co/Ni, Co/Cd, Cd/Co y Cd/Ni, la concentración de ion competitivo es de 100, 300 y 500 mg/L.

5.3.4.1. Adsorción competitiva en carbones activados modificados.

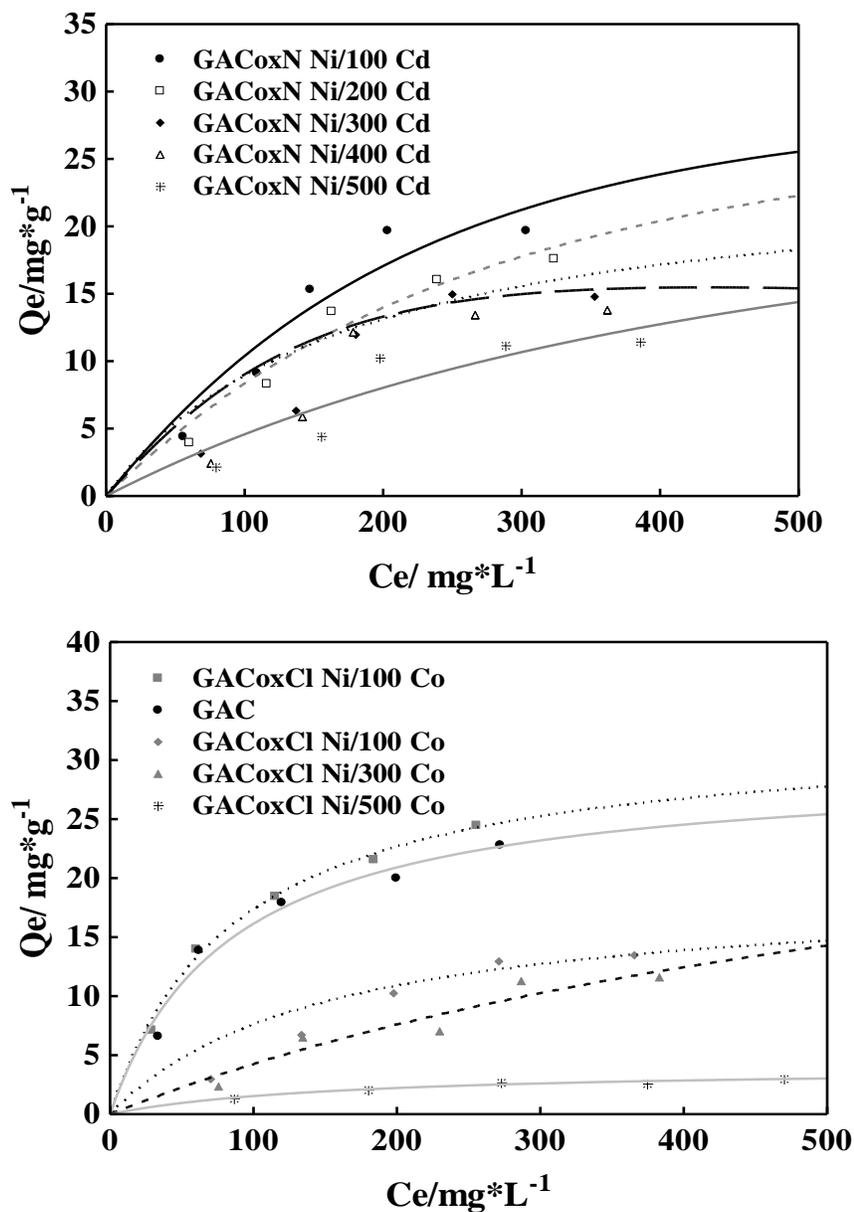


Figura 5.12. Isotermas competitivas sobre carbones activados modificados, las líneas corresponden a los modelos de mejor ajuste a los datos experimentales.

Al igual que para las isotermas simples los datos fueron ajustados a los modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich Peterson y Toth, los parámetros de cada modelo se resumen en las Tablas 5.5 a 5-7.

Tabla 5.5. Parámetros de ajuste de las isothermas de adsorción competitiva sobre GACoxN, en el sistema Ni/Cd.y Ni/Co Modelos de Langmuir, Freundlich, Redilch-Peterson y Toth

Modelos de Dos Parámetros de ajuste									
GACoxN Ni/Cd	Ensayo	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich				
		Qo	K _L	R ²	K _F	N	R ²		
	Ni/100 Cd	46,1	0,003	0,970	0,101	1,27	0,930		
	Ni/300 Cd	41,9	0,002	0,961	0,167	3,30	0,938		
	Ni/500 Cd	35,8	0,001	0,942	0,116	3,30	0,925		
Modelos Tres Parámetros de Ajuste									
GACoxN Ni/Cd	Ensayo	Modelo de Redlich-Peterson				Modelo de Toth			
		K _{RP}	a _{RP}	B	R ²	K _T	a _T	T	R ²
	Ni/100 Cd	0,123	0,001	1,26	0,973	45,3	6,17	3,84	0,999
	Ni/300 Cd	0,075	0,001	1,12	0,962	42,6	4,58	3,66	0,979
	Ni/500 Cd	0,525	0,001	1,07	0,942	36,9	4,52	3,59	0,957
Modelos de Dos Parámetros de ajuste									
GACoxN Ni/Co	Ensayo	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich				
		Qo	K _L	R ²	K _F	n	R ²		
	Ni/100 Co	32,1	0,022	0,993	8,35	3,60	0,971		
	Ni/300 Co	28,1	0,026	0,988	9,16	4,02	0,961		
	Ni/500 Co	24,1	0,044	0,994	9,94	5,59	0,982		
Modelos Tres Parámetros de Ajuste									
a GACoxN Ni/Co	Ensayo	Modelo de Redlich-Peterson				Modelo de Toth			
		K _{RP}	a _{RP}	b	R ²	K _T	a _T	T	R ²
	Ni/100 Co	0,096	0,002	1,46	0,966	30,9	1,81	2,51	0,985
	Ni/300 Co	0,091	0,001	1,28	0,955	27,8	3,95	2,62	0,982
	Ni/500 Co	0,078	0,001	1,31	0,954	22,9	9,37	3,12	0,989

Tabla 5.6. Parámetros de ajuste de las isothermas de adsorción competitiva sobre GACoxN, en el sistema Co/Ni. y Co/Cd Modelos de Langmuir, Freundlich, Redilch-Peterson y Toth

Modelos de Dos Parámetros de ajuste									
GACoxN Co/Ni	Ensayo	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich				
		Qo	K _L	R ²	K _F	n	R ²		
	Co/100 Ni	37,6	0,019	0,999	5,61	3,48	0,993		
	Co/300 Ni	32,3	0,025	0,988	5,03	3,85	0,999		
	Co/500 Ni	27,3	0,071	0,971	7,24	7,03	0,984		
Modelos Tres Parámetros de Ajuste									
GACoxN Co/Ni	Ensayo	Modelo de Redlich-Peterson				Modelo de Toth			
		K _{RP}	a _{RP}	b	R ²	K _T	a _T	T	R ²
	Co/100 Ni	0,132	0,001	1,26	0,976	38,5	0,100	0,49	0,951
	Co/300 Ni	0,091	0,001	1,09	0,989	32,6	3,55E3	1,62	0,996
	Co/500 Ni	0,071	0,001	1,03	0,975	28,5	1,85E3	1,43	0,979
Dos Parámetros de ajuste									
GACoxN Co/Cd	Ensayo	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich				
		Qo	K _L	R ²	K _F	N	R ²		
	Co/100 Cd	49,2	0,467	0,975	0,720	0,93	0,720		
	Co/300 Cd	46,9	0,205	0,936	0,751	1,08	0,751		
	Co/500 Cd	42,9	0,199	0,944	0,712	1,30	0,712		

Modelos Tres Parámetros de Ajuste									
GACoxN Co/Cd	Ensayo	Modelo de Redlich-Peterson				Modelo de Toth			
		K_{RP}	a_{RP}	B	R^2	K_T	a_T	T	R^2
	Co/100 Cd	0,091	0,001	1,28	0,955	48,9	3,95E6	2,62	0,982
	Co/300 Cd	0,069	0,001	1,17	0,967	47,1	5,26E8	3,33	0,985
	Co/500 Cd	0,530	0,001	1,12	0,988	42,6	1,29E1	0,814	0,998

Tabla 5.7. Parámetros de ajuste de las isothermas de adsorción competitiva sobre GACoxN en el sistema Cd/Ni. y Cd/Co Modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson y Toth

Modelos de Dos Parámetros de ajuste							
GACoxN Cd/Ni	Ensayo	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich		
		Q_0	K_L	R^2	K_F	n	R^2
	Cd/100 Ni	28,4	0,007	0,979	0,117	1,55	0,835
	Cd/300 Ni	24,2	0,006	0,969	0,153	2,60	0,835
	Cd/500 Ni	19,9	0,002	0,947	0,105	3,97	0,904

Modelos Tres Parámetros de Ajuste									
GAoxN Cd/Ni	Ensayo	Modelo de Redlich-Peterson				Modelo de Toth			
		K_{RP}	a_{RP}	b	R^2	K_T	a_T	T	R^2
	Cd/100 Ni	0,174	0,001	1,25	0,983	26,7	8,09E3	2,40	0,992
	Cd/300 Ni	0,097	0,001	1,21	0,968	23,6	3,16E6	2,69	0,992
	Cd/500 Ni	0,045	0,001	1,13	0,947	18,5	2,72E6	2,54	0,964

Modelos de Dos Parámetros de ajuste							
GACoxN Cd/Co	Ensayo	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich		
		Q_0	K_L	R^2	K_F	n	R^2
	Cd/100 Co	33,5	0,027	0,998	5,94	4,11	0,994
	Cd/300 Co	29,5	0,026	0,997	5,61	4,21	0,997
	Cd/500 Co	27,7	0,028	0,999	5,46	4,51	0,992

Modelos Tres Parámetros de Ajuste									
GACoxN Cd/Co	Ensayo	Modelo de Redlich-Peterson				Modelo de Toth			
		K_{RP}	a_{RP}	b	R^2	K_T	a_T	T	R^2
	Cd/100 Co	0,044	0,020	0,892	0,995	32,8	0,589	0,91	0,995
	Cd/300 Co	0,105	0,078	0,815	0,999	28,9	0,130	0,81	0,999
	Cd/500 Co	0,175	0,310	0,705	0,999	26,9	0,157	0,70	0,999

A partir del parámetro Q_0 se puede observar que el efecto de los iones de níquel y de cobalto deben competir por los mismos sitios disponibles para la adsorción en el sólido GACoxN, puesto que la capacidad de adsorción en la isoterma de Cobalto en presencia de Níquel disminuye 62,5%, mientras que para la isoterma Ni/Co la reducción de esta capacidad máxima es del 35,7%, en contras te la capacidad des de adsorción cuando el ion competitivo es el cadmio solo se reducen en un 42,6 y 11,7 cuando compiten con iones níquel y cobalto respectivamente. Por lo tanto el sólido GACoxN N podría ser empleado para la separación de iones Cobalto y cadmio en concentraciones entre los 50 y 500mg/L

Tabla 5.8. Parámetros de ajuste de las isothermas de adsorción competitiva sobre GACoxCl, en el sistema Ni/Cd y Ni/Co Modelos de Langmuir, Freundlich, Redilch-Peterson y Toth

Modelos de Dos Parámetros de ajuste									
GACoxCl Ni/Cd	Ensayo	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich				
		Q _o	K _L	R ²	K _F	n	R ²		
	Ni/100 Cd	52,2	0,060	0,987	0,17	1,49	0,913		
	Ni/300 Cd	47,2	0,584	0,946	0,77	4,25	0,902		
	Ni/500 Cd	36,7	0,983	0,954	1,10	4,28	0,915		
Modelos Tres Parámetros de Ajuste									
GACoxCl Ni/Cd	Ensayo	Modelo de Redlich-Peterson				Modelo de Toth			
		K _{RP}	a _{RP}	b	R ²	K _T	a _T	T	R ²
	Ni/100 Cd	0,669	0,004	1,35	0,999	51,9	179	1,65	0,999
	Ni/300 Cd	0,755	0,006	1,37	0,999	46,5	645	2,05	0,999
	Ni/500 Cd	0,763	0,010	1,42	0,998	35,1	4,90	5,12	0,878
Modelos de Dos Parámetros de ajuste									
GACoxCl Ni/Co	Ensayo	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich				
		Q _o	K _L	R ²	K _F	N	R ²		
	Ni/100 Co	44,9	0,005	0,919	1,81	2,09	0,954		
	Ni/300 Co	41,34	0,025	0,997	8,40	3,91	0,978		
	Ni/500 Co	21,1	0,073	0,994	9,88	8,01	0,991		
Modelos Tres Parámetros de Ajuste									
GACoxCl Ni/Co	Ensayo	Modelo de Redlich-Peterson				Modelo de Toth			
		K _{RP}	a _{RP}	B	R ²	K _T	a _T	T	R ²
	Ni/100 Co	1,180	0,013	0,51	0,953	49,2	1,34	0,08	0,951
	Ni/300 Co	0,780	0,008	1,14	0,999	37,6	120	1,74	0,999
	Ni/500 Co	1,816	0,099	0,98	0,994	21,0	18,9	1,07	0,994

Tabla 5.9. Parámetros de ajuste de las isothermas de adsorción competitiva sobre GACoxCl, en el sistema Co/Ni. y Co/Cd Modelos de Langmuir, Freundlich, Redilch-Peterson y Toth

Modelos de Dos Parámetros de ajuste									
GACoxCl Co/Ni	Ensayo	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich				
		Q _o	K _L	R ²	K _F	N	R ²		
	Co/100 Ni	44,2	0,013	0,999	0,13	0,43	0,999		
	Co/300 Ni	34,3	0,027	0,979	2,90	3,27	0,998		
	Co/500 Ni	22,3	0,017	0,993	3,00	2,18	0,996		
Modelos Tres Parámetros de Ajuste									
GACoxCl Co/Ni	Ensayo	Modelo de Redlich-Peterson				Modelo de Toth			
		K _{RP}	a _{RP}	b	R ²	K _T	a _T	T	R ²
	Co/100 Ni	0,046	0,038	0,65	0,988	43,3	0,9	0,18	0,993
	Co/300 Ni	0,126	0,002	0,80	0,991	36,5	1,07	0,20	0,980
	Co/500 Ni	0,251	0,084	0,74	0,990	21,9	2,1	0,36	0,976
Modelos de Dos Parámetros de ajuste									
GACox Cl Co/Cd	Ensayo	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich				
		Q _o	K _L	R ²	K _F	N	R ²		
	Co/100 Cd	46,8	0,020	0,999	3,92	2,76	0,983		
	Co/300 Cd	44,4	0,012	0,989	3,71	2,87	0,998		

	Co/500 Cd	38,1	0,028	0,974	4,38	3,49	0,993		
Modelos Tres Parámetros de Ajuste									
GACoxCI Co/Cd	Ensayo	Modelo de Redlich-Peterson				Modelo de Toth			
		K_{RP}	a_{RP}	b	R^2	K_T	a_T	T	R^2
	Co/100 Cd	0,095	0,001	1,46	0,966	46,1	1,80E6	2,51	0,985
	Co/300 Cd	0,091	0,001	1,28	0,955	40,6	3,95E6	2,62	0,982
	Co/500 Cd	0,078	0,001	1,31	0,954	36,5	9,37E7	3,12	0,989

Tabla 5.10 Parámetros de ajuste de las isothermas de adsorción competitiva sobre GACoxCI, en el sistema Cd/Ni y Cd/Co. Modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson y Toth

Modelos de Dos Parámetros de ajuste									
GACoxCI Cd/Ni	Ensayo	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich				
		Q_0	K_L	R^2	K_F	n	R^2		
	Cd/100 Ni	29,1	5,067	0,957	1,09	2,01	0,820		
	Cd/300 Ni	25,6	0,740	0,971	1,27	4,74	0,825		
	Cd/500 Ni	21,4	0,285	0,953	1,11	5,28	0,910		
Modelos Tres Parámetros de Ajuste									
GACoxCI Cd/Ni	Ensayo	Modelo de Redlich-Peterson				Modelo de Toth			
		K_{RP}	a_{RP}	b	R^2	K_T	a_T	T	R^2
	Cd/100 Ni	0,175	0,022	0,93	0,981	31,1	3,59	0,46	0,973
	Cd/300 Ni	0,103	0,010	1,56	0,996	27,0	1,90	0,30	0,996
	Cd/500 Ni	0,100	0,0012	1,52	0,994	21,2	1,78	2,16	0,995
Modelos de Dos Parámetros de ajuste									
GACoxCI Cd/Co	Ensayo	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich				
		Q_0	K_L	R^2	K_F	n	R^2		
	Cd/100 Co	34,6	0,026	0,998	5,94	4,11	0,994		
	Cd/300 Co	29,9	0,027	0,997	5,61	4,21	0,997		
	Cd/500 Co	25,7	0,028	0,999	5,46	4,51	0,992		
Modelos Tres Parámetros de Ajuste									
GACoxCI Cd/Co	Ensayo	Modelo de Redlich-Peterson				Modelo de Toth			
		K_{RP}	a_{RP}	B	R^2	K_T	a_T	T	R^2
	Cd/100 Co	1,141	0,083	0,89	0,998	28,1	15,7	0,81	0,999
	Cd/300 Co	1,142	0,097	0,88	0,999	27,1	3,47	0,50	0,996
	Cd/500 Co	0,618	0,027	1,00	0,999	18,9	19,7	0,96	0,999

Para el sólido GACoxCI se puede observar que la disminución en la capacidad de adsorción de los iones de níquel y de cobalto disminuye entre un 58,4 y 57,6 para los sistemas Ni/Co y Co/Ni, respectivamente, nuevamente se puede concluir que los iones deben competir por los mismos sitios disponibles para la adsorción en el sólido GACoxCI, puesto que la capacidad disminuye en igual proporción para los dos sistemas mencionados. En cuanto a la capacidad de adsorción cuando el ion competitivo es el cadmio solo se reducen en un 27,7% para los dos sistemas (Ni/Cd y Co/Cd). Por lo tanto

el sólido GACoxCl podría ser empleado para la separación de iones cadmio de soluciones de Níquel y Cobalto en concentraciones entre los 50 y 500mg/L

5.3.4.2 Adsorción competitiva en Sílices modificadas.

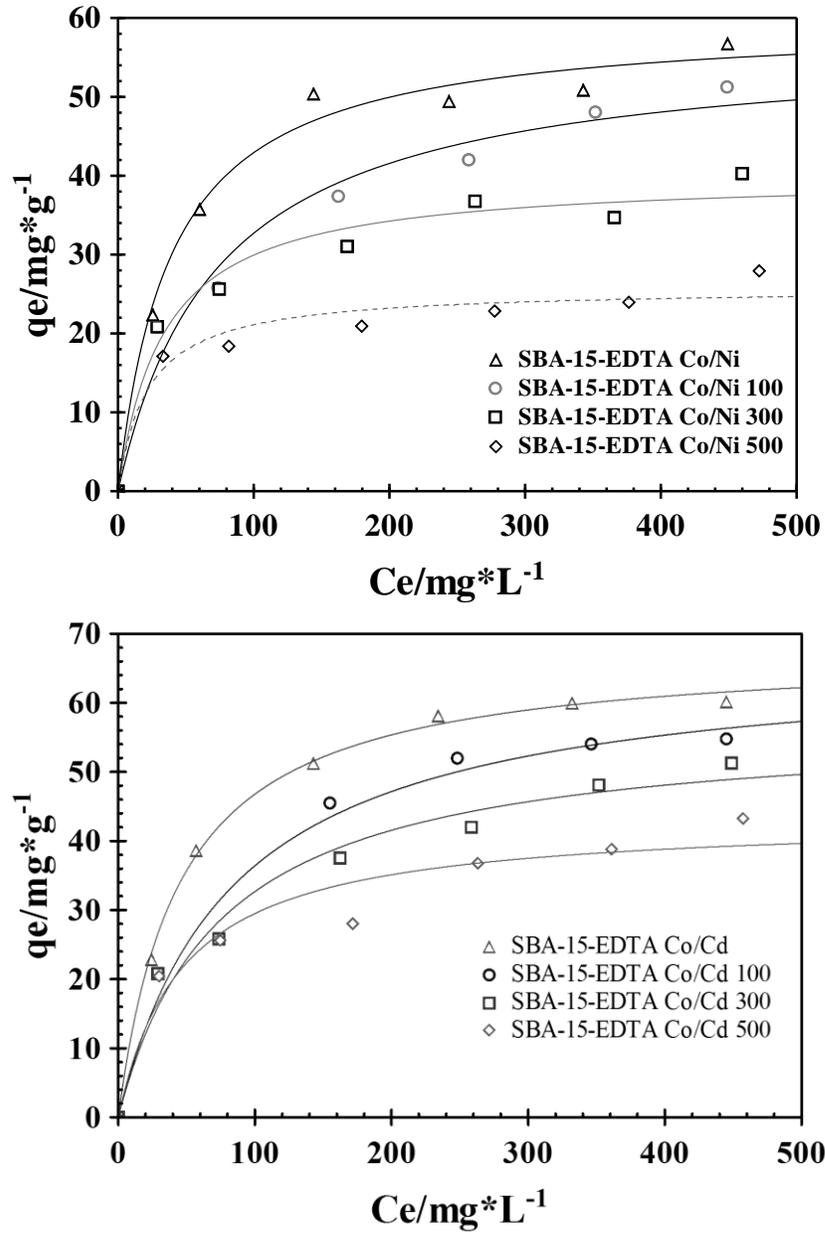


Figura 5.13. Isothermas competitivas sobre SBA-15-EDTA, las líneas corresponden a los modelos de mejor ajuste a los datos experimentales.

Tabla 5.11. Parámetros de ajuste de las isothermas de adsorción competitiva sobre SBA-15-NH₂, en el sistema Ni/Cd Modelos de Langmuir, Freundlich, Redilch-Peterson y Toth

Modelo de Dos Parámetros de ajuste									
SBA15NH ₂ Ni/Cd	Ensayo	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich			R ²	
		Q ₀	K _L	R ²	K _F	n	R ²		
	Ni/100 Cd	60,5	0,026	0,997	0,151	0,93	0,300		
	Ni/300 Cd	54,5	0,025	0,995	0,164	1,12	0,436		
	Ni/500 Cd	49,5	0,027	0,999	0,177	1,33	0,314		
Modelos Tres Parámetros de Ajuste									
SBA15NH ₂ Ni/Cd	Ensayo	Modelo de Redlich-Peterson				Modelo de Toth			
		K _{RP}	a _{RP}	b	R ²	K _T	a _T	T	R ²
	Ni/100 Cd	1,198	0,009	1,12	0,999	54,8	107	1,12	0,999
	Ni/300 Cd	1,816	0,055	0,917	0,996	43,9	0,101	0,76	0,992
	Ni/500 Cd	1,361	0,028	0,994	0,999	47,7	35,2	0,99	0,999
Modelo de Dos Parámetros de ajuste									
SBA15NH ₂ Ni/Co	Ensayo	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich			R ²	
		Q ₀	K _L	R ²	K _F	n	R ²		
	Ni/100 Co	42,1	0,016	0,977	0,093	0,84	0,711		
	Ni/300 Co	30,9	0,039	0,967	0,104	1,23	0,711		
	Ni/500 Co	27,1	0,009	0,996	0,153	2,64	0,770		
Modelos Tres Parámetros de Ajuste									
SBA15NH ₂ Ni/Co	Ensayo	Modelo de Redlich-Peterson				Modelo de Toth			
		K _{RP}	a _{RP}	b	R ²	K _T	a _T	T	R ²
	Ni/100 Co	1,241	4,415	0,16	0,808	46,5	1,95	0,70	0,984
	Ni/300 Co	0,665	0,004	1,29	0,985	32,8	390	1,34	0,986
	Ni/500 Co	0,212	0,005	1,08	0,997	27,0	651	1,23	0,997

Tabla 5.12. Parámetros de ajuste de las isothermas de adsorción competitiva sobre SBA-15-NH₂ en el sistema Co/Ni. Modelos de Langmuir, Freundlich, Redilch-Peterson y Toth

Modelos de Dos Parámetros de ajuste									
SBA15NH ₂ Co/Ni	Ensayo	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich			R ²	
		Q ₀	K _L	R ²	K _F	n	R ²		
	Co/100 Ni	33,9	0,020	0,998	0,104	1,21	0,777		
	Co/300 Ni	20,7	0,042	0,976	0,158	2,87	0,868		
	Co/500 Ni	15,7	0,014	0,960	0,092	2,51	0,694		
Modelos Tres Parámetros de Ajuste									
SBA15NH ₂ Co/Ni	Ensayo	Modelo de Redlich-Peterson				Modelo de Toth			
		K _{RP}	a _{RP}	b	R ²	K _T	a _T	T	R ²
	Co/100 Ni	0,671	0,020	1,00	0,998	56,5	90,2	1,07	0,998
	Co/300 Ni	0,590	0,013	1,12	0,979	51,5	78,3	1,12	0,977
	Co/500 Ni	2,858	1,394	0,68	0,980	32,6	3,04	0,44	0,986
Modelos de Dos Parámetros de ajuste									
SBA15NH ₂ Co/Cd	Ensayo	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich			R ²	
		Q ₀	K _L	R ²	K _F	n	R ²		
	Co/100 Cd	60,1	0,009	0,999	0,203	1,57	0,812		
	Co/300 Cd	55,9	0,008	0,999	0,212	1,76	0,802		
	Co/500 Cd	52,0	0,008	0,9981	0,092	0,83	0,792		
Modelos Tres Parámetros de Ajuste									

SBA15NH ₂ Co/Cd	Ensayo	Modelo de Redlich-Peterson				Modelo de Toth			
		K _{RP}	a _{RP}	b	R ²	K _T	a _T	T	R ²
	Co/100 Cd	1,488	0,421	0,27	0,930	59,3	268	1,10	0,999
	Co/300 Cd	1,700	0,543	0,56	0,989	51,0	330	1,13	0,999
	Co/500 Cd	0,400	0,0042	1,10	0,999	48,1	494	1,19	0,999

Tabla 5.13. Parámetros de ajuste de las isothermas de adsorción competitiva sobre SBA-15-NH₂, en el sistema Ni/Cd. Modelos de Langmuir, Freundlich, Redilch-Peterson y Toth

Modelos de Dos Parámetros de ajuste									
SBA15NH ₂ Cd/Ni	Ensayo	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich			R ²	
		Q _o	K _L	R ²	K _F	N	R ²		
	Cd/100 Ni	38,5	0,011	0,993	0,092	1,06	0,719		
	Cd/300 Ni	31,0	0,008	0,989	0,079	1,22	0,793		
	Cd/500 Ni	24,1	0,007	0,987	0,174	3,72	0,791		
Modelos Tres Parámetros de Ajuste									
SBA15NH ₂ Cd/Ni	Ensayo	Modelo de Redlich-Peterson				Modelo de Toth			R ²
		K _{RP}	a _{RP}	b	R ²	K _T	a _T	T	
	Cd/100 Ni	0,432	0,013	0,98	0,993	37,9	90,9	1,00	0,993
	Cd/300 Ni	0,271	0,012	0,96	0,989	22,6	87,4	0,96	0,989
	Cd/500 Ni	0,150	0,002	1,18	0,991	20,5	114	1,67	0,995
Modelos de Dos Parámetros de ajuste									
SBA15NH ₂ Cd/Co	Ensayo	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich			R ²	
		Q _o	K _L	R ²	K _F	n	R ²		
	Cd/100 Co	43,3	0,013	0,990	0,117	1,16	0,635		
	Cd/300 Co	30,4	0,005	0,992	0,155	2,80	0,873		
	Cd/500 Co	15,7	0,007	0,989	0,100	3,35	0,822		
Modelos Tres Parámetros de Ajuste									
SBA15NH ₂ Cd/Co	Ensayo	Modelo de Redlich-Peterson				Modelo de Toth			R ²
		K _{RP}	a _{RP}	B	R ²	K _T	a _T	T	
	Cd/100 Co	0,425	0,003	1,21	0,996	46,0	148	1,40	0,998
	Cd/300 Co	0,189	0,013	0,90	0,991	31,8	93,3	0,91	0,991
	Cd/500 Co	0,091	0,002	1,14	0,992	20,5	263	1,40	0,993

A partir del parámetro Q_o se puede observar que el efecto de los iones de níquel y de cobalto deben competir por los mismos sitios disponibles para la adsorción en el sólido SBA-15-NH₂, puesto que la capacidad de adsorción en la isoterma de Cobalto en presencia de Níquel disminuye 73,8%, mientras que para la isoterma Ni/Co la reducción de esta capacidad máxima es del 56,2%, en contraste la capacidad des de adsorción cuando el ion competitivo es el cadmio solo se reducen en un 20.0 y 11,9% cuando compiten con iones níquel y cobalto respectivamente. En las isothermas de cadmio la disminución de la capacidad de adsorción fue de 47,6 y 78,3% para los sistemas Cd/Ni y Cd/Co, respectivamente. Aparentemente las capacidades de adsorción se ven fuertemente afectadas por la presencia de un ion competitivo con la capacidad de interactuar tanto con los silanoles superficial como con los grupos amino, y la selectividad

del sólido se ve afectada en altas concentraciones del ion competitivo, no obstante a bajas concentraciones del ion competitivo (100mg/L) la capacidad de adsorción solo disminuye entre un 0.67% a 2.38% para los sistemas Co/Cd y Ni/Cd.

Tabla 5.14. Parámetros de ajuste de las isothermas de adsorción competitiva sobre SBA-15-EDTA, en el sistema Ni/Co. Modelos de Langmuir, Freundlich, Redilch-Peterson y Toth

Modelos de Dos Parámetros de ajuste									
SBA15EDTA Ni/Cd	Ensayo	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich				
		Q ₀	K _L	R ²	K _F	n	R ²		
	Ni/100 Cd	77,7	0,022	0,996	1,271	0,31	0,861		
	Ni/300 Cd	74,8	0,023	0,994	0,1534	0,753	0,874		
Ni/500 Cd	52,0	0,039	0,995	0,1668	1,16	0,895			
Modelos Tres Parámetros de Ajuste									
SBA15EDTA Ni/Cd	Ensayo	Modelo de Redlich-Peterson				Modelo de Toth			
		K _{RP}	a _{RP}	B	R ²	K _T	a _T	T	R ²
	Ni/100 Cd	1,256	0,005	1,18	0,999	75,1	1,858	1,18	0,999
	Ni/300 Cd	1,268	0,005	1,19	0,999	61,6	2,699	1,23	0,999
Ni/500 Cd	1,346	0,001	1,16	0,999	58,0	1,462	1,16	0,999	
Dos Parámetros de ajuste									
SBA15EDTA Ni/Co	Ensayo	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich				
		Q ₀	K _L	R ²	K _F	N	R ²		
	Ni/100 Co	75,3	0,016	0,997	0,160	0,82	0,749		
	Ni/300 Co	68,7	0,026	0,997	0,170	0,90	0,758		
Ni/500 Co	35,1	0,073	0,994	0,117	1,16	0,790			
Modelos Tres Parámetros de Ajuste									
SBA15EDTA Ni/Co	Ensayo	Modelo de Redlich-Peterson				Modelo de Toth			
		K _{RP}	a _{RP}	B	R ²	K _T	a _T	T	R ²
	Ni/100 Co	1,277	0,020	0,97	0,9973	61,3	49,7	0,97	0,997
	Ni/300 Co	1,295	0,008	1,15	0,9992	64,9	131	1,14	0,999
Ni/500 Co	3,015	0,099	0,98	0,9936	39,7	10,1	0,98	0,994	

Tabla 5.15. Parámetros de ajuste de las isothermas de adsorción competitiva sobre SBA-15-EDTA, en el sistema Ni/Co. Modelos de Langmuir, Freundlich, Redilch-Peterson y Toth

Modelos de Dos Parámetros de ajuste									
SBA15EDTA Co/Ni	Ensayo	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich				
		Q ₀	K _L	R ²	K _F	N	R ²		
	Co/100 Ni	56,9	0,013	0,988	0,162	1,16	0,730		
	Co/300 Ni	40,0	0,030	0,987	0,092	0,85	0,677		
Co/500 Ni	25,8	0,045	0,977	0,116	1,62	0,921			
Modelos Tres Parámetros de Ajuste									
SBA15EDTA Co/Ni	Ensayo	Modelo de Redlich-Peterson				Modelo de Toth			
		K _{RP}	a _{RP}	b	R ²	K _T	a _T	T	R ²
	Co/100 Ni	3,691	0,596	0,653	0,998	53,1	0,956	0,62	0,998
	Co/300 Ni	0,104	0,032	0,001	0,868	40,7	0,606	0,78	0,994
Co/500 Ni	2,911	0,335	0,811	0,992	22,2	4,128	0,67	0,997	
Modelo Dos Parámetros de ajuste									

SBA15EDTA Co/Cd	Ensayo	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich		
		Q _o	K _L	R ²	K _F	n	R ²
	Co/100 Cd	66,9	0,012	0,990	0,153	0,96	0,711
	Co/300 Cd	57,0	0,013	0,987	0,162	1,16	0,731
	Co/500 Cd	43,4	0,021	0,974	0,098	0,86	0,618

Modelos Tres Parámetros de Ajuste									
SBA15EDTA Co/Cd	Ensayo	Modelo de Redlich-Peterson				Modelo de Toth			
		K _{RP}	a _{RP}	b	R ²	K _T	a _T	T	R ²
	Co/100 Cd	0,768	0,010	1,02	0,990	64,1	1,23	1,04	0,990
	Co/300 Cd	0,102	0,011	0,65	0,998	42,1	0,0999	0,65	0,998
	Co/500 Cd	0,298	0,039	0,72	0,993	34,9	0,8251	0,58	0,995

Tabla 5.16. Parámetros de ajuste de las isothermas de adsorción competitiva sobre SBA-15-EDTA, en el sistema Ni/Co. Modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson y Toth

Modelos de Dos Parámetros de ajuste									
SBA15EDTA Cd/Ni	Ensayo	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich				
		Q _o	K _L	R ²	K _F	n	R ²		
	Cd/100 Ni	45,5	0,018	0,984	0,098	0,85	0,702		
	Cd/300 Ni	41,1	0,012	0,998	0,100	1,04	0,772		
	Cd/500 Ni	23,7	0,011	0,991	0,161	3,05	0,746		

Modelos Tres Parámetros de Ajuste									
SBA15EDTA Cd/Ni	Ensayo	Modelo de Redlich-Peterson				Modelo de Toth			
		K _{RP}	a _{RP}	b	R ²	K _T	a _T	T	R ²
	Cd/100 Ni	2,060	0,921	0,71	0,992	45,0	0,100	0,71	0,992
	Cd/300 Ni	0,092	0,041	0,03	0,672	38,1	10,6	1,04	0,998
	Cd/500 Ni	0,210	0,002	1,24	0,997	33,0	21,5	1,47	0,999

Modelos de Dos Parámetros de ajuste									
SBA15EDTA Cd/Co	Ensayo	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich				
		Q _o	K _L	R ²	K _F	n	R ²		
	Cd/100 Co	44,0	0,026	0,999	0,099	0,85	0,758		
	Cd/300 Co	39,1	0,027	0,999	0,116	1,11	0,781		
	Cd/500 Co	32,8	0,023	0,998	0,012	0,15	0,758		

Modelos Tres Parámetros de Ajuste									
SBA15EDTA Cd/Co	Ensayo	Modelo de Redlich-Peterson				Modelo de Toth			
		K _{RP}	a _{RP}	b	R ²	K _T	a _T	T	R ²
	Cd/100 Co	1,351	0,041	0,95	0,999	31,5	24,5	0,95	0,999
	Cd/300 Co	0,101	0,026	0,03	0,781	28,9	24,2	0,96	0,999
	Cd/500 Co	0,678	0,016	1,04	0,999	46,2	65,7	1,04	0,999

A partir del parámetro Q_o se puede observar que el efecto de los ion de níquel y sobre las capacidad de adsorción del sólido SBA-15-EDTA es más fuerte, ya que las capacidad de adsorción se reducen hasta 67,0%. La selectividad del sólido con respecto a los iones Co y cadmio está determinada por la capacidad de formar complejos con la molécula EDTA, quien tiene una constante de formación mayor que para los iones Cadmio y cobalto.

5.3.4.3. Adsorción competitiva sobre carbones mesoporosos organizado, OMC

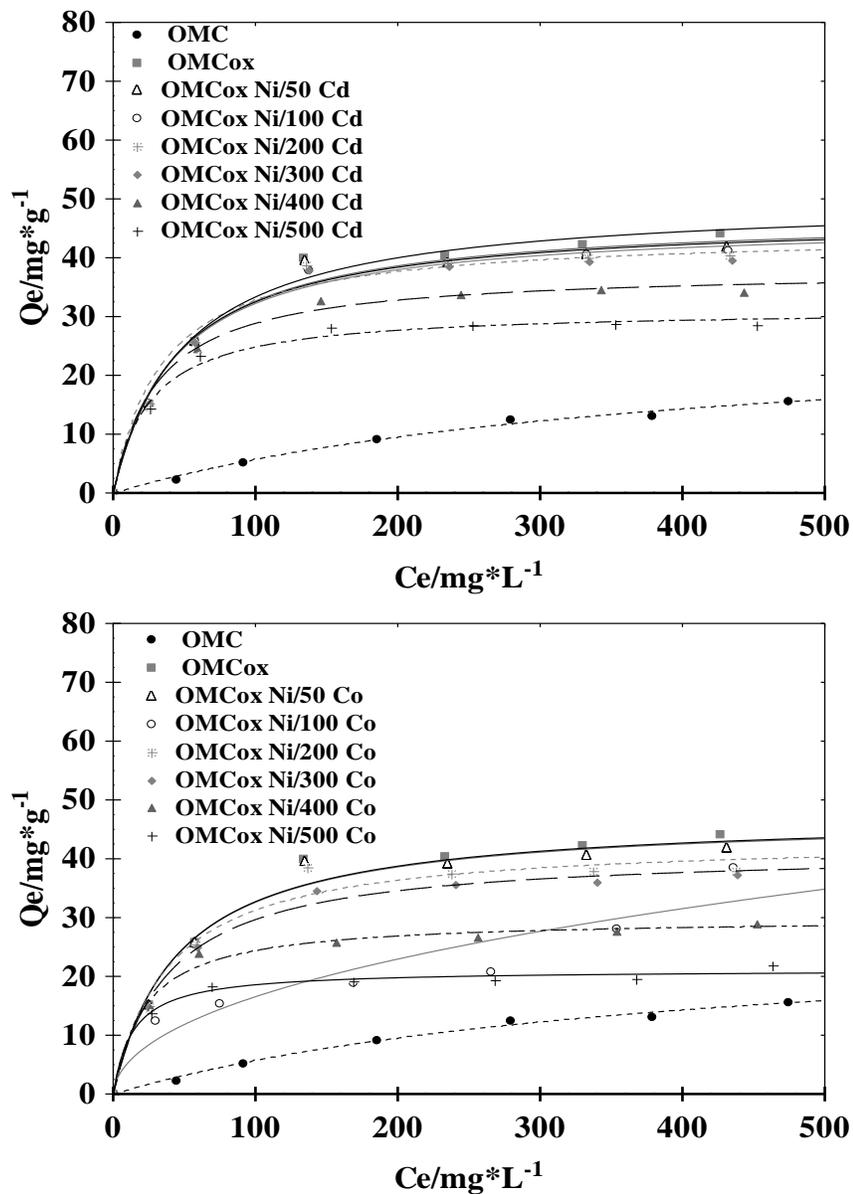


Figura 5.12. Isothermas competitivas sobre carbones mesoporosos, OMCox, las líneas corresponden a los modelos de mejor ajuste a los datos experimentales.

Tabla 5.17. Parámetros de ajuste de las isothermas de adsorción competitiva sobre OMCox, en el sistema Ni/Cd. Modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson y Toth

Modelos de Dos Parámetros de ajuste									
OMCox Ni/Cd	Ensayo	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich				
		Q _o	K _L	R ²	K _F	n	R ²		
	Ni/100 Cd	46,9	0,022	0,993	8,412	3,64	0,971		
	Ni/300 Cd	44,2	0,029	0,994	9,864	4,13	0,970		
	Ni/500 Cd	31,3	0,038	0,997	9,495	5,20	0,981		
Modelos Tres Parámetros de Ajuste									
OMCox Ni/Cd	Ensayo	Modelo de Redlich-Peterson				Modelo de Toth			
		K _{RP}	a _{RP}	B	R ²	K _T	a _T	T	R ²
	Ni/100 Cd	0,761	0,005	1,19	0,998	41,90	189	1,80	0,999
	Ni/300 Cd	0,8658	0,006	1,20	0,999	39,73	755	2,20	0,999
	Ni/500 Cd	0,8826	0,014	1,11	0,999	25,19	6,33	7,62	0,878
Modelos de Dos Parámetros de ajuste									
OMCox Ni/Co	Ensayo	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich				
		Q _o	K _L	R ²	K _F	N	R ²		
	Ni/100 Co	44,9	0,006	0,919	1,811	2,09	0,954		
	Ni/300 Co	41,4	0,025	0,997	8,395	3,91	0,978		
	Ni/500 Co	21,1	0,073	0,994	9,881	8,01	0,991		
Modelos Tres Parámetros de Ajuste									
OMCox Ni/Co	Ensayo	Modelo de Redlich-Peterson				Modelo de Toth			
		K _{RP}	a _{RP}	B	R ²	K _T	a _T	T	R ²
	Ni/100 Co	1,180	0,014	0,51	0,953	49,2	1,33	0,08	0,951
	Ni/300 Co	0,780	0,008	1,14	0,999	37,6	120	1,74	0,999
	Ni/500 Co	1,816	0,099	0,98	0,99	21,0	18,9	1,07	0,994

Tabla 5.18 Parámetros de ajuste de las isothermas de adsorción competitiva sobre OMCox, en el sistema Co/Ni. Modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson y Toth

Modelos de Dos Parámetros de ajuste									
OMCox Co/Ni	Ensayo	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich				
		Q _o	K _L	R ²	K _F	n	R ²		
	Co/100 Ni	34,3	0,013	0,988	3,727	2,87	0,998		
	Co/300 Ni	24,1	0,030	0,987	5,769	4,33	0,994		
	Co/500 Ni	17,1	0,019	0,990	2,787	3,48	0,997		
Modelos Tres Parámetros de Ajuste									
OMCox Co/Ni	Ensayo	Modelo de Redlich-Peterson				Modelo de Toth			
		K _{RP}	a _{RP}	B	R ²	K _T	a _T	T	R ²
	Co/100 Ni	0,238	0,640	0,65	0,998	23,2	0,939	0,12	0,998
	Co/300 Ni	4,318	0,624	0,80	0,994	26,5	8,981	0,71	0,991
	Co/500 Ni	2,451	0,737	0,74	0,997	29,8	2,463	0,37	0,993
Modelos de Dos Parámetros de ajuste									
OMCox Co/Cd	Ensayo	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich				
		Q _o	K _L	R ²	K _F	N	R ²		
	Co/100 Cd	40,4	0,012	0,990	3,917	2,76	0,983		
	Co/300 Cd	34,4	0,013	0,989	3,713	2,87	0,998		
	Co/500 Cd	26,1	0,021	0,974	4,375	3,49	0,993		
Modelos Tres Parámetros de Ajuste									

OMCox Co/Cd	Ensayo	Modelo de Redlich-Peterson				Modelo de Toth			
		K_{RP}	a_{RP}	B	R^2	K_T	a_T	T	R^2
	Co/100 Cd	0,463	0,010	1,02	0,990	42,3	49,68	0,89	0,976
	Co/300 Cd	1,721	0,294	0,72	0,998	74,2	2,952	0,34	0,992
	Co/500 Cd	4,351	0,754	0,76	0,991	70,1	1,344	0,25	0,965

Tabla 5.19 Parámetros de ajuste de las isothermas de adsorción competitiva sobre OMCox, en el sistema Ni/Cd. Modelos de Langmuir, Freundlich, Redilch-Peterson y Toth

Dos Parámetros de ajuste							
OMCox Cd/Ni	Ensayo	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich		
		Q_0	K_L	R^2	K_F	N	R^2
	Cd/100 Ni	27,4	0,018	0,984	4,249	3,39	0,992
	Cd/300 Ni	24,7	0,013	0,998	2,790	2,96	0,990
	Cd/500 Ni	14,3	0,012	0,991	1,565	2,95	0,973

Modelos Tres Parámetros de Ajuste									
OMCox Cd/Ni	Ensayo	Modelo de Redlich-Peterson				Modelo de Toth			
		K_{RP}	a_{RP}	b	R^2	K_T	a_T	T	R^2
	Cd/100 Ni	0,575	0,033	0,93	0,987	43,4	3,28	0,42	0,971
	Cd/300 Ni	0,305	0,011	1,02	0,998	24,6	1,70	0,21	0,993
	Cd/500 Ni	0,123	0,002	1,24	0,997	11,7	1,52	2,86	0,995

Modelos de Dos Parámetros de ajuste							
OMCox Cd/Co	Ensayo	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich		
		Q_0	K_L	R^2	K_F	n	R^2
	Cd/100 Co	26,5	0,027	0,999	5,899	4,16	0,994
	Cd/300 Co	23,6	0,027	0,999	5,617	4,36	0,994
	Cd/500 Co	19,8	0,023	0,999	4,247	4,12	0,989

Modelos Tres Parámetros de Ajuste									
OMCox Cd/Co	Ensayo	Modelo de Redlich-Peterson				Modelo de Toth			
		K_{RP}	a_{RP}	b	R^2	K_T	a_T	T	R^2
	Cd/100 Co	0,815	0,041	0,95	0,999	28,1	15,7	0,81	0,999
	Cd/300 Co	0,700	0,035	0,97	0,999	27,1	6,36	0,63	0,999
	Cd/500 Co	0,404	0,015	1,04	0,999	18,9	127	1,23	0,999

Tabla 5.20. Parámetros de ajuste de las isothermas de adsorción competitiva sobre OMC-NH₂, en el sistema Ni/Co. Modelos de Langmuir, Freundlich, Redilch-Peterson y Toth

Dos Parámetros de ajuste							
OMC-NH ₂ Ni/Cd	Ensayo	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich		
		Q_0	K_L	R^2	K_F	n	R^2
	Ni/100 Cd	27,4	0,010	0,994	2,324	2,64	0,991
	Ni/300 Cd	27,7	0,008	0,995	2,062	2,58	0,991
	Ni/500 Cd	23,7	0,008	0,999	1,644	2,46	0,993

Modelos Tres Parámetros de Ajuste									
OMC-NH ₂ Ni/Cd	Ensayo	Modelo de Redlich-Peterson				Modelo de Toth			
		K_{RP}	a_{RP}	B	R^2	K_T	a_T	T	R^2
	Ni/100 Cd	0,435	0,050	0,820	0,9941	44,07	7,051	0,482	0,9942
	Ni/300 Cd	0,262	0,012	0,972	0,9963	24,66	51,21	0,937	0,9911
	Ni/500 Cd	0,214	0,011	0,974	0,9985	24,65	77,58	0,922	0,9985

Dos Parámetros de ajuste							
OMC-NH ₂ Ni/Co	Ensayo	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich		
		Q _o	K _L	R ²	K _F	n	R ²
	Ni/100 Co	23,6	0,011	0,994	2,107	2,70	0,994
	Ni/300 Co	17,0	0,013	0,996	2,013	3,03	0,998
	Ni/500 Co	10,7	0,022	0,994	2,178	3,98	0,997

Modelos Tres Parámetros de Ajuste									
OMC-NH ₂ Ni/Co	Ensayo	Modelo de Redlich-Peterson				Modelo de Toth			
		K _{RP}	a _{RP}	B	R ²	K _T	a _T	T	R ²
	Ni/100 Co	0,397	0,053	0,82	0,995	35,7	7,83	0,51	0,996
	Ni/300 Co	0,520	0,126	0,78	0,999	24,1	6,73	0,52	0,999
	Ni/500 Co	0,910	0,305	0,80	0,998	19,5	1,66	0,32	0,997

Tabla 5.21. Parámetros de ajuste de las isotermas de adsorción competitiva sobre OMC-NH₂, en el sistema Ni/Co. Modelos de Langmuir, Freundlich, Redilch-Peterson y Toth

Modelos de Dos Parámetros de ajuste							
OMC-NH ₂ Co/Ni	Ensayo	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich		
		Q _o	K _L	R ²	K _F	n	R ²
	Co/100 Ni	31,7	0,010	0,998	2,591	2,59	0,990
	Co/300 Ni	24,5	0,014	0,999	2,784	2,96	0,988
	Co/500 Ni	18,0	0,019	0,996	3,288	3,76	0,981

Modelos Tres Parámetros de Ajuste									
OMC-NH ₂ Co/Ni	Ensayo	Modelo de Redlich-Peterson				Modelo de Toth			
		K _{RP}	a _{RP}	b	R ²	K _T	a _T	T	R ²
	Co/100 Ni	0,306	0,007	1,04	0,998	29,5	279	1,21	0,996
	Co/300 Ni	0,284	0,007	1,07	0,999	22,5	435	1,35	0,999
	Co/500 Ni	0,253	0,005	1,16	0,998	15,8	119	2,14	0,999

Modelos de Dos Parámetros de ajuste							
OMC-NH ₂ Co/Cd	Ensayo	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich		
		Q _o	K _L	R ²	K _F	n	R ²
	Co/100 Cd	36,2	0,008	0,999	2,166	2,33	0,991
	Co/300 Cd	33,7	0,008	0,999	2,111	2,37	0,987
	Co/500 Cd	30,9	0,009	0,998	2,035	2,40	0,987

Modelos Tres Parámetros de Ajuste									
OMC-NH ₂ Co/Cd	Ensayo	Modelo de Redlich-Peterson				Modelo de Toth			
		K _{RP}	a _{RP}	b	R ²	K _T	a _T	T	R ²
	Co/100 Cd	0,281	0,006	1,04	0,999	32,9	439,3	1,25	0,999
	Co/300 Cd	0,274	0,007	1,02	0,999	29,9	678,1	1,34	0,999
	Co/500 Cd	0,221	0,002	1,18	0,999	57,1	7,445	0,459	0,994

Tabla 5.22. Parámetros de ajuste de las isotermas de adsorción competitiva sobre OMC-NH₂, en el sistema Ni/Co. Modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson y Toth

Modelos de Dos Parámetros de ajuste									
OMC-NH ₂ Cd/Ni	Ensayo	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich				
		Q ₀	K _L	R ²	K _F	n	R ²		
	Cd/100 Ni	18,6	0,017	0,988	2,936	3,47	0,982		
	Cd/300 Ni	18,7	0,008	0,989	1,227	2,43	0,985		
	Cd/500 Ni	14,5	0,007	0,987	0,814	2,31	0,970		
Modelos Tres Parámetros de Ajuste									
OMC-NH ₂ Cd/Ni	Ensayo	Modelo de Redlich-Peterson				Modelo de Toth			
		K _{RP}	a _{RP}	B	R ²	K _T	a _T	T	R ²
	Cd/100 Ni	0,317	0,018	0,99	0,988	19,2	36,68	0,90	0,963
	Cd/300 Ni	0,163	0,011	0,96	0,989	20,4	54,41	0,84	0,989
	Cd/500 Ni	0,088	0,002	1,17	0,991	51,0	3,735	0,30	0,976
Modelos de Dos Parámetros de ajuste									
OMC-NH ₂ Cd/Co	Ensayo	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich				
		Q ₀	K _L	R ²	K _F	n	R ²		
	Cd/100 Co	17,9	0,014	0,987	2,339	3,17	0,982		
	Cd/300 Co	18,3	0,005	0,991	0,671	2,04	0,988		
	Cd/500 Co	9,44	0,006	0,990	0,458	2,21	0,976		
Modelos Tres Parámetros de Ajuste									
OMC-NH ₂ Cd/Co	Ensayo	Modelo de Redlich-Peterson				Modelo de Toth			
		K _{RP}	a _{RP}	b	R ²	K _T	a _T	T	R ²
	Cd/100 Co	0,244	0,013	1,00	0,988	19,0	37,01	0,87	0,963
	Cd/300 Co	0,115	0,012	0,89	0,991	28,6	20,56	0,59	0,991
	Cd/500 Co	0,056	0,002	1,13	0,991	6,97	3437	2,91	0,995

Al analizar el comportamiento de las isotermas en competencia para los sólidos OMC el parámetro Q₀ se puede observar un comportamiento similar que para GACoxN, debido al desarrollo de grupos funcionales oxigenados, principalmente ácidos carboxílicos, los cuales interactúan con los iones níquel y cobalto. Sin embargo, el sólido OMC-NH₂ evidencia una buena capacidad de separación de los iones Ni y Cd ya que la capacidad de adsorción solo disminuye 14,9% cuando el ion competitivo es el Cadmio.

De manera general las isotermas en competencia de las Figuras 5-15 a la 5-18 sobre los sólidos seleccionados para la adsorción competitiva presentan una forma similar a la isotermas simples, sin embargo la capacidad de remoción de todos los iones se reduce de forma significativa, debido a que los iones en solución pueden competir por los mismos sitios específicos donde se lleva a cabo la adsorción, así a concentraciones más altas del metal, el efecto de competencia se favorece; y a bajas concentraciones del ion en

competencia, los metales en solución son adsorbidos principalmente en sitios de adsorción específica, mientras que a altas concentraciones el sólido pierde su habilidad para unirse con el metal por adsorción sobrepuesta y comienza a ser menos específico para el metal en particular, por lo tanto esto induce a una disminución en la adsorción de los metales [37-40].

5.3.5. Selectividad de los sólidos

Si bien, se considera que el factor más importante que influye en la selectividad relativa de un ion en solución es su valencia y radio iónico hidratado [41], se esperaría que el ion más pequeño, el cual tiene más accesibilidad a la superficie y en particular a los poros más pequeños de la superficie del sólido adsorbente presente una mayor retención que los iones más grandes, produciendo la adsorción más alta del ion níquel [43]. Otros autores explican que la selectividad en la retención de los metales puede ser explicada por la diferencia de electronegatividad y la primera constante de hidrólisis [44-49].

A continuación se presentan estos parámetros escogidos en la literatura como responsables de la selectividad de los iones.

Tabla 5.23 Propiedades de los metales

Propiedad del Metal	Cadmio		Níquel		Cobalto
Radio Iónico	0,97Å	>	0,69 Å	>	0,63 Å
Peso Atómico	112,41	>	58,70	<	58,93
Electronegatividad	1,7	<	1,8	=	1,8
Constante de Hidrolisis	10,1	>	9,9	>	9,10
Blandura	3,04	>	2,82	≈	2,78
Constante de Formación M-EDTA	18,62		16,46		16,31

Si se estableciera la selectividad de los sistemas con respecto a las propiedades citadas anteriormente se tendría que favorecer la adsorción de los iones níquel y cobalto en todos los casos. Sin embargo, esto no sucede como se ha señalado a lo largo del escrito debido a la diferencia en la distribución de los grupos superficiales presentes en la superficie de los sólidos y a la capacidad de los sólidos modificados con EDTA en establecer complejos superficiales altamente estables, favoreciendo la adsorción de cadmio. En la Tabla 5.24 se presenta las secuencias de afinidad de los sólidos con respecto a los metales.

Tabla 5.24 Secuencia de Afinidad

Metal	Secuencia de Afinidad
Cadmio	SBA-15-EDTA>GACoxCl>SBA-15-NH ₂ >GACEDTA< GACoxP>OMCox
Cobalto	SBA-15-EDTA > SBA-15-NH ₂ > GACoxCl>GACoxN>OMCox >GACEDTA
Níquel	SBA-15-EDTA >GACoxCl>GACoxN≈GACEDTA>OMCox>GACoxP

Asimismo en la Tabla 5.23 se muestra la blandura de los iones; como se introdujo al principio de este capítulo el concepto de Pearson (ABBD) [45] este modelos permite establecer de manera concisa las interacciones que se presentan entre los adsorbatos y los grupos superficiales presentes en la superficie. Además, es interesante porque dentro de la clasificación del concepto de Pearson el níquel y el cobalto se consideran como ácidos suaves de borde, es decir poseen propiedades intermedias entre la dureza y la blandura, mientras que el cadmio es ácido suave.

La teoría de Pearson sugiere que las interacciones duro-duro son muy estables y son de carácter ionogénico, mientras que las interacciones blando-blando que también son bastante estables son de tipo covalente, de esta manera, se puede establecer que los iones níquel y cobalto interactúan principalmente los grupos superficiales oxigenados, y por medio del tratamiento térmico se especificó que esta interacción es más fuerte con los grupos carboxílicos. En contraste, los iones cadmio si bien pueden interactuar con los grupos superficiales oxigenados, estableciendo complejos superficiales de menor estabilidad, la interacción con grupos de carácter blando como los electrones π deslocalizados son más estables y de carácter covalente [50-55].

5.3.6. Estudios de Regeneración

Como se mencionó anteriormente un adsorbente económicamente competitivo debe tener la capacidad de ser reusado “n” número de ciclos de adsorción-desorción. En la Figura 5.13 se presentan los datos en porcentajes de las capacidades de adsorción en tres ciclos de adsorción. La capacidad de regeneración de los sólidos fue evaluada mediante el tratamiento de los sólidos usados en una solución 0,5 M de HNO₃

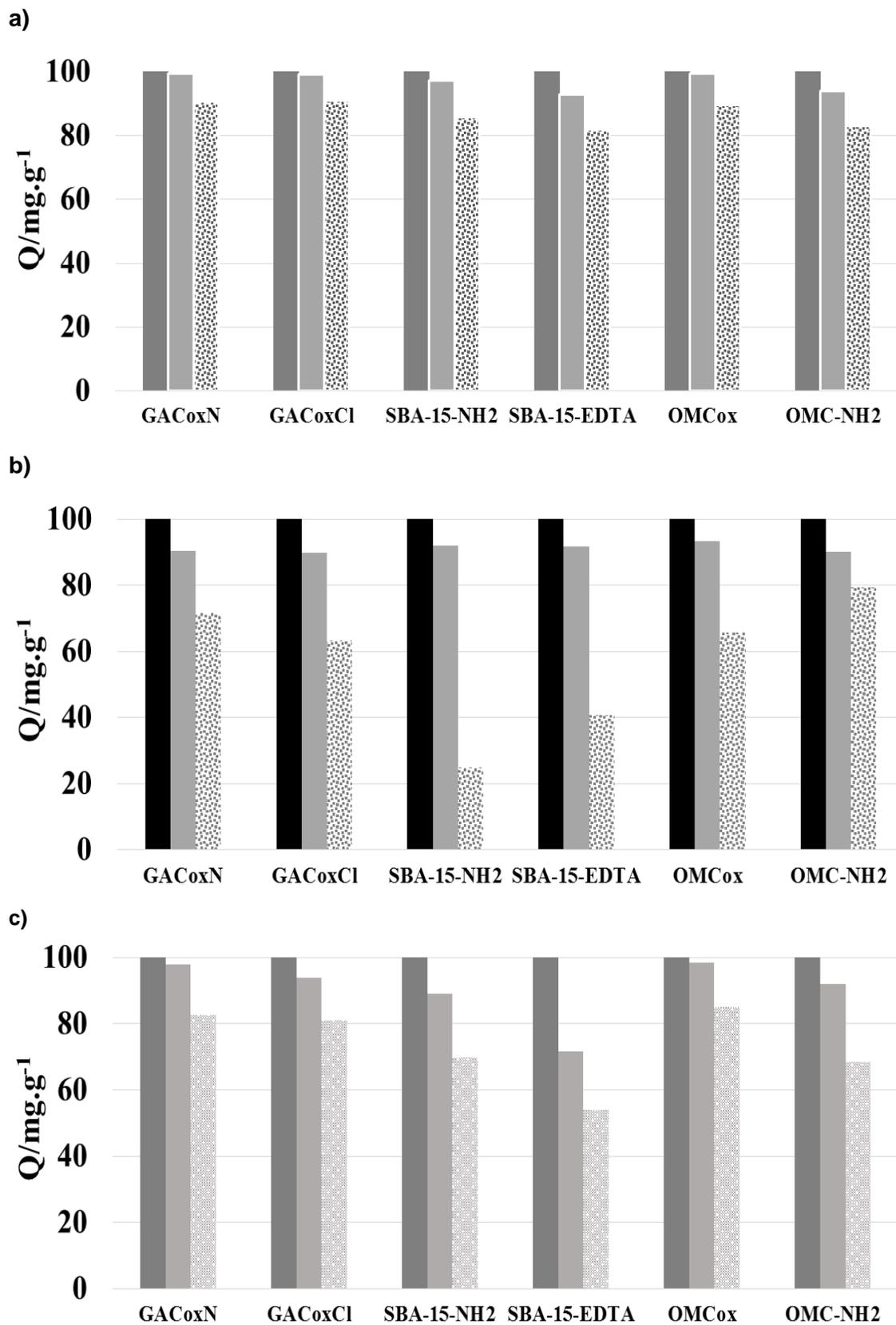


Figura 5.15. Ensayos de regeneración y reúso de los sólidos a) cadmio, b) cobalto y c) níquel

La capacidad de adsorción en los ciclos de adsorción-desorción estuvo entre 99,27 y 40,63%, obteniéndose los mayores valores para los carbones activados y los menores % de Recuperación se obtuvieron para las SBA-15-NH₂, en donde se evidencia una coloración tenue remanente, después del proceso de recuperación

Conclusiones

En capítulo se pusieron a prueba los sólidos modificados en la adsorción simple y competitiva de iones níquel, cadmio y cobalto desde solución acuosa y se establecieron relaciones con los parámetros fisicoquímicos evaluados y las capacidades de adsorción, de lo cual se puede concluir que:

- Al evaluar el efecto del pH sobre la remoción de los metales, se encontró que a pHs bajos hay competencia entre los hidronios y los metales en solución por el mismo tipo de sitios, cuando los grupos en la superficie se encuentran ionizados se favorece la adsorción de debido a la mayor afinidad de la superficie por los iones metálicos. Además se encontró que la adsorción de los iones metálicos se favorece con el incremento del pH hasta pH=8, no obstante, de acuerdo con el diagrama de especies para estos iones metálicos, a este pH, las especies que se pueden encontrar son: Ni (II), Co, Cd (II) y Cd (OH)⁺, razón por la cual fue pertinente evaluar el comportamiento de los sistemas a pH= 6, donde sólo se encuentran las especies Ni (II) y Cd (II).
- Los grupos funcionales sobre la superficie de los sólidos adsorbentes juegan un papel importante en la remoción de iones metálicos, creando un efecto sinérgico mediante el establecimiento de nuevos mecanismo de adsorción e intercambio iónico, de acuerdo con los resultados obtenidos se logró establecer que:
- Los iones níquel interactúan en mayor medida con los grupos ácido carboxílico, evidenciado por la disminución drástica de la capacidad de adsorción del sólido tratado térmicamente (GAC9000).

- A partir de las capacidades de adsorción máxima calculada por el modelo de Langmuir, que estas fueron 35,7 mg.g⁻¹ y 51,6 mg.g⁻¹ para la SBA-15 y la SBA-15 modificada, respectivamente. Lo que se representa un aumento de cerca de 45% en la efectividad del adsorbente por la inclusión de los grupos amino en la estructura de la SBA-15.
- El anclaje EDTA como grupos quelantes y del grupo amino, sobre la superficie de sólidos adsorbentes, incrementa significativamente la capacidad de adsorción y la eficiencia en la remoción de contaminantes como los metales pesados disueltos en solución. La máxima capacidad de adsorción de GAC-EDTA y OMC-NH₂ para Ni (II) son 103 y 86 mg*g⁻¹, respectivamente, lo cual es mayor que para GAC, OMC.
- Los datos experimentales para las isotermas de adsorción competitiva de Ni (II), Co (II) y Cd (II) sobre los sólidos disminuyen en comparación a las obtenidas por adsorción simple de los iones, esto demuestra que la presencia de un ion competitivo afecta la adsorción del otro, lo cual puede deberse a que algunos de los iones compiten por los mismos sitios activos.
- Los sólidos mesoporosos estructurados (SBA-15 y OMC) son considerados adsorbentes prometedores para la remoción de iones metálicos, esto es principalmente debido a propiedades como: estructuras ordenadas con área superficial grande y estructura porosa abierta que permite el acceso a los grupos funcionales. Sin embargo la capacidad de regeneración es un parámetro por mejorar.

Bibliografía

1. Madrid, L. "Heavy metals": Reminding a long-standing and sometimes forgotten controversy. *Geoderma*. **2010**.155: 128–129.
2. Beversmann, D. Effects of carcinogenic metal on gene expression. *Toxicol Lett*. **2002**.127:63-68.
3. Rodríguez,-A.; Letón, P.; Rosal, R.; Dorado, M.; Villa,S.; Sanz, J.M. Informe de vigilancia tecnológica. Tratamientos avanzados de aguas residuales. España, CEIM .**2006**. pp.137.

4. Treviño-Cordero, H.; Juárez, L.; Mendoza, D.; Hernández, V.; Bonilla, A; Montes-Morán, M. Synthesis and adsorption properties of activated carbons from biomass of *Prunus domestica* and *Jacaranda mimosifolia* for the removal of heavy metals and dyes from water. *Ind Crop Prods.* **2013**.42:315– 323
5. Ashish,S.;Aniruddha,M.;Prathmesh, S.; Dattatraya,P.; Prakash,R.; Mansing, A.; Sanjay,K. Removal of Bi (III) with Adsorption Technique Using Coconut Shell Activated Carbon. *Chinese J Chem Eng.* **2012**. 20:768-775.
6. AL-Othman, Z.; Ali,R.; Naushad,M. Hexavalent chromium removal from aqueous medium by activated carbon prepared from peanut shell: Adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. *Chem Eng J.* **2012**.184:238– 247.
7. Wang,Y;Wang,X.;Wang,X.;Liu,M.;Yang,L.;Wu,Z;Xia,S.; Zhao,J. Adsorption of Pb(II) in aqueous solutions by bamboo charcoal modified with KMnO₄ via microwave irradiation. *Colloids Surfaces A.*2010. doi:10.1016/j.colsurfa.2012.08.007
8. Radovic,L.;Moreno-Castilla, C.;Rivera-Utrilla, J. Carbon Materials as Adsorbents in Aqueous Solutions. En *Chemistry and Physics of Carbon. A Serie of Advances*. New York: Ed Marcel Dekker. **2001**. pp. 293-297.
9. Faur-Brasquet, C.; Kadirvelu,K.; Le Cloirec, P. Removal of metal ions from aqueous solution by adsorption onto activated carbon cloths: adsorption competition with organic matter. *Carbon.* **2002**.40: 2387-2392.
10. Spahis, N.; Addoun, A.; Mahmoudi, H.; N. Ghaffour. Purification of water by activated carbon prepared from olive stones. *Desalination.* **2008**.222:519–527.
11. Dinesh M; Singh K; Vinod K. Wastewater treatment using low cost activated carbons derived from agricultural byproducts. *J. Hazard Mater.* **2008**:152 (3):1045-1053.
12. Natale,F.;Erto, A.;Lancia A.;Musmarra,D. A descriptive model for metallic ions adsorption from aqueous solutions onto activated carbons *J. Hazard Mater.* **2009**.169:360–369.
13. Bartczak,P.; Norman,M.; Klapiszewski, L.; Karwan, N.; Kawalec, M.; Baczyn ska, M.; Jesionowski T. Removal of nickel(II) and lead(II) ions from aqueous solution using peat as a low-cost adsorbent: A kinetic and equilibrium study. *Arabian Journal of Chemistry.* **2015**. <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.07.018>
14. Guo, Z. ; Fan,J. ; Zhang, J. ; Kanga,Y. ; Liu,H. ; Jiang, Li. ; Zhang, C. Sorption heavy metal ions by activated carbons with well-developed microporosity and amino groups derived from *Phragmites australis* by ammonium phosphates activation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers.* **2016**.58 :290–296
15. Beversmann, D. Effects of carcinogenic metal ion gene expression. *Toxicol Lett.* **2002**.127:63-68.
16. Denoyel R; Rouquerol F; Rouquerol J.(2008). Chapter Twelve: Porous texture and surface characterization from liquid-solid interactions: Immersion calorimetry and adsorption from solution. En: *Adsorption by Carbons*. San Diego: Elsevier. pp 273-297

17. Giraldo L., Moreno-Piraján., J.C. Immersion enthalpy variation of surface-modified mineral activated carbon in lead (II) aqueous solution adsorption: the relation between immersion enthalpy and adsorption capacity. *Eclet Quim.*2006. 31(4): 15-21
18. Rodríguez Estupinan,P.; Moreno –Pirajan ,J.; Giraldo, L. Oxidación de la superficie de carbón activado mediante HNO₃ y H₂O₂: efecto sobre la remoción de níquel (II) en solución acuosa. *Revista Colombiana de Química.*2012:40:1-18
19. Giraldo, L.; Moreno-Pirajan, J. C. Pb(II) and Cr(VI) adsorption from aqueous solution on activated carbons obtained from sugar cane husk and sawdust. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2008. 81: 278-284
20. Ibrahim, H.; Jamil, T.; Hegazy, E. Application of zeolite prepared from Egyptian kaolin for the removal of heavy metals: II. Isotherm models. *J. Hazard Mater.* 2010: 182: 842–847.
21. Dinesh M; Singh K; Vinod K.Wastewater treatment using low cost activated carbons derived from agricultural byproducts. *J. Hazard Mater.* 2008.152 (3):1045-1053.
22. Fouladgar, M;Beheshti, M.; Sabzyan, H. Single and binary adsorption of nickel and copper fromaqueous solutions by γ -alumina nanoparticles: Equilibrium and kinetic modeling. *Journal of Molecular Liquids.* **2015** 211:1060–1073
23. Chu, H.; Cao, D.; Dong, B.; Qiang, Z. Bio-diatomite dynamic membrane reactor for micro-polluted surface water treatment. *Water Research.* **2010.** 44:1573 –1579.
24. Šljivić, M.; Smičiklas, I.; Pejanović, S.; Plićaš. Comparative study of Cu²⁺ adsorption on a zeolite, a clay and a diatomite from Serbia. *Appl. Clay. Sci.* **2009.**43:33-40
25. Silvestre-Albero, A.; Gonçalves, M.; Itoh, T.; Kaneko, K.; Endo, M.; Thommes, M. Rodríguez-Reinoso, F.; Silvestre-Albero, J. Well-defined mesoporosity on lignocellulosic-derivedactivated carbons. *Carbon.* **2012.** 50: 66 –72.
26. Saini, V.K.; Andrade, M.; Pinto, M.L.; Carvalho, A.P.; Pires, J. How the adsorption properties get changed when going from SBA-15 to its CMK-3 carbon replica. *Sep. Purif. Tech.* **2010.** 75: 366–376.
27. Shahbazi, A.; Younesi, H.; Badiei, A. Functionalized SBA-15 mesoporous silica by melamine-based dendrimer amines for adsorptive characteristics of Pb(II), Cu(II) and Cd(II) heavy metal ions in batch and fixed bed column. *Chem.Eng.J.* **2011.**168:505–518.
28. Arencibia, A.; Aguado, J.; Arsuaga, J.M. Regeneration of thiol-functionalized mesostructured silica adsorbents of mercury *Appl. Surf. Sci.* **2010.** 256:5453–5457.
29. Jha, M.; Kumar, V.; Jeong, J.; Lee, J. Review on solvent extraction of cadmium from various solutions *Hydrometallurgy.* **2012.**111: 1–9.

30. Srivastava V.; Mall I.; Mishra I. Competitive adsorption of cadmium(II) and nickel(II) metal ions from aqueous solution onto rice husk ash. *Chem.Eng.Pro.: Process Int.* **2009**.48: 370–379.
31. Gál, J.; Hursthouse, A.; Tatner, P.; Stewart, F.; Welton, R. Cobalt and secondary poisoning in the terrestrial food chain: Data review and research gaps to support risk assessment. *Environment Int.* 2008.34: 821–838.
32. Collins, R.; Kinsela, A. The aqueous phase speciation and chemistry of cobalt in terrestrial environments. *Chemosphere.* 2010.79 :763–771.
33. Rivera-Utrilla J.; Sánchez, M.; Gómez-Serrano P.; Álvarez, M.; Alvim, J.; Dias J. Activated carbón modifications to enhance its wáter treatmnet applicatios. An overview. *J. Hazard Mater.* 2011.187:1-23.
34. Hisao Kokusen, K.N.; Geoff Stevens, Y.K.. Synthesis and Surface Modification of Mesoporous Silicate SBA-15 for the Adsorption of Metal Ions. *Sep. Sci.Tech.* **2006**.41:1829–1840.
35. McManamon, C.; Burke, A.M.; Holmes, J.D.; Morris, M.A. Amine-functionalised SBA-15 of tailored pore size for heavy metal adsorption. *J.Coll.Interf. Sci.* **2012**.369:330–337.
36. Da'na, E.; Sayari, A. Adsorption of heavy metals on amine-functionalized SBA-15 prepared by co-condensation: Applications to real water samples. *Desalination.* 2012.285, 62–67
37. Wang, X.; Liu, R.; Waje, M.; Chen, Z.; Yan, Y.; Bozhilov, K.; Feng, P. Sulfonated Ordered Mesoporous Carbon as a Stable and Highly Active Protonic Acid Catalyst *Chem. Mater.* **2007**, 19: 2395-2397.
38. Tian, G.; Geng, J.; Jin, Y.; Wang, C.; Li, S.; Chen, Z.; Wang, H.; Zhao, Y.; Li, S. Sorption of uranium(VI) using oximegrafted ordered mesoporous carbon CMK5. *J. Hazard. Mat.* **2011**. 190: 442–450.
39. Wang, Y.; Zhang, Z.; Liu, Y.; Cao, X.; Liu, Y.; Li, Q. Adsorption of U(VI) from aqueous solution by the carboxyl-mesoporous carbon. *Chem. Eng. J.* **2012**. 198: 246–253.
40. Li, Z.; Yan, W.; Dai, S. Surface Functionalization of Ordered Mesoporous Carbon: A Comparative Study. *Langmuir.* **2005**. 21:11999-12006.
41. Le Cloirec, P.; Faur-Brasquet, C. Chapter Twentyfour Adsorption of Inorganic Species from Aqueous Solution. En: *Adsorption by Carbons.* New York: Elsevier. **2008**. pp 631-647.
42. Mezohegyi, G.; Van der Zee, F.; Font, J.; Fortuny, A.; Fabregat, A. Towards advanced aqueous dye removal process: A short review on the versatile role of activated carbón. *J Environ Manage.* **2012**.102:148-164.
43. Zhao, J.; Man-Chao, H. Theoretical study of heavy metal Cd, Cu, Hg, and Ni(II) adsorption on the kaolinite(0 0 1) surface. *Applied Surface Science* **2014**. 317 718–723

44. Nakanishi, K.; Tomita, M.; Kato, K. Synthesis of amino-functionalized mesoporous silica sheets and their application for metal ion capture. *Journal of Asian Ceramic Societies*. **2015**, 3: 70–76
45. Alfara E.; Frankowiak F. The HSAB concept as a means to interpret the adsorption of metal ions onto activated carbon. *App. Surf. Sci.* **2004**, 228:84-92.
46. Daud, W.; Houshmand, A. Textural characteristics, surface chemistry and oxidation of activated carbon. *J Nat Gas Chem*. **2010**, 19:267-279.
47. Dias, J.M., Alvim, M.; Almeida, M.; Rivera-Utrilla, J.; Sánchez, M. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review. *J Environ Manage*. **2007**, 85: 833-846.
48. Liu, W.; Zhang, J.; Cheng, C.; Tian, G.; Zhang C.. Ultrasonic-assisted sodium hypochlorite oxidation of activated carbons for enhanced removal of Co(II) from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*. **2011**, 175: 24– 32
49. Petit, C.; Peterson, G.; Mahle, J.; Bandosz, T. The effect of oxidation on the surface chemistry of sulfur-containing carbons and their arsine adsorption capacity. *Carbon*. **2010**, 48:1779-1785.
50. Jaramillo J.; Modesto P.; Gómez V. Oxidation of activated carbon by dry and wet methods. Surface chemistry and textural modifications. *Fuel Process Technol*. 2010, 91:1768-1775.
51. Sun Ch.; Berg J. A review of different techniques for solid surface acid-base characterization. *Adv Collid Interfac*. **2010**, 105:151-175.
52. Berenguer, R.; Marco-Lozar, J.; Quijada, C.; Cazorla-Amorós, D.; Morallón, E. A comparison between oxidation of activated carbon by electrochemical and chemical treatments. *Carbon*. **2012**, 50:1123–1134.
53. Lu X, Jiang J, Sun K, Xie X, Hu Y., Surface modification, characterization and adsorptive properties of a coconut activated carbon. *Appl. Surf. Sci.* **2012**, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.05.029>
54. Perrard, A.; Retailleu, L.; Berjoan, R.; Joly, J. Liquid phase oxidation kinetics of an ex-cellulose activated carbon cloth by NaClO. *Carbon*. **2012**, 50:2226-2234.
55. Natale F.; Erto A.; Lancia D. Mercury adsorption on granular activated carbon in aqueous solutions containing nitrates and chlorides. *J. Hazard Mater*. **2011**, 192 (3):1842-1850.

Capítulo 6. Comparación Energética de sólidos porosos empleados en procesos de Adsorción de Iones Metálicos desde solución Acuosa

La capacidad de adsorción de los sólidos poroso depende de diferentes factores: área y distribución de tamaño de poro, la química superficial y el contenido de cenizas; en cuanto a las propiedades del adsorbato y el medio de disolución que afectan el proceso son: el peso molecular, la polaridad, el pKa, el tamaño molecular, la naturaleza química, el pH, la concentración inicial y la presencia de otros adsorbatos en la solución [1].

Cuando se relaciona la química superficial de los carbones activados y su capacidad de adsorción se consideran tres regiones: los planos basales, los grupos superficiales (heteroátomos) y el contenido de cenizas. Considerando que cerca del 90% de la superficie de los carbones corresponde a planos basales, los grupos superficiales presentan un alto efecto sobre la capacidad de adsorción de un sólido modificado [1,2], encontrando diferentes estudios que el contenido de grupos superficiales oxigenados aumenta la adsorción de iones metálicos en solución acuosa [3,4]. Este comportamiento se explica por el establecimiento de dos tipos de interacciones específicas entre los iones y los grupos superficiales: las electrostáticas y las dispersivas [4,5-10].

Las interacciones electrostáticas se presentan cuando el adsorbato y los grupos funcionales sobre la superficie del carbón activado se encuentran disociados. Entre tanto, las interacciones dispersivas se encuentran descritas por tres mecanismos: interacciones π - π , formación de puentes de hidrógeno y formación de complejos de electrones donador-aceptor. El que predomine uno u otra de estas interacciones está determinado por el pH

de la solución [11,12], así la carga neta superficial será positiva cuando el $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCC}}$, y negativa cuando el $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCC}}$, de esta manera los iones en solución interactuarán en menor o mayor medida con las cargas opuestas en la superficie. [13-21]

Las interacciones no específicas entre un sólido adsorbente y partículas disueltas en solución promueven el proceso de adsorción en ausencia de sitios específicos de interacción. En contraste, cuando se diseñan sólidos con características químicas específicas, como se ha descrito en los capítulos anteriores, la presencia de interacciones relativamente fuertes como los puentes de hidrógeno entre estos sitios y partículas polares son el principal mecanismo mediante el cual se lleva a cabo el proceso de adsorción. Estos sitios específicos para los carbones activados suelen ser grupos oxigenados localizados principalmente en los bordes de las capas gráficas de la estructura del carbón. Como se pudo observar en el capítulo 4, una mayor concentración de grupos funcionales evidencia un incremento en la entalpía de inmersión en agua, con un valor límite aproximadamente de $32,3 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ lo cual define las interacciones no específicas en un sólido donde se ha disminuido la concentración de grupos oxigenados (GAC900). Por otro lado, la correlación lineal entre la cantidad de sitios polares y la interacción determinada por calorimetría de inmersión en agua se dificulta por la posición de los grupos dentro de la red porosa y los efectos cinéticos, los cuales pueden aparecer debido a la lenta difusión de las moléculas de agua en regiones hidrófobas de la microporosidad.

La correcta caracterización tanto del sólido como del sistema de adsorción permite definir correlaciones entre las características químicas y texturales de los sólidos, y su comportamiento en el proceso de adsorción en sustancias disueltas en solución acuosa es un importante reto en el campo de la adsorción. El objetivo es permitir la predicción del comportamiento de adsorción a partir de los parámetros estructurales y químicos del sólido. En esta dirección, la caracterización energética de los sistemas de adsorción puede aportar hacia la consecución de este objetivo.

En el contexto descrito anteriormente, existe el interés en el estudio de sistemas de adsorción en solución acuosa sobre un conjunto de materiales preparados y modificados, con el fin de establecer la importancia de la química de superficie en los procesos de descontaminación de las aguas residuales, y hacer una comparación entre las

interacciones de energía de diferentes sólidos. A partir de la teoría de adsorción de Dubinin y su extensión a la calorimetría de inmersión se puede obtener información acerca de las interacciones específicas.

El modelo Dubinin-Raudshkevich- Kaganer (DKR) se ha utilizado para describir la adsorción de iones metálicos en diversos sólidos [20-26]. El modelo descrito por la expresión matemática es la siguiente:

$$\ln Q_e = \ln Q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (6.1)$$

Donde Q_e es la cantidad de metal adsorbido por unidad de peso del adsorbente (mg/g), Q_m , es la máxima capacidad de adsorción, β es un coeficiente de actividad relacionado con la energía de adsorción y varía directamente con el grado de interacciones específicas y la química superficial del sólido, y ε es el potencial de Polanyi, el cual es igual a:

$$\varepsilon = RT \ln (1 + 1/C_e) \quad (6.2)$$

Donde R es la constante de los gases (8.314kJ/mol K) y T es la temperatura dada en kelvin. Al graficar $\ln Q_e$ vs ε^2 , se obtiene el parámetro β (mol²/J²) de la pendiente y del intercepto la capacidad de adsorción Q_m (mg/g).

La energía característica de adsorción puede obtenerse usando la siguiente expresión:

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2\beta}} \quad (6.3)$$

La energía característica del proceso de adsorción es empleado para estimar el tipo de adsorción, así; si $E \leq 8$ kJ/mol, se consideran interacciones físicas como la principal mecanismo de adsorción $8 \text{ kJ} \leq E \leq 16 \text{ kJ}$ la adsorción puede darse por un mecanismo de intercambio iónico, y si $E \geq 16 \text{ kJ}$ el proceso de adsorción involucra interacciones químicas energéticamente mayores al intercambio iónico.

Como se pudo observar en el capítulo anterior, la versatilidad de los sólidos porosos relaciona tanto las propiedades texturales como las químicas, las cuales juegan un papel importante en la adsorción de distintas sustancias desde solución. Los sólidos porosos al estar en contacto con una solución acuosa pueden generar cargas, dichas cargas son producto de la disociación de grupos superficiales presentes en el sólido o como producto

de la adsorción de iones presentes en la solución. El pH de la solución determinó esta carga y la disociación de la especie en solución y en consecuencia las interacciones que se presenten entre el adsorbente y el adsorbato. En todo caso se ha establecido que la capacidad de adsorción dependerá de la accesibilidad de adsorbato a la superficie interna del adsorbente [25-32].

Este capítulo busca describir mediante parámetros energéticos la adsorción de los iones metálicos sobre sólidos con distintas características químicas y texturales, con miras a establecer el efecto de las características de los sólidos sobre los mecanismos dominantes de adsorción en las isotermas de adsorción obtenidas. Los datos experimentales de las isotermas de adsorción de los iones son analizados empleado el modelo de Dubinin-Radushkevich-Kaganer, con particular interés en los valores del coeficiente de afinidad y la energía característica del proceso. Además, se correlaciona los datos obtenidos a partir de la calorimetría de inmersión que se asocia a la intensidad de la interacción entre los solutos disueltos en solución y los sólidos porosos. [34-36].

6.2. Resultados y Análisis de Datos.

6.2.1 Energía característica: Modelos Dubinin-Radushkevich-Kaganer

Los datos experimentales de las isotermas obtenidas se ajustan al modelo Dubinin-Radushkevich-Kaganer, con el fin de obtener parámetros que caracterizan el proceso como la energía característica, E , la cantidad máxima adsorbida Q_m . Los parámetros obtenidos se presentan en la Tablas 6.1-6.3. La Figura 6.1 presenta la gráfica obtenida a partir de la linealización de la DRK modelo para el sólido GACoxP, cuya pendiente da el valor de E y el punto de intersección del valor de Q_m .

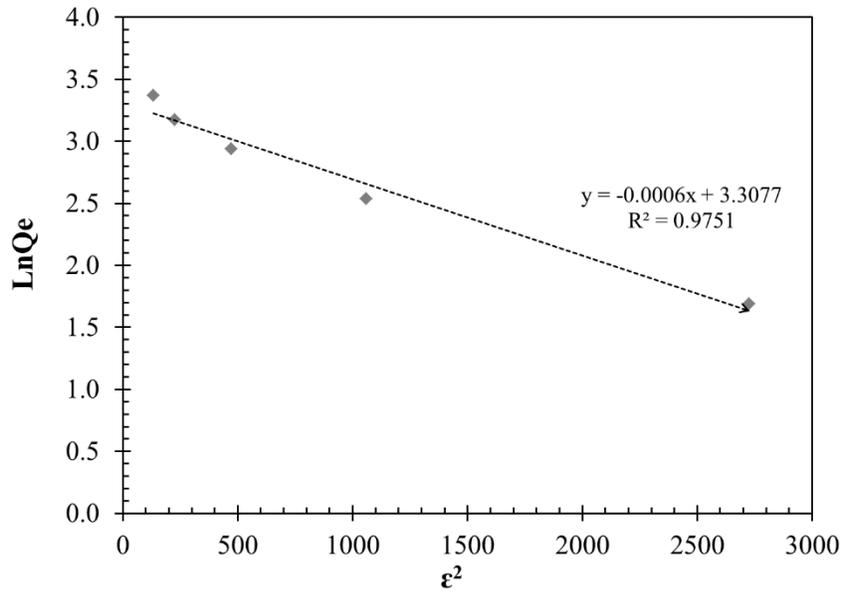


Figura 6.1. Grafica para la obtención de parámetros del modelo Dubinin-Radushkevich-Kaganer aplicado a Sistema GACoxP- Cd

Tabla.6.1. Parámetros de ajuste del modelo Dubinin-Kaganer-Radushkevich para la adsorción de iones Cadmio en solución acuosa, sobre las series GAC, SBA-15 y OMC

Muestra	Modelo DRK –Cadmio			
	B	Qo	E	R ²
GAC	-2,333*10 ⁻³	26,96	14,64	0,9736
GAC 900	-5,881*10 ⁻⁴	2,291	29,16	0,8828
GACoxN	-3,443*10 ⁻⁴	20,82	38,11	0,9430
GACoxP	-6,146*10 ⁻⁴	27,32	28,52	0,9708
GACoxCl	-5,896*10 ⁻⁴	18,41	29,12	0,9592
GACEDTA	-4,432*10 ⁻⁴	29,53	33,59	0,9926
SBA-15	-1,374*10 ⁻⁴	18,06	19,07	0,9467
SBA-15-NH ₂	-9,265*10 ⁻⁵	44,42	73,46	0,9522
SBA-15-EDTA	-7,397*10 ⁻⁴	53,74	25,99	0,9731
OMC	-8,880*10 ⁻⁴	16,27	23,73	0,9679
OMCox	-1,185*10 ⁻⁴	24,66	64,96	0,9171
OMC-NH ₂	-5,896*10 ⁻⁴	18,41	29,12	0,9592

Tabla 6.2. Parámetros de ajuste del modelo Dubinin-Kaganer-Radushkevich para la adsorción de iones Cadmio en solución acuosa, sobre las series GAC, SBA-15 y OMC

Muestra	Modelo DRK –Cobalto			
	B	Qo	E	R ²
GAC	-1,079E-3	40,54	21,53	0,9968
GAC 900	-6,817*10 ⁻⁴	1,270	27,08	0,8836
GACoxN	-1,313*10 ⁻³	35,90	61,70	0,9585
GACoxP	-1,039*10 ⁻⁴	22,68	55,86	0,9547
GACoxCl	-4,617*10 ⁻⁴	54,89	32,91	0,9897
GACEDTA	-1,305*10 ⁻³	59,87	19,58	0,9255
SBA-15	-1,054*10 ⁻³	20,71	21,78	0,9916

SBA-15-NH₂	-2,441*10 ⁻⁴	53,35	45,26	0,9274
SBA-15-EDTA	2,387*10 ⁻⁴	59,11	45,76	0,9503
OMC	-1,954*10 ⁻⁴	9,221	15,99	0,836
OMCox	-4,200*10 ⁻⁴	35,26	34,50	0,9527
OMC-NH₂	4,886*10 ⁻⁴	28,07	31,99	0,9672

Tabla. 6.3. Parámetros de ajuste del modelo Dubinin-Kaganer-Radushkevich para la adsorción de iones Cadmio en solución acuosa, sobre las series GAC, SBA-15 y OMC

Muestra	Modelo DRK –Níquel			
	B	Q ₀	E	R ²
GAC	-2,165*10 ⁻³	21,35	48,06	0,9808
GAC 900	-9,150*10 ⁻⁴	2,799	23,38	0,8934
GACoxN	-1,576*10 ⁻⁴	25,04	56,33	0,8855
GACoxP	-1,582*10 ⁻⁴	21,32	56,22	0,9517
GACoxCl	-6,323*10 ⁻⁴	23,05	28,12	0,9756
GACEDTA	-5,872*10 ⁻⁴	32,13	29,18	0,9109
SBA-15	-1,702*10 ⁻³	28,13	17,14	0,9060
SBA-15-NH₂	-2,154*10 ⁻⁴	58,40	48,18	0,9860
SBA-15-EDTA	-9,556*10 ⁻⁵	68,43	72,33	0,9277
OMC	-1,442*10 ⁻³	14,01	18,63	0,9209
OMCox	-2,863*10 ⁻⁴	43,30	41,79	0,9856
OMC-NH₂	-6,323*10 ⁻⁴	40,22	28,12	0,9756

Las capacidades máximas evaluadas por el modelo DRK, evidencian una mayor capacidad de adsorción de los sólidos SBA-15 EDTA y SBA-15-NH₂ para los iones níquel y cadmio, y los sólidos GACoxCl≈GACEDTA y SBA-15-EDTA para el ion cobalto, destacando nuevamente el papel de los grupos oxigenados y amino en la superficie de los sólidos adsorbentes en la remoción de iones a partir de una solución acuosa [2-5, 10, 12,37-39]. En general, se considera que la eliminación de un ion se atribuye principalmente a la interacción de estos grupos y el ion a través de diferentes mecanismos que implican interacciones específicas como se trató anteriormente en el capítulo 5.

Como se mencionó anteriormente la energía característica del proceso de adsorción permite estimar el tipo de interacciones presentes en el proceso de adsorción, así; si $E \leq 8$ kJ/mol, se consideran interacciones físicas como el principal mecanismo de adsorción; 8 kJ $\leq E \leq 16$ kJ la adsorción puede darse por un mecanismo de intercambio iónico, y si $E \geq 16$ kJ el proceso de adsorción involucra interacciones químicas energéticamente mayores al intercambio iónico. Para todos los sistemas de adsorción la energía característica fue mayor a 16 kJ, excepto para el sistema GAC-Cd que es de 14,64 kJ/mol. Por lo tanto se

considera que el establecimiento de interacciones específicas determina la capacidad de adsorción de los sólidos estudiados.

Por otro lado la energía característica del proceso de adsorción puede ser correlacionada con otros parámetros energéticos, por el ejemplo K_L , es la constante de Langmuir de afinidad o energética como se observa en la Figura 6.3. Esta misma tendencia fue observada para el conjunto de datos de los iones cadmio y cobalto.

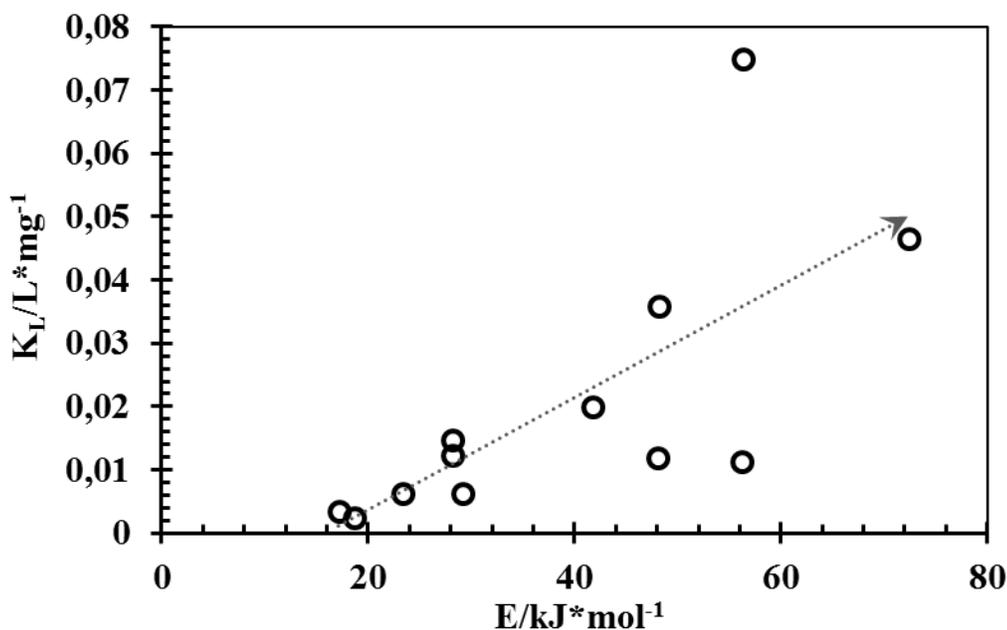


Figure 6.2. Correlación entre la energía característica y la constante de Langmuir para los sistemas de adsorción de iones níquel sobre todas las series de los sólidos

6.2.2. Calorimetría en soluciones acuosas de Cadmio, Cobalto y Níquel.

El cambio de entalpía describe el intercambio de calor que ocurre en todo proceso físico o químico, por lo tanto es una cantidad termodinámica fundamental que describe la cantidad de calor liberado o absorbido durante el curso del proceso de estudio. Específicamente en el proceso de adsorción la determinación de la entalpía representa el cambio total de energía en todo el proceso de adsorción, que incluye diferentes etapas relacionadas con el calor de mojado, la energía necesaria para la desolvatación, y el cambio de energía después de la unión del adsorbato. Como se observó en el capítulo 4, la calorimetría de inmersión ha sido ampliamente utilizada para caracterizar sólidos empleando líquidos

como benceno, agua, etanol, entre otros. No obstante el uso de soluciones que incluyen la molécula o ion de interés es mucho menos extenso [34,36].

La adsorción de iones sobre la superficie del sólido adsorbente produce un efecto térmico que pueden ser evaluados por calorimetría de inmersión, esta técnica mide la cantidad total de calor generado en el proceso. Los cambios en la entalpía de interacción puede calcularse en términos de la cantidad adsorbida a partir de la información obtenida en las isothermas, y el efecto de la entalpía de inmersión obtenida en la solución a una concentración inicial conocida.

En la Figura 6.3 se presentan los potenciogramas obtenidos para la inmersión de los sólidos SBA-15 y SBA-15-NH₂ en una solución de 500 mg*L⁻¹ de cobalto. Se observa que el efecto térmico de la inmersión produce dos picos de distinta magnitud, no obstante ambos efectos son de carácter exotérmico. Posteriormente los datos registrados por el calorímetro regresan de nuevo a la línea base, lo cual es indicativo del alcance del estado de equilibrio para la interacción en la interfase sólido-solución. A partir de los potenciogramas se puede observar que la energía de interacción son significativamente diferentes para cada sólido, debido al cambio en las interacciones por la inclusión de grupos amino sobre la superficie del sólido, el efecto puede ser evidenciado por el cambio en la coloración del sólido después de la inmersión del sólido, como anteriormente se observó en la isothermas de adsorción.

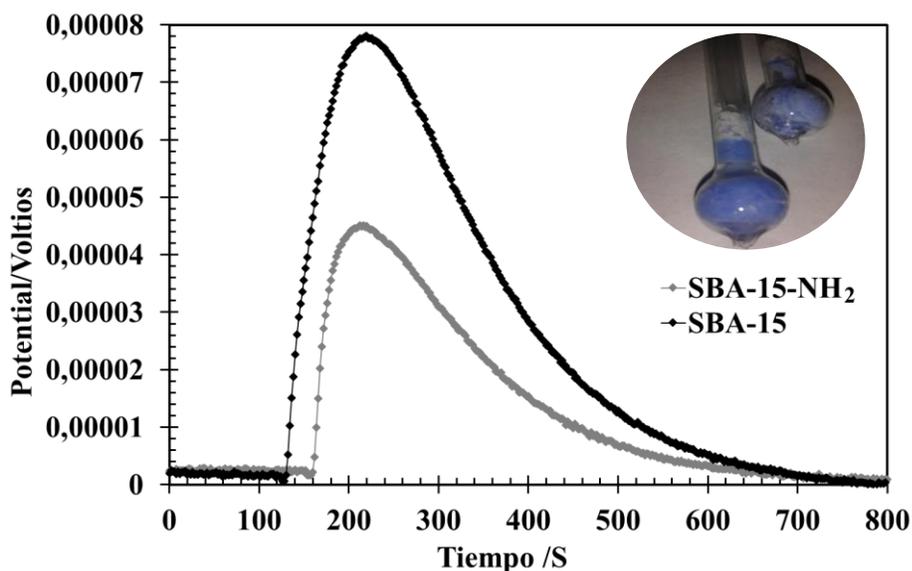


Figura 6.3. Potenciogramas obtenidos en la inmersión de los sólidos SBA-15 y SBA-15-NH₂ en una solución de 500 mg*g⁻¹L

En las Tablas 6.4 a 6.6 se resumen los resultados obtenidos de las calorimetrías de inmersión en soluciones de cadmio, cobalto y níquel, las concentraciones corresponde a los puntos de las isotermas de adsorción, al igual que para los datos de las entalpías de inmersión en los solventes los datos reportados corresponden a los promedios de cinco determinaciones.

Tabla 6.4. Entalpías de inmersión (J.g⁻¹) en soluciones de Cadmio con concentraciones entre 100 a 500 mg/L

Muestra	Cd 100 mg.L ⁻¹	Cd 200 mg.L ⁻¹	Cd 300 mg.L ⁻¹	Cd 400 mg.L ⁻¹	Cd 500 mg.L ⁻¹
GAC	-33,26	-35,89	-32,52	-32,52	-34,42
GAC 900	-30,54	-31,74	-32,02	-32,02	-34,4
GACoxN	-40,01	-43,89	-49,29	-49,29	-52,96
GACoxP	-42,35	-46,78	-46,36	-46,36	-57,73
GACoxCl	-49,35	-50,74	-51,35	-54,62	-54,80
GAC-EDTA	-23,53	-24,18	-25,22	-30,84	-32,02
SBA-15	-67,19	-67,85	-68,01	-68,65	-68,98
SBA-15-NH ₂	-37,73	-38,25	-39,58	-41,58	-45,26
SBA-15-EDTA	-65,89	-69,85	72,89	-75,89	-78,56
OMC	-32,65	-36,78	-37,99	-39,25	-42,58
OMCox	-57,97	-58,63	-59,98	-62,28	-64,77
OMC-NH ₂	-41,89	-42,77	-45,54	-48,25	-52,89

Tabla 6.5. Entalpías de inmersión ($J \cdot g^{-1}$) en soluciones de Cobalto con concentraciones entre 100 a 500 mg/L

Muestra	Co 100 mg.L ⁻¹	Co 200 mg.L ⁻¹	Co 300 mg.L ⁻¹	Co 400 mg.L ⁻¹	Co 500 mg.L ⁻¹
GAC	-42,89	-44,45	-46,01	-47,57	-49,13
GAC 900	-32,13	-33,05	-33,97	-34,89	-35,81
GACoxN	-67,47	-69,70	-70,35	-71,33	-70,36
GACoxP	-45,58	-46,24	-46,90	-47,56	-48,23
GACoxCl	-59,48	-60,95	-62,71	-64,29	-65,41
GAC-EDTA	-21,33	-23,40	-27,19	-31,20	-34,88
SBA-15	-66,20	-65,98	-64,28	-65,89	-63,20
SBA-15-NH ₂	-37,10	-36,25	-38,59	-35,49	-35,10
SBA-15-EDTA	-51,48	-53,36	-52,95	-57,89	-59,86
OMC	-31,23	-32,18	-35,91	-38,25	-39,58
OMCox	-59,71	-61,63	-65,98	-68,28	-71,77
OMC-NH ₂	-48,89	-49,99	-52,63	-59,11	-58,23

Tabla 6.6. Entalpías de inmersión ($J \cdot g^{-1}$) en soluciones de Níquel con concentraciones entre 100 a 500 mg/L

Muestra	Ni 100 mg.L ⁻¹	Ni 200 mg.L ⁻¹	Ni 300 mg.L ⁻¹	Ni 400 mg.L ⁻¹	Ni 500 mg.L ⁻¹
GAC	-41,30	-47,59	-45,06	-48,26	-49,96
GAC 900	-22,45	-26,92	-29,08	-32,25	-37,50
GACoxN	-53,10	-61,70	-63,34	-68,23	-69,17
GACoxP	-41,25	-42,27	-45,08	-44,85	-45,64
GACoxCl	-55,23	-57,02	-58,23	-59,62	-61,7
GAC-EDTA	-28,32	-28,66	-28,48	-28,50	-31,59
SBA-15	-68,92	-70,53	-70,86	-79,56	-74,56
SBA-15-NH ₂	-36,34	-36,45	-37,62	-37,50	-38,60
SBA-15-EDTA	-67,24	-69,33	-73,45	-76,18	-79,56
OMC	-33,44	-38,49	-42,43	-46,85	-48,74
OMCox	-69,88	-69,57	-70,23	-72,94	-73,86
OMC-NH ₂	-46,35	-48,54	-51,32	-57,28	-59,12

** Las desviaciones estándar de las medidas de las calorimetrías en soluciones de electrolitos están entre el rango de 0,12 – 0,56 J/g

De los resultados obtenidos y que se resumen en las tablas anteriores demuestra que: hay una tendencia de aumento en los valores de entalpía mediante el aumento de la concentración inicial de la solución [28,32]. Además valores de entalpías de inmersión de los sólidos oxidados (GACoxN y OMCox) fueron más altos en comparación con los sólidos de partida, se demostró que las entalpías en soluciones de los iones son diferentes, por ejemplo para el sólidos GACoxP se obtuvieron valores de entalpía mayor en soluciones de cadmio, este resultado es evidencia de mecanismos de selectividad y afinidad modificadas en sólidos para manipular sus tratamientos químicos de superficie utilizados.

En la Figura 6.4 se correlaciona la capacidad de adsorción iones níquel determinada por el modelo DRK para todos los sólidos y sus respectivas entalpías de inmersión en solución

de 500 mg/L, en esta figura se puede observar una relación directa entre las capacidades de adsorción y estos dos parámetros energéticos.

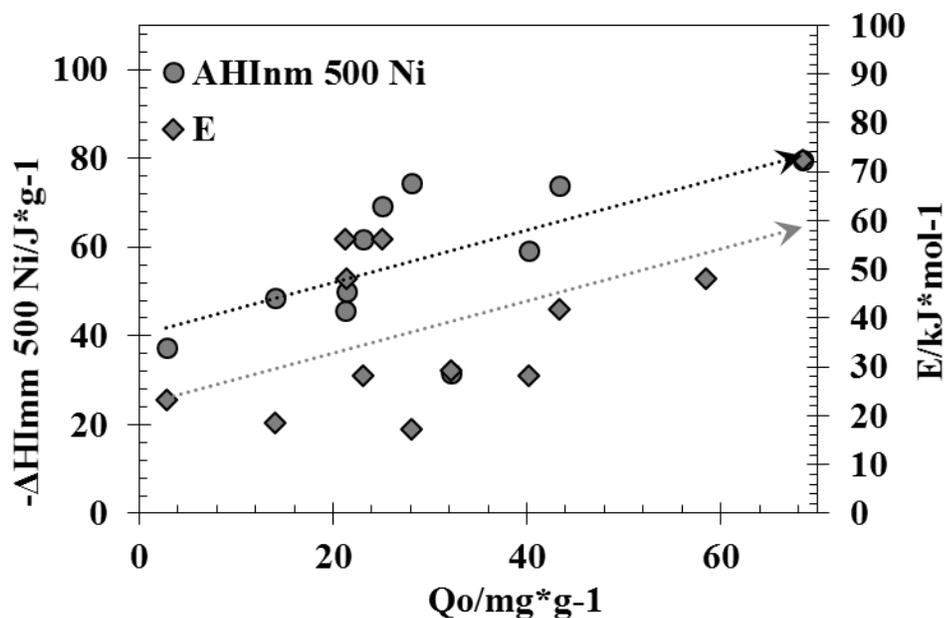


Figura 6.4. Correlación entre la capacidad máxima de adsorción de iones níquel y la entalpía de inmersión en una solución de 500 mg*g⁻¹L y la energía característica.

La entalpía de inmersión en la solución de níquel evidencia que los grupos superficiales producen un aumento en la fuerza de adsorción de los iones mediante el establecimiento de diferentes mecanismos de adsorción, como interacciones donador-aceptor.

Un comportamiento importante de analizar se observa para la entalpía de inmersión de la SBA-15 en soluciones acuosas de Co(II) en donde la entalpía obtenida es de 63.18 J/g en la solución 500 mg L⁻¹, lo que indica que el ion presente en el líquido produce un mayor efecto térmico relacionado con la interacción con los grupos silanol de la superficie, en contraste la inmersión de SBA-15-NH₂ presenta un efecto térmico considerablemente menor (35.90 Jg⁻¹), lo cual se atribuye a la interacción de los grupos amino y la formación de complejos en la superficie del sólido, que se evidencia por una coloración azul que se presenta en el sólido después de poner en contacto la solución y el sólido modificado. Aunque la reacción de grupos amino con los iones metálicos es exotérmica, el proceso para la difusión activa de iones metálicos dentro de los poros adsorbentes es endotérmica y este cambio de entalpía positiva podría ser mayor que el cambio de entalpía negativa

debido a la formación de complejos entre grupos amino e iones metálicos, lo que lleva a una disminución de entalpía global.

Los cambios en la entalpía de interacción se calcularon en términos de la cantidad adsorbida a partir de la información obtenida en las isotermas, y la entalpía de inmersión en las soluciones a una concentración inicial conocida. En las Figuras 6.5 se representa el cambio de la entalpía molar (kJ/mol) en función de la cantidad adsorbida en cada punto de la isoterma en concentraciones entre 100 y 500 mg/L.

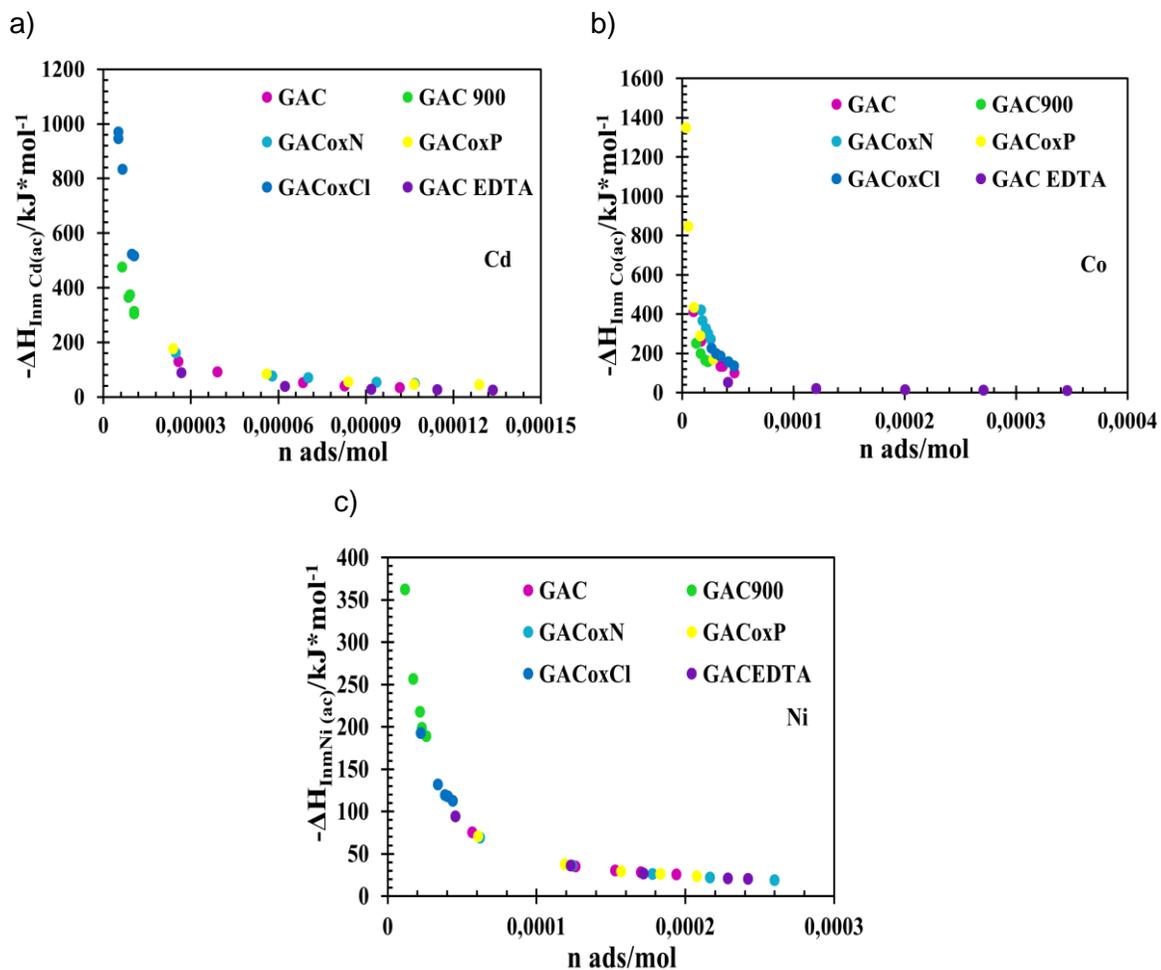


Figura 6.5. Cambio en la entalpía molar en función de la cantidad adsorbida para la serie GAC de a) cadmio, b) cobalto y c) níquel

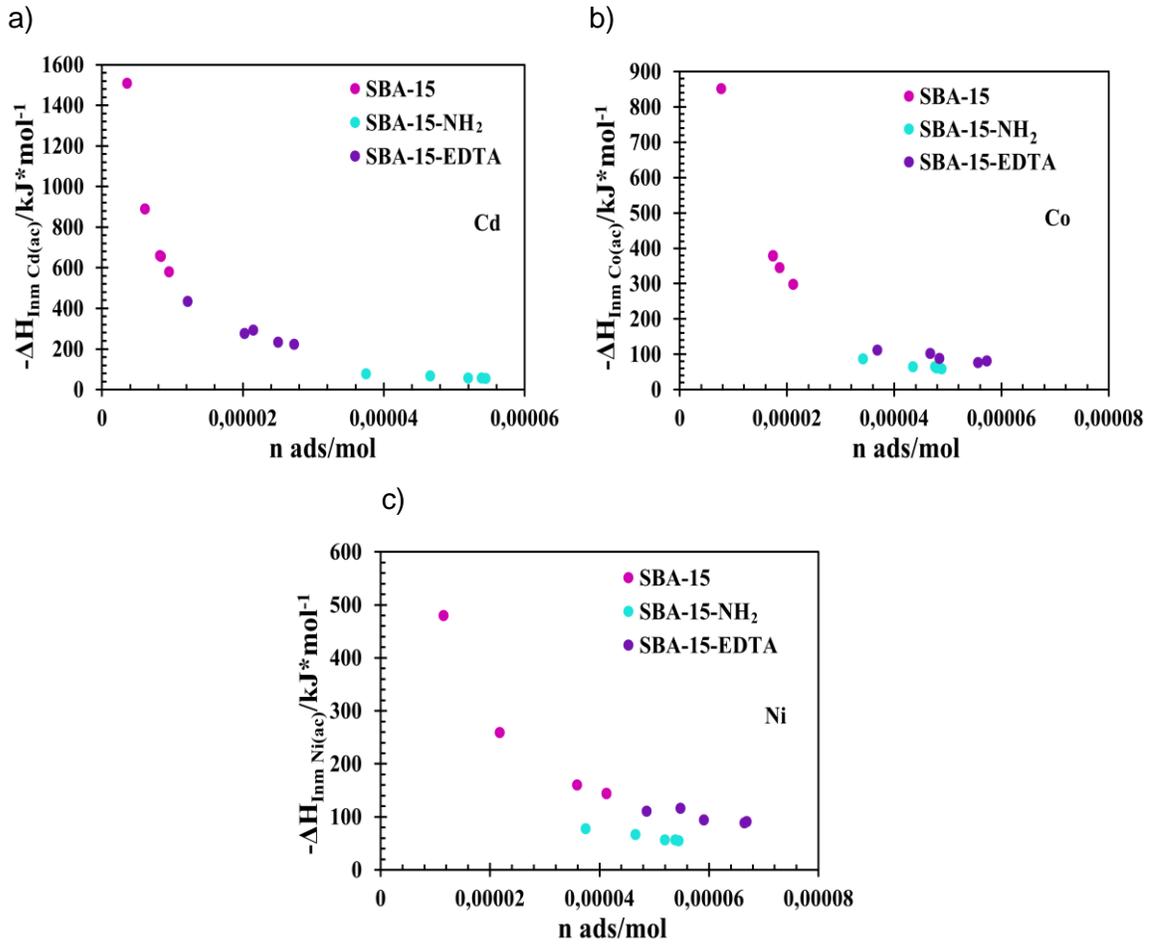
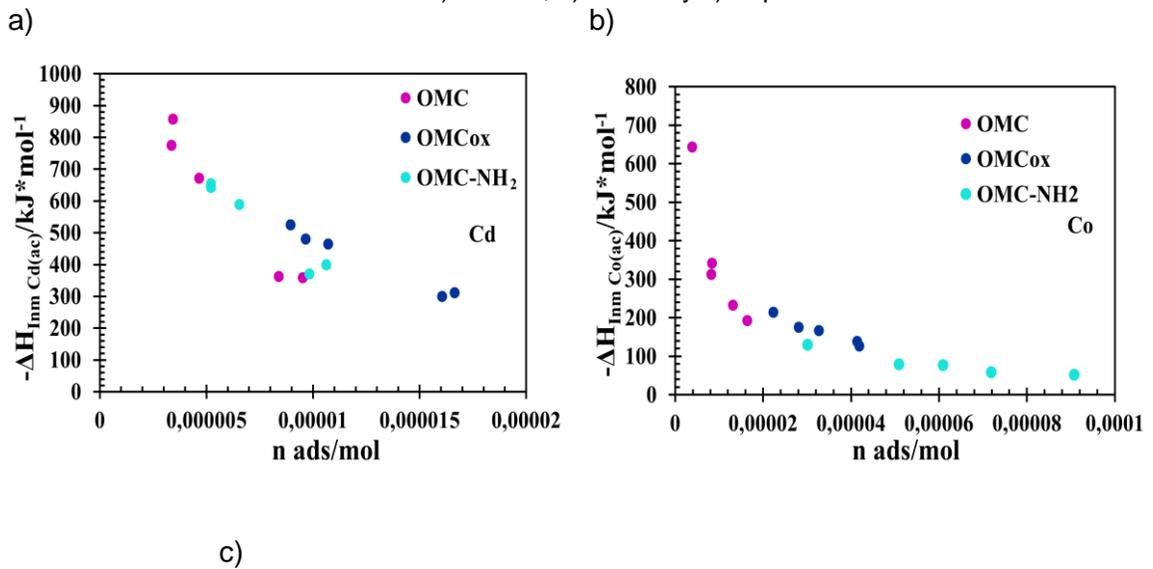


Figura 6.6. Cambio en la entalpía molar en función de la cantidad adsorbida para la serie SBA-15 de a) cadmio, b) cobalto y c) níquel



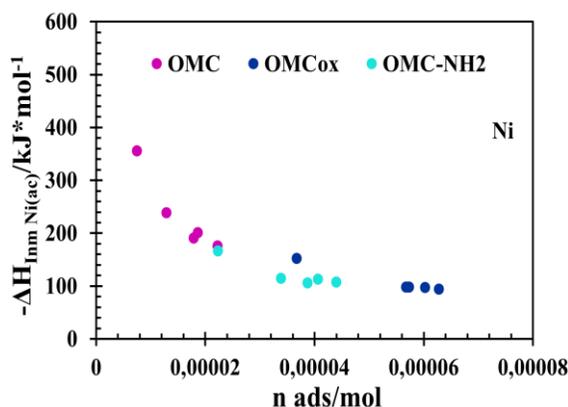


Figura 6.7. Cambio en la entalpía molar en función de la cantidad adsorbida para la serie OMC de a) cadmio, b) cobalto y c) níquel

Para todos los sistemas de adsorción se observa un marcado decrecimiento de los valores de la entalpía molar, relacionada con la heterogeneidad de los sitios de adsorción en la superficie de los diferentes sólidos, posteriormente conforme aumenta la concentración y la remoción los valores de las entalpías caen, debido a que disminuyen los sitios disponibles para la interacción y a las interacciones laterales repulsivas entre las partículas adsorbidas; estas interacciones son endotérmicas, y podrían afectar el calor neto exotérmico de adsorción [40-42].

Al analizar los datos por series, es decir Carbones activados (Figura 6.5), sílices (Figura 6.6) y carbones mesoporosos organizados (Figura 6.7) por separado se observa como los valores en entalpía son mayores para los sólidos de partida, GAC, SBA-15 y OMC y los menores valores se encuentran para los sólidos modificados.

Conclusiones.

- La determinación de parámetros energéticos a partir de la aplicación del modelo de Dubinin-Radushkevich-Kaganer a los datos experimentales de las isotermas de adsorción permitió establecer que la energía característica de los sistemas de estudio (cuyos valores están entre 14,64 y 40,8 kJ mol⁻¹) describen un procesos de adsorción involucran interacciones químicas energéticamente mayores al

intercambio iónico. Para todos los sistemas de adsorción la energía característica fue mayor a 16 kJ, excepto para el sistema GAC-Cd que es de 14,64 kJ/mol. Por lo tanto se considera que el establecimiento de interacciones específicas determina la capacidad de adsorción de los sólidos estudiados, mediante el establecimiento de mecanismos específicos que determinan la selectividad a los iones presentes en solución

- La adsorción de iones sobre la superficie de los sólidos estudiados produce un efecto térmico que pueden ser evaluados por calorimetría de inmersión, esta técnica permitió realizar una medida directa de la cantidad total de calor generado en el proceso. Los cambios en la entalpía de interacción se calcularon en términos de la cantidad adsorbida a partir de la información obtenida en las isotermas, y la entalpía de inmersión en las solución a una concentración inicial conocida, en donde se observa que para todos los sistemas de adsorción se evidencia un marcado decrecimiento de los valores de la entalpía molar, relacionada con la heterogeneidad de los sitios de adsorción en la superficie de los diferentes sólidos.
- Las entalpías de inmersión determinadas para cada serie de sólidos en las soluciones de los metales fueron mayores para los sistemas: GACoxP-Cd, SBA-15-EDTA-Cd, OMCox-Cd, en el caso del níquel GACoxN-Ni, SBA-15-EDTA-Ni, OMCox-Ni; y para el cobalto, GACoxN-Co, SBA-15-Co y OMCox-Co, evidenciando el papel importante de la química superficial en el establecimiento de interacciones energéticamente más fuertes para la afinidad y selectividad de los sólidos por los iones respectivos.
- La calorimetría de inmersión permite obtener parámetros energéticos para describir sistemas de adsorción con sólidos adsorbentes de diferente naturaleza convirtiéndose en una técnica apropiada y complementaria para la caracterización de sólidos adsorbentes.

Bibliografía

1. Treviño-Cordero, H.; Juárez, L.; Mendoza, D.; Hernández, V.; Bonilla, A; Montes-Morán, M. Synthesis and adsorption properties of activated carbons from biomass of *Prunus domestica* and *Jacaranda mimosifolia* for the removal of heavy metals and dyes from water. *Ind Crop Prods.* 2013. **42**:315– 323
2. Ashish, S.; Aniruddha, M.; Prathmesh, S.; Dattatraya, P.; Prakash, R.; Mansing, A.; Sanjay, K. Removal of Bi (III) with Adsorption Technique Using Coconut Shell Activated Carbon. *Chinese J Chem Eng.* 2012. **20**:768-775.
3. AL-Othman, Z.; Ali, R.; Naushad, M. Hexavalent chromium removal from aqueous medium by activated carbon prepared from peanut shell: Adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. *Chem Eng J.* 2012. **184**:238– 247.
4. Wang, Y.; Wang, X.; Wang, X.; Liu, M.; Yang, L.; Wu, Z.; Xia, S.; Zhao, J. Adsorption of Pb(II) in aqueous solutions by bamboo charcoal modified with KMnO₄ via microwave irradiation. *Colloids Surfaces A.* 2010. doi:10.1016/j.colsurfa.2012.08.007
5. Radovic, L.; Moreno-Castilla, C.; Rivera-Utrilla, J. Carbon Materials as Adsorbents in Aqueous Solutions. En *Chemistry and Physics of Carbon. A Serie of Advances.* New York: Ed Marcel Dekker. 2001. pp. 293-297.
6. Faur-Brasquet, C.; Kadirvelu, K.; Le Cloirec, P. Removal of metal ions from aqueous solution by adsorption onto activated carbon cloths: adsorption competition with organic matter. *Carbon.* 2002. **40**: 2387-2392.
7. Spahis, N.; Addoun, A.; Mahmoudi, H.; N. Ghaffour. Purification of water by activated carbon prepared from olive stones. *Desalination.* 2008. **222**:519–527.
8. Dinesh M; Singh K; Vinod K. Wastewater treatment using low cost activated carbons derived from agricultural byproducts. *J. Hazard Mater.* 2008; **152** (3):1045-1053.

9. Natale, F.; Erto, A.; Lancia, A.; Musmarra, D. A descriptive model for metallic ions adsorption from aqueous solutions onto activated carbons. *J. Hazard Mater.* 2009. **169**:360–369.
10. Rivera-Utrilla, J.; Sánchez, M.; Gómez-Serrano, P.; Álvarez, M.; Alvim, J.; Dias, J. Activated carbon modifications to enhance its water treatment applications. An overview. *J. Hazard Mater.* 2011. **187**:1-23.
11. Daud, W.; Houshamnd, A. Textural characteristics, surface chemistry and oxidation of activated carbon. *J Nat Gas Chem* .2010. **19**:267-279.
12. Dias, J.M., Alvim, M.; Almeida, M.; Rivera-Utrilla, J.; Sánchez, M. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review. *J Environ Manage.* 2007. **85**: 833-846.
13. Sato, S.; Yoshihara, K.; Moriyama, K.; Machida, M.; Tatsumoto, H. Influence of activated carbon surface acidity on adsorption of heavy metal ions and aromatics from aqueous solution. *Appl Surf Sci.* 2007. **253**: 8554-8560.
14. Petit, C.; Peterson, G.; Mahle, J.; Bandosz, T. The effect of oxidation on the surface chemistry of sulfur-containing carbons and their arsine adsorption capacity. *Carbon.* 2010. **48**:1779-1785.
15. Mezohegyi, G.; Van der Zee, F.; Font, J.; Fortuny, A.; Fabregat, A. Towards advanced aqueous dye removal process: A short review on the versatile role of activated carbon. *J Environ Manage.* 2012. **102**:148-164.
16. Salame, I.; Bandosz, T. Study of Water Adsorption on Activated Carbons with Different Degrees of Surface Oxidation. *J Colloid Inter Sci.* 1999. **210**:367–374
17. Gao, Z.; Bandosz, T.; Zhao, Z.; Hand, M.; Qiu, J. Investigation of factors affecting adsorption of transition metals on oxidized carbon nanotubes. *J. Hazard Mater.* 2009. **167**:357-365.

18. Moreno-Castilla, C. Adsorption of organic solutes from dilute aqueous solutions, in E.J. Bottani, J.M.D. Tasco'n (Eds.), *Adsorption by Carbons*, Elsevier, 2008, pp. 653–678
19. Franz, M.; Arafat, H.; Pinto, N. Effect of chemical surface heterogeneity on the adsorption mechanism of dissolved aromatics on activated carbon. *Carbon*. 2000. **38**: 807–1819.
20. Moreno-Castilla, C.; Álvarez-Merino, M.A.; Pastrana-Martínez, L.M.; López-Ramón, M.V. Adsorption mechanisms of metal cations from water on an oxidized carbon surface. *J Colloid Inter Sci*. 2010. **345** : 461-466.
21. Jaramillo J.; Modesto P.; Gómez V. Oxidation activated carbón by dry and wet methods. Surface chemistry and textural modifications. *Fuel Process Technol*. 2010. **91**: 1768-1775.
22. Mohamed, F.; Khater, W.; Mostafa, M. Characterization and phenol sorptive properties of carbons activated by sulfuric acid. *Chem. Eng. J*. 2006. **116**: 47-52.
23. Burg P.; Cagniant D.() *Characterization of Carbon Surface Chemistry En: Chemistry and Physics of carbon*. New York: Taylor & Francis Group. 2008. pp 29-172
24. Sun Ch.; Berg J. A review of different techniques for solid surface acid-base characterization. *Adv Collid Interfac*. 2010. **105**: 151-175.
25. Rodríguez Estupinan, P.; Moreno –Pirajan, J.; Giraldo, L. Oxidación de la superficie de carbón activado mediante HNO₃ y H₂O₂: efecto sobre la remoción de níquel (II) en solución acuosa. *Revista Colombiana de Química*. 2012: **40**: 1-18
26. Giraldo, L.; Moreno-Pirajan, J. C. Pb(II) and Cr(VI) adsorption from aqueous solution on activated carbons obtained from sugar cane husk and sawdust. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2008. **81**: 278-284.

27. Silvestre-Albero A., Silvestre-Albero J., Sepúlveda-Escribano A., Rodríguez-Reinoso, F. Ethanol removal using activated carbon: Effect of porous structure and surface chemistry. *Micropor Mesopor Mat.*2009. **120**(1-2): 62-68.
28. Yin, C.;Aroua, M.; Daud, W. Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions. *Sep. Purif. Technol.*2007. **52**:403-415
29. González-González J.; Alexandre-Franco M.; González-García C.; Encinar-Martín J.; Bernalte-García A.; Gómez-Serrano V. Nitrogen adsorption on carbonaceous materials: A comparison between static and dynamic methods. *Powder Technol* .2009.**192**: 339-345.
30. Jaramillo, J.; Álvarez P.; Gómez-Serrano,V. Preparation and ozone-surface modification of activated carbon. Thermal stabilityof oxygen surface groups. *Appli Surf Sci.*2010.**256**:5232–5236.
31. Berenguer,R.; Marco-Lozar,J.;Quijada,C.; Cazorla-Amorós,D.; Morallón,E.A comparison between oxidation of activated carbon by electrochemical and chemical treatments. *Carbon*. 2012. **50**:1123–1134.
32. Lu X, Jiang J, Sun K, Xie X, Hu Y., Surface modification, characterization and adsorptive properties of a coconut activated carbon *Appl. Surf. Sci.* (2012), <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.05.029>
33. Perrard,A.;Retailleu,L.;Berjoan,R.;Joly, J.Liquid phase oxidation kinetics of an ex-cellulose activated carbon cloth by NaClO. *Carbon*. 2012.**50**:2226-2234.
34. Denoyel R; Rouquerol F; Rouquerol J.(2008). Chapter Twelve: Porous texture and surface characterization from liquid-solid interactions: Immersion calorimetry and adsorption from solution. En: *Adsorption by Carbons*. San Diego: Elsevier. pp 273-297

35. Stoeckli, F.; Moreno-Castilla, C.; Carrasco-Marín, F.; Lopez-Ramón, M. V. Distribution of surface oxygen complexes on activated carbons from immersion calorimetry, titration and temperature programmed desorption techniques. *Carbon*. 2001. **39** (14): 2235-2237.
36. Giraldo L., Moreno-Piraján., J.C. Immersion enthalpy variation of surface-modified mineral activated carbon in lead (II) aqueous solution adsorption: the relation between immersion enthalpy and adsorption capacity. *Eclet Quim.*2006. **31**(4): 15-21
37. Petit, C., Peterson, G.W., Mahle, J., Bandosz, T.J. The effect of oxidation on the surface chemistry of sulfur-containing carbons and their arsine adsorption capacity. *Carbon*.2010 **48**: 1779- 1787.
38. Figueiredo, J.L.; Pereira, M.F.R. The role of surface chemistry in catalysis with carbons. *Catal Today*. 2010. **150**: 2-7.
39. Natale F.; Erto A.; Lancia D. () Mercury adsorption on granular activated carbon in aqueous solutions containing nitrates and chlorides *J. Hazard Mater*. 2011. **192** (3):1842-1850.
40. Taraba, B.. Adsorption heats of phenol on activated carbon using adapted method of immersion calorimetry. *Journal Thermal analysis and Calorimetry*.2012. 107:923–926
41. Taraba, B.; Vesela, P. Sorption of Lead(II) Ions on Natural Coals and Activated Carbon: Mechanistic, Kinetic, and Thermodynamic Aspects. *Energy Fuels* DOI: [10.1021/acs.energyfuels.6b00976](https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00976)
42. Cestari,A.; Vieira, E.; Silva, R. Andrade,M. Direct determinations of energetic parameters at chitosan/Cr(VI) interfaces by means of immersion heat-conduction microcalorimetry. *Journal of Colloid and Interface Science* (2010) 352 491–497

Recomendaciones

- Realizar pruebas de funcionalización de los adsorbentes para incluir grupos con fósforo y establecer la influencia sobre la separación de los iones de níquel y cobalto.
- Emplear otras técnicas de caracterización de la química superficial de los carbones, para establecer el tipo y la estabilidad de los grupos generados con las funcionalizaciones hechas.
- Realizar un mayor número de ensayos de regeneración de los sólidos adsorbentes con otras soluciones de lavado y evaluar el porcentaje de recuperación del sólido.

A. Anexo: Producción Científica

Artículos Científicos

1. Rodríguez-Estupiñán, P., Giraldo, L., Moreno Piraján, J.C. "A comparison of the energetic interactions in the adsorption of Co (II) from aqueous solution on SBA-15 and chemically modified activated carbons". Adsorption. 21(8), 623 (2015).
2. Rodríguez-Estupiñán, P., Giraldo, L., Moreno Piraján, J.C. "Calorimetric study of aminofunctionalised SBA-15". Journal of Thermal Analysis And Calorimetry. 121(1), 127 (2015).
3. Rodríguez-Estupiñán, P., Sánchez, M., Giraldo, L., Moreno Piraján, J.C. "Ni (II) and Cd (II) Simple and Competitive Adsorption on Activated Carbon Oxidized. Influence of the Oxidant Agents H₂O₂ and NaClO". The Open Materials Science Journal. 9, 10 (2015)
4. Rodríguez-Estupiñán, P., Gómez-Granados, F., Giraldo, L., Moreno Piraján, J.C. "Immersion enthalpies in different liquids of activated carbons modified by surface chemistry" Materials Express, 5(3), 121(2015)
5. Rodríguez-Estupiñán, P., Giraldo, L., Moreno Piraján, J.C. "Relación entre entalpías de inmersión de carbones activados modificados en su química superficial en diferentes líquidos y sus características fisicoquímicas" Afinidad. 570(1), 114 (2015)
6. Rodríguez-Estupiñán, P., Giraldo, L., Moreno Piraján, J.C. "A rigorous procedure for the design of adsorption units for the removal of cadmium and nickel from process wastewaters". Journal Of Cleaner Production. 77, 35 (2014)
7. Rodríguez-Estupiñán, P., Giraldo, L., Moreno Piraján, J.C. "Modificación de la química superficial de carbones activados. Efecto de la oxidación con soluciones de HNO₃ y H₂O₂ sobre la remoción de Cadmio (II) en solución acuosa". Afinidad. 565(71), 49 (2014)

8. Rodríguez-Estupiñán, P., Giraldo, L., Moreno Piraján, J.C. "Modified Surface Chemistry of Activated Carbons; Correlation with immersion enthalpy" .Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry, 114, 245 (2013)
9. Rodríguez-Estupiñán, P., Giraldo, L., Moreno Piraján, J.C. "Energetic changes in the surface of activated carbons and relationship with Ni (II) adsorption from aqueous solution". Applied Surface Science, 286, 351 (2013)

Participación en eventos científicos

1. Rodríguez-Estupiñán, P., Giraldo, L., Moreno Piraján, J.C. "Preparación y modificación de carbones mesoporosos organizados (OMC) para la adsorción de contaminantes metálicos en solución acuosa". Presentación Oral en el III Workshop on Adsorption, Catalysis and Porous Materials. Colombia, Bogotá, 28-31 Agosto de 2016
2. Rodríguez-Estupiñán, P., Giraldo, L., Moreno Piraján, J.C. "Calorimetric study of metallic ion adsorption on activated carbons with different chemical surface". Presentación Oral en el Simposio Iberoamericano de Adsorción. Colombia, Cartagena. 23-28 Abril 2015.
3. Rodríguez-Estupiñán, P., Giraldo, L., Moreno Piraján, J.C. "Calorimetric Study of Amino Functionalised SBA-15". Póster presentado en ESTAC11. The 11th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry. Finlandia, Helsinki. 17-21 Agosto de 2014.
4. Rodríguez-Estupiñán, P., Giraldo, L., Moreno Piraján, J.C. "Immersion Enthalpies in different liquids of activated carbons modified in surface chemistry". Póster presentado en COPS-X. 10th International Symposium on the Characterization of Porous Solids. España, Granada. 15-20 Mayo de 2014.
5. Rodríguez-Estupiñán, P., Giraldo, L., Moreno Piraján, J.C. "Study modified activated carbon with physical and chemical treatment, using analysis semiempirica." Póster presentado en 4th International Colloids Conference. España, Madrid. 11-16 Junio de 2014.
6. Rodríguez-Estupiñán, P., Giraldo, L., Moreno Piraján, J.C. "Retención de iones metálicos Ni (II) y Cd (II) por sólidos porosos obtenidos a partir de residuos

industriales” Póster presentado en Simposio sobre Adsorción, adsorbentes y sus Aplicaciones San Luis, Argentina. 1-6 Febrero de 2013.

7. Rodríguez-Estupiñán, P., Giraldo, L., Moreno Piraján, J.C. “Energetic Parameters Determination in Adsorption and Immersion of Different Adsorbates on Activated Carbon”. Póster presentado en Carbon. Brasil, Rio de Janeiro 19-21 Junio 2013.
8. Rodríguez-Estupiñán, P., Giraldo, L., Moreno Piraján, J.C. “Modified surface chemistry of activated carbons Correlation with immersion enthalpy”. Presentación Oral en II Workshop on Adsorption, Catalysis and Porous Materials. Colombia-Bogotá. 18-21 Mayo de 2013.
9. Rodríguez-Estupiñán, P., Giraldo, L., Moreno Piraján, J.C. “Calorimetric study of metallic ion adsorption on activated carbons with different chemical surface”. Póster presentado en Fundamental of Adsorption. Estados Unidos, Maryland-Baltimore. 23-28 Mayo de 2013.

Pasantías

1. Pasantía de entrenamiento científico y Tecnológico procesos de adsorción dinámicos. Universita degli studi Napoli. Napoles Italia
2. Pasantía de entrenamiento científico y Tecnológico caracterización fisicoquímica de materiales adsorbentes. Nueva York- Estados U